

제주도 고산지역 대기 미세먼지의 산성화 및 중화 특성: 2008년 측정 결과

Acidification and Neutralization Characteristics of Atmospheric Fine Particles at Gosan Site of Jeju Island in 2008

이동은 · 김원형 · 조은경 · 한종현 · 강창희* · 김기현¹⁾

제주대학교 화학과, ¹⁾세종대학교 환경에너지융합학과

(2011년 7월 22일 접수, 2011년 8월 5일 수정, 2011년 8월 9일 채택)

Dong-Eun Lee, Won-Hyung Kim, Eun-Kyung Jo, Jong-Heon Han,
Chang-Hee Kang* and Ki-Hyun Kim¹⁾

Department of Chemistry, Jeju National University, Jeju, Korea

¹⁾*Department of Environment and Energy, Sejong University, Seoul, Korea*

(Received 22 July 2011, revised 5 August 2011, accepted 9 August 2011)

Abstract

The collection of PM₁₀ and PM_{2.5} samples was made at Gosan site of Jeju Island. Their ionic compositions of both inorganic and organic phases were then analyzed to examine their acidification and neutralization characteristics in atmospheric aerosols. The mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} at Gosan site were 37.6±20.1 and 22.9±14.3 µg/m³, respectively, showing the content ratio of PM_{2.5} to PM₁₀ as 61.0%. In the evaluation of ionic balance, the correlation coefficients (r) between the sums of cationic and anionic equivalent concentrations were excellent with 0.982 (PM₁₀) and 0.991 (PM_{2.5}). The concentration ratios of PM_{2.5}/PM₁₀ derived for nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ were 0.94, 0.56, and 1.02, respectively, indicating the relative dominance of fine fractions. The acidifying capacity of inorganic anions (SO₄²⁻ and NO₃⁻) in PM₁₀ and PM_{2.5} were 96.5% and 97.3%, while those of organic anions (HCOO⁻ and CH₃COO⁻) in each fraction were 2.9% and 2.0%, respectively. On the other hand, the neutralizing capacity of PM₁₀ and PM_{2.5} by NH₃ were 72.8% and 82.3%, while their CaCO₃ counter parts were 22.5% and 13.3%, respectively.

Key words : PM₁₀, PM_{2.5}, Formate, Acetate, Gosan site, Acidifying contribution, Neutralizing contribution

1. 서 론

우리나라에서는 1995년부터 PM₁₀ 환경기준을 설

정하여 관리하고 있다. 그러나 PM₁₀ 미세먼지 농도는 수도권을 중심으로 도쿄, 런던, 뉴욕, 파리의 2~3배 이상의 수준을 나타내고 있고, EU 기준인 40 µg/m³을 훨씬 상회하고 있다. 2007년부터는 PM₁₀ 대기환경기준을 50 µg/m³로 더욱 강화시켜 이러한 대기질 개선에 노력을 기울이고 있지만 아직은 그 효과가

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)64-754-3545, E-mail : changhee@jejunu.ac.kr

미미한 상태이다. $PM_{2.5}$ 미세먼지는 상당 부분이 기체상 전구물질이 이동되는 동안 다양한 물리화학적 반응을 통해 생성되며, 기후변화에 영향을 미치고, 시정 장애 및 호흡기 질환을 일으키는 주요 물질이다(Kim *et al.*, 2006; He *et al.*, 2004). 특히 산업시설 등에서 배출된 NH_3 , SO_2 , NO_x , VOCs 등의 산화에 의해 생성된 인위적 오염원의 영향을 받기 때문에 조대입자에 비해 더 복잡한 화학조성을 나타낸다. 또 $PM_{2.5}$ 의 대기 중 체류시간은 약 7일로 PM_{10} 에 비해 2~3배 길기 때문에 조대입자에 비해 장거리 이동 영향도 비교적 크게 나타난다(Hwang *et al.*, 2008; McMurphy *et al.*, 2004). 이처럼 대기 중의 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 미세입자는 물리화학적 특성 및 발생기원이 다르고, 입자크기에 따라 조성과 기원, 그리고 계절적 특성도 차이를 보이기 때문에 입경별로 성분 및 조성을 비교할 필요가 있다(국립환경과학원, 2006).

대기 중의 유기산은 aliphatic acid, olefinic acid, aromatic acid 등 100종 이상의 다양한 카르복시산 형태로 존재한다. 이 중에서 가장 다량 성분은 포름산과 아세트산이며, 이들 유기산은 대기 중에서 거의 대부분 기체상으로 존재하는 것으로 알려져 있다. Khwaja (1995)는 유기산의 90% 이상이 기체상으로 존재하고, 10% 정도만 입자상에 존재하며, 이 중 80% 정도는 $1.0\mu m$ 미만의 미세입자에 존재한다고 밝히고 있다. 1990년에 Virginia의 산간지역 1,014m 지대에서 측정된 HCOOH와 CH_3COOH 의 혼합비는 대략 5.4와 2.1 ppb 수준을 나타내고 있다. 그리고 발생기원이 식물 등 자연기원일 때는 두 물질이 비교적 일정한 혼합비를 나타내지만 소각 등 인위적 기원의 영향에 의해서 그 비율이 달라지는 경향을 보인다(Seinfeld and Pandis, 1998). 자연 기원의 경우 크게 식물에 의한 직접 방출과 식물·해양 기원에 의해 1차 배출된 올레핀류가 라디칼반응을 거쳐 유기산으로 전환되는 과정을 들 수 있다. 식물에서 발생하는 주요 휘발성 유기화합물은 isoprene, monoterpene 등이며, isoprene은 열대 숲 지역에서 다량으로 발생한다(Likens *et al.*, 1987). Likens 등은 식물 성장기에 유기산 농도가 해양지역보다 높고, 이를 육상 생물의 활동으로 인해 유기산이 발생되기 때문인 것으로 추정하고 있다. 또 Galloway는 Bermuda에서 측정된 유기산 자료를 분석하여 해양 미생물에 의해 방출되는 alpha-olefin류의 광산화반응으로 유기산이 생성

될 수 있다고 제시하였다. 이러한 결과로 해양의 생물학적인 활동이 가장 큰 봄과 여름철에 유기산의 강하가 가장 클 것이라고 추정하고 있다(Galloway *et al.*, 1989; Keene *et al.*, 1988). 또한 해양의 유기산은 해양에서 방출되는 NMHC의 50% 정도가 ethene과 propene이고, 이의 산화반응에 의해서 HCOOH 또는 CH_3COOH 가 생성되는 것으로 보고되고 있다(Chebby and Carlier, 1996).

대기 에어로졸에 포함된 유기산의 형태는 monocarboxylic acid, dicarboxylic acid, aromatic acid 등이다. 이들 화합물들은 관다발식물, 가솔린과 디젤 연소, 음식물 요리, 담배연기, 생체소각 등의 자연적 또는 인위적 요인에 의해 1차적으로 발생되며, 가스상 탄화수소의 산화에 의해 2차적으로 발생되기도 한다. 이러한 유기산은 구름응결핵을 형성하는 과정에서 입자의 표면장력을 감소시키는 역할을 하고, 또 가스, 수용액, 입자상에서 일어나는 화학반응에도 관여하는 것으로 조사되고 있다 따라서 대기 미세입자에서 주요 2차 입자성분과 미량의 유기산 성분의 농도를 측정하는 것은 의미가 있고, 대기 광화학 반응과 장거리 이동 현상을 이해하는 데도 중요한 자료로 활용될 수 있다(Ma *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2007).

본 연구는 국내 배경지역에서 대기 미세먼지의 조성을 분석하고, 그 오염 특성을 조사하기 위한 목적으로 수행되었다. 이를 위해 제주도 고산 지역에서 2008년에 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 미세먼지를 채취하여 주요 수용성 이온과 미량의 유기산 이온 성분들을 분석하였다. 그리고 그 결과로부터 배경지역 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 미세입자의 화학조성을 비교하고, 주요 무기산과 미량 유기산의 산성화 기여율을 조사하였다.

2. 연구방법

2.1 시료 채취 장소

PM_{10} , $PM_{2.5}$ 미세입자 시료는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치한 고산측정소(제주특별자치도 제주시 한경면 고산리 소재 수월봉, $33^{\circ}28'N$, $127^{\circ}17'E$)에서 채취하였다. 연구를 수행한 고산 지역은 국내에서 대표적인 대기 배경농도 지역으로 측정소는 해발 72m의 해안가 언덕에 위치해 있고, 제주도 고층레이다기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300m 떨어져 있다.

2.2 PM₁₀ 시료 채취

PM₁₀ 미세먼지 시료는 PM₁₀ Sequential Air Sampler (APM Engineering, model PMS-102, Korea)와 테프론 필터 (Pall Co., Zefluor™, PTFE 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2008년 3월부터 2008년 12월까지 24시간 단위로 총 44개를 채취하였다. 샘플러는 제주도 고산 측정소의 컨테이너 옥상에 설치하여 가동하였고, 시료 채취 시 공기 유속은 질량유량계 (Mass Flow Controller, MFC)가 부착된 자동시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 미세먼지의 질량은 시료채취 전과 후의 필터를 테스케이터에서 항량이 될 때까지 (48~96시간) 건조시켜 두 필터의 무게 차이를 측정하여 산출하였다.

2.3 PM_{2.5} 시료 채취

PM_{2.5} 미세먼지 시료는 제주도 고산측정소에 PM_{2.5} air sampler와 테프론 필터 (Pall Co., Zefluor™, PTFE 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2008년 1월부터 2008년 12월까지 24시간 단위로 총 58개를 채취하였다. PM_{2.5} air sampler는 Cyclone (URG, model URG-2000-30EH, USA), 테프론 필터팩 (Savillex Co., 47 mm), 공기흡입 펌프 (MeDO, model VP0625, 40 L/min)를 조합하여 구성하였고, 공기의 유속은 임제 오리피스 (BGI, DO-10)를 사용하여 초기유속이 16.7 L/min이 되도록 조절하였다. 질량농도는 PM₁₀과 동일한 방법으로 시료채취 전후의 무게 차이로부터 산출하였다.

2.4 대기부유분진 성분의 분석

2.4.1 수용성 이온성분 분석

시료가 채취된 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지 필터는 페트리디쉬에 넣어 밀봉한 후 -20°C 냉동고에 보관하였고, 1~2개월 주기로 분석하였다. PM₁₀ 필터는 분석 직전에 반으로 이등분하여 한 개는 이온성분 분석, 나머지 한 개는 산처리 후 금속원소 분석에 이용하였다. PM_{2.5} 필터는 전체를 수용성 이온성분 분석에 이용하였다. 이온 분석용 PM₁₀, PM_{2.5} 필터는 에탄올 약 0.2 mL를 가하여 초순수 30 mL에 침적시킨 후, 30분간 초음파를 조사하고 재차 진탕기에서 1시간 동안 흔들어 수용성 이온성분을 용출하였다. 이때 용

기는 125 mL 용량의 HDPE병 (Nalgene, USA)을 사용하였고, 용출액은 주사기필터 (Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm, 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 분석용 시료로 이용하였다. 또 소량의 용출액은 클로로포름 한 두 방울을 가한 후 -20°C 냉동고에 보관한 상태에서 유기산을 분석하였다. 용출액의 pH는 시료 일부를 분취하여 온도를 25°C 정도로 조절한 후 측정하였고, pH 미터는 미국 Orion사에서 제조한 pH 4.10과 6.97의 완충용액을 사용하여 보정하였다.

수용성 이온성분은 이온크로마토그래프 (IC)법으로 동시에 분석하였다. IC는 Metrohm사의 Modula IC 2 대와 autosampler를 동시에 연결시킨 시스템으로, 양이온과 음이온을 동시에 분석할 수 있도록 구성하였다. NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 양이온은 Metrohm Modula IC (907 IC pump, 732 IC detector)와 Metrohm Metrosep C-2-150 분리관을 사용하여 1.0 mL/min 유속, 50 μL 주입부피, 4.0 mM HNO₃ 용리액의 조건으로 분석하였다. SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 음이온은 Metrohm Modula IC와 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관을 사용하여 1.0 mL/min 유속, 20 μL 주입부피, 1.8 mM NaHCO₃/1.7 mM Na₂CO₃ 용리액, 0.2% H₂SO₄ 썬프래서 용액의 조건으로 분석하였다. 이때 IC의 기기검출 한계 (IDL)는 최소농도의 표준용액을 7회 반복 분석하여 표준편차를 구하고 표준편차에 Student-t 값 (98% 신뢰수준에서 3.14)을 곱하여 구하였으며, IDL과 변동계수 (CV)는 표 1과 같다 (Ko et al., 2011, 2010).

2.4.2 유기산 분석

극미량의 유기산 이온 (HCOO⁻, CH₃COO⁻)과 F⁻, CH₃SO₃⁻ 이온은 IC (Dionex, model DX-500, USA)법으로 IonPac AG11과 IonPac AS11 분리관을 사용하여 동시에 분석하였다. IC 분리조건은 2.5 mL/min 유

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

Species	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻
IDL (μg/L)	11.9	6.2	14.1	5.3	10.3	8.1
CV (%)	6.1	3.1	5.1	6.5	3.6	2.2
Species	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻
IDL (μg/L)	9.8	4.4	1.4	0.7	0.9	1.7
CV (%)	2.7	2.0	0.9	0.4	0.6	1.1

속, 25 µL 주입부피, 0.25 mM NaOH와 5 mM NaOH 용액, ASRS suppressor 등이며, 전도도검출기를 사용하여 기울기 (gradient) 용리법으로 분석하였다. 기울기 용리는 처음 5분간 0.25 mM NaOH를 2.5 mL/min 유속으로 용리시켜 각 성분들을 분석하고, 이어 4분 동안 5 mM NaOH로 용리시켜 분리관을 세척한 다음, 다시 7분 이상 0.25 mM NaOH를 용리하여 안정화시켰다 (Jaffrezou *et al.*, 1998; Hofmann *et al.*, 1997). 이때 검정곡선은 4가지 성분 모두 10, 50, 100, 200 µg/L 표준용액을 사용하여 작성하였으며, 분석 시의 IDL과 변동계수(CV)는 표 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세입자의 질량농도

연구기간에 측정된 PM₁₀ 미세입자의 질량농도는 37.6±20.1 µg/m³이었고, PM_{2.5} 미세입자는 22.9±14.3 µg/m³로, PM_{2.5}의 질량농도는 PM₁₀의 약 61.0%를 나타내었다. 그리고 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도는 두 값 간의 상관계수(r)가 0.852로 양호한 상관성을 나타내었고 이들은 비슷한 농도변화 추세를 보였다. 기상현상은 총 58회의 시료채취 기간에 전부 17일간 비가 내렸고 이 중 3mm 이상의 비교적 많은 강우량을 보인 시기는 6일이었으며, 박무와 연무 발생일은 총 13일이었다. 기상현상별 PM₁₀, PM_{2.5} 미세입자의 질량농도는 박무와 연무 시에 각각 46.0±31.8, 36.5±20.1

µg/m³이었고, 반면에 비현상일에는 PM₁₀, PM_{2.5} 질량농도가 각각 35.7±15.7, 19.7±9.9 µg/m³로 박무와 연무 시에 질량농도가 상승하는 경향을 보였다. 또한 2008년 3월 21일부터 12월 31일까지 고산지역에서 측정된 본 연구의 PM₁₀ 질량농도를 기상청의 자동측정망 데이터와 비교해 본 결과, 본 연구에서는 평균 37.6±20.1 µg/m³ (n=44)을 나타내었고, 자동측정망 데이터는 33.9±16.5 µg/m³ (n=47)를 나타내어 본 연구에서 다소 더 높은 값을 보였다. 또 두 측정값 간의 상관성을 비교해 본 결과에서는 상관계수(r)는 0.812로 두 결과가 비교적 잘 일치하였고, 본 연구에서 측정된 PM₁₀ 질량농도와 자동측정망 데이터는 서로 비슷한 변화추세를 나타내었다.

3.2 분석 데이터 정도관리

수용성 이온성분 분석 데이터는 이온수지 (ion balance)를 비교함으로써 간접적으로 신뢰도를 평가하고 정도관리(QA/QC)에 이용할 수 있다. 모든 용액은 전기적으로 중성을 띠기 때문에 양이온의 당량농도 합(∑[Cation]_{eq})과 음이온의 당량농도 합(∑[Anion]_{eq}) 간의 상관계수(r)가 1에 가까울수록 분석 데이터가 일관성이 있고 신뢰도가 높다고 볼 수 있다. 양이온과 음이온 당량농도의 합은 다음의 식(1), (2)에 의해 구하였고, 식에서 C_i는 이온 i의 농도(µeq/L), Z_i는 이온 i의 당량수, W_i는 이온 i의 질량이며, m은 양이온의 수, n은 양이온과 음이온의 수이다 (Kang *et al.*, 2006, 2003a, b, 2002).

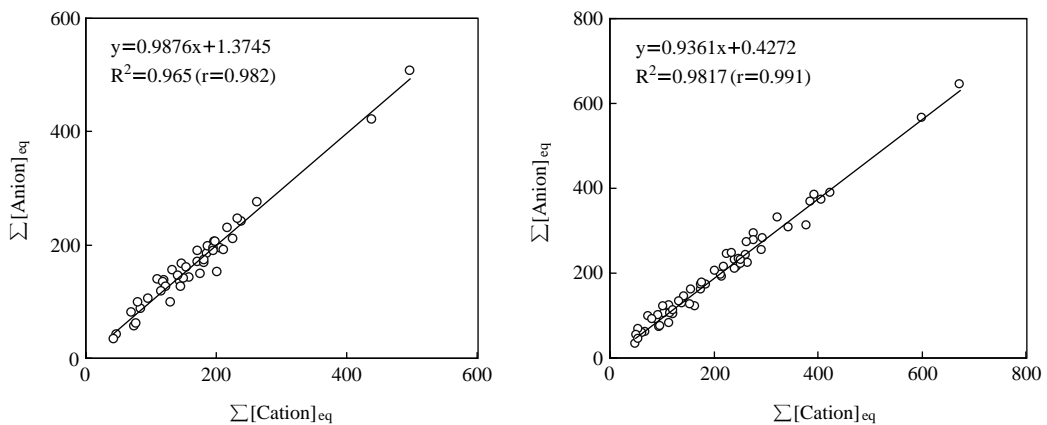


Fig. 1. Correlations between the sums of cationic equivalent concentrations (∑[Cation]_{eq}) and anionic equivalent concentrations (∑[Anion]_{eq}) for the analytical data of PM₁₀ (left) and PM_{2.5} (right) fine particles.

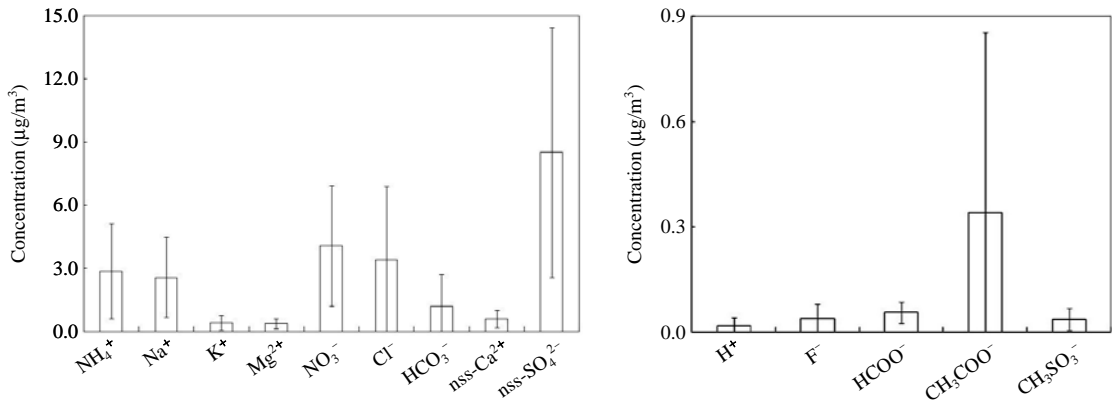


Fig. 2. Comparison of ionic concentrations in PM₁₀ particles.

$$\sum [\text{Cation}]_{\text{eq}} = \sum_{i=1}^m C_i Z_i / W_i \quad (1)$$

$$\sum [\text{Anion}]_{\text{eq}} = \sum_{i=m+1}^n C_i Z_i / W_i \quad (2)$$

PM₁₀과 PM_{2.5} 각 이온성분들의 농도를 당량농도로 바꾸고 식에 의해 구한 양이온과 음이온 당량농도 합 간의 상관관계를 그래프로 도시하여 그림 1에 나타내었다. 그림의 결과와 같이 PM₁₀과 PM_{2.5} 이온성분 분석결과에서 상관계수(r)는 각각 0.982, 0.991로 높은 선형관계를 보이고 있다. 본 연구의 시료들은 대체적으로 매질이 비슷하고 또 주요 수용성 성분들은 대부분 분석하였기 때문에 이러한 이온수지 비교법으로 분석 데이터를 평가하는 데 큰 무리가 없어 보인다. 그리고 분석 결과들이 이처럼 서로 양호한 상관성을 보이는 것으로 보아 분석 데이터는 비교적 양호한 신뢰도를 나타내는 것으로 판단된다.

3.3 PM₁₀, PM_{2.5} 미세입자 조성

3.3.1 PM₁₀ 미세입자의 조성

제주도 고산지역에서 채취한 PM₁₀ 시료의 주요 이온성분 농도를 그림 2에 나타내었다. 결과에서 nss-SO₄²⁻는 비해염 황산(non-sea salt sulfate)의 농도로, [nss-SO₄²⁻] = [SO₄²⁻] - [Na⁺] × 0.251'의 식에 의해 계산하였고, nss-Ca²⁺ 역시 비해염 칼슘의 농도로 식 [nss-Ca²⁺] = [Ca²⁺] - [Na⁺] × 0.04'에 의해 계산한 농도이다 (Ho *et al.*, 2003; Nishikawa and Kanamori, 1991). 그림의 결과와 같이 PM₁₀ 이온성분의 농도는

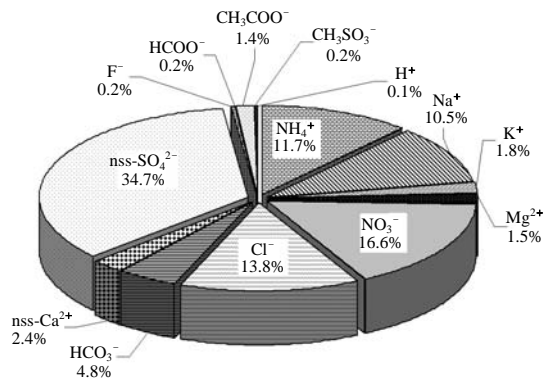


Fig. 3. Composition of ionic components in PM₁₀ particles.

nss-SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > NH₄⁺ > Na⁺ > HCO₃⁻ > nss-Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺ > CH₃COO⁻ > HCOO⁻ > F⁻ > CH₃SO₃⁻ > H⁺ 순으로 높게 나타났다. 수용성 성분들 중에서는 nss-SO₄²⁻가 8.50 µg/m³로 가장 높은 농도를 나타내었고, nss-SO₄²⁻/SO₄²⁻의 비율은 92.9%를 나타내어 해염성분의 기여도는 낮은 것으로 확인되었다. 그리고 NO₃⁻, NH₄⁺ 농도는 각각 4.07, 2.86 µg/m³로 다음으로 비교적 높은 농도를 나타내었다. 반면에 토양기원의 nss-Ca²⁺은 2.86 µg/m³, 해양 기원의 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺은 각각 2.58, 3.39, 0.38 µg/m³의 농도를 나타내었다. 또 미량의 HCOO⁻, CH₃COO⁻ 유기산 이온 농도는 각각 0.06, 0.34 µg/m³를 나타내었고, 해양에서 유래되는 것으로 알려진 CH₃SO₃⁻는 0.04 µg/m³로 아주 낮은 농도를 나타내었다. 또한 PM₁₀ 수용성

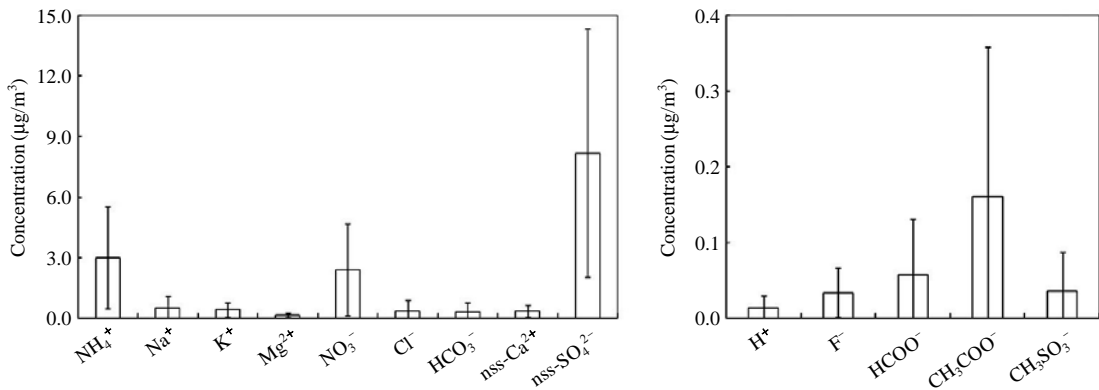


Fig. 4. Comparison of ionic concentrations in PM_{2.5} particles.

성분들의 조성은 그림 3의 결과와 같이 인위적인 기원의 이차오염물질 (nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)이 63.0%로 가장 높은 함량을 나타내었고 다음으로 해염 성분 (Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺)이 25.8%의 조성비를 보였다. 반면에 토양 성분 (nss-Ca²⁺)이 2.4%, 유기산 (HCOO⁻, CH₃COO⁻)은 1.6%의 비율을 보여 이들의 조성비는 2차오염물질과 해염성분들보다는 훨씬 낮은 조성비를 나타내었다.

3. 3. 2 PM_{2.5} 미세입자의 조성

대기 중의 PM_{2.5} 미세입자는 주로 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적인 요인에 의해 발생된 오염물질과 가스상 오염물질이 입자상으로 전환된 2차 입자들로 구성되어 있다. 때문에 황산, 질산, 암모늄, 원소탄소 (EC), 유기탄소 (OC) 등 인위적 기원 성분의 농도가 조대입자에 비해 상대적으로 높은 경향을 보인다 (Lee and Kang, 2001; Lighty *et al.*, 2000). 본 연구에서는 PM_{2.5} 미세 먼지에서 주요 수용성 성분을 분석하여 농도를 상호 비교하였다. 그림 4의 결과와 같이 연구기간의 고산 지역 PM_{2.5} 수용성 이온성분들의 농도는 nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺ > K⁺ > nss-Ca²⁺ > HCO₃⁻ > Cl⁻ > CH₃COO⁻ > Mg²⁺ > HCOO⁻ > CH₃SO₃⁻ > F⁻ > H⁺ 순으로 높게 나타났다. 이 중 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ 성분들의 농도가 각각 7.98, 2.90, 2.28 µg/m³로 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. 그리고 nss-SO₄²⁻/SO₄²⁻의 비율은 98.5%로 PM₁₀의 92.9%에 비해 해염성분의 기여도는 더 낮은 경향을 보였다. 반면에 토양 기원의 nss-Ca²⁺, 해염 성분인 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺ 농도는

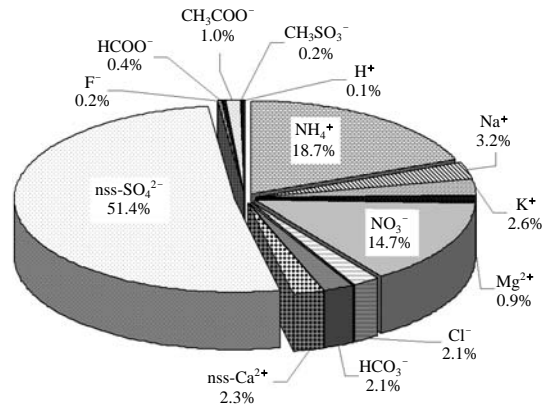


Fig. 5. Composition of ionic components in PM_{2.5} particles.

이차오염물질에 비해 훨씬 낮은 농도를 나타내었다 (Kang *et al.*, 2003c). 그리고 미량의 유기산 HCOO⁻, CH₃COO⁻ 성분은 각각 0.06, 0.16 µg/m³의 농도를 나타내었다. 또한 그림 5와 같이 PM_{2.5}의 이온성분 조성은 이차오염물질 (nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻)이 전체의 84.8%를 차지하였고, 반면에 해염성분 (Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺)은 6.2%, nss-Ca²⁺은 2.3%, 유기산 이온 (HCOO⁻, CH₃COO⁻)은 1.4%를 차지하여 인위적 오염성분에 비해 상대적으로 낮은 조성비를 나타내었다.

3. 3. 3 PM₁₀과 PM_{2.5} 성분 농도 비교

미세입자에서 수용성 이온성분의 분포를 비교하기 위하여 각 성분들에 대해 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비를 구하였고, 그 결과를 표 2에 수록하였다. 표의 결과와 같

Table 2. Concentrations of ionic components and their ratios in PM₁₀ and PM_{2.5} particles.

Species	Concentration (µg/m ³)		PM _{2.5} /PM ₁₀
	PM _{2.5}	PM ₁₀	
H ⁺	0.014	0.018	0.78
NH ₄ ⁺	2.904	2.860	1.02
Na ⁺	0.495	2.579	0.19
K ⁺	0.408	0.429	0.95
nss-Ca ²⁺	0.355	0.598	0.59
Mg ²⁺	0.142	0.376	0.38
nss-SO ₄ ²⁻	7.984	8.503	0.94
NO ₃ ⁻	2.283	4.075	0.56
Cl ⁻	0.328	3.389	0.10
HCO ₃ ⁻	0.334	1.187	0.28
F ⁻	0.033	0.040	0.84
HCOO ⁻	0.055	0.056	0.98
CH ₃ COO ⁻	0.162	0.341	0.48
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.035	0.037	0.94

이 주요 성분들의 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비는 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺, H⁺이 각각 0.94, 1.02, 0.95, 0.78로 높은 비율을 나타내었고, 다음으로는 nss-Ca²⁺, NO₃⁻이 0.59, 0.56의 농도비를 보였다. 이 중 주요 이차 오염물질인 nss-SO₄²⁻과 NO₃⁻은 전구물질인 SO₂와 NO_x의 배출원은 서로 다르기 때문에 두 성분의 농도비로부터 미세먼지에 대한 상대 기여도를 비교할 필요가 있다. 선행 연구를 보면, SO₄²⁻/NO₃⁻의 농도비는 국내 도시지역인 서울, 청주, 광주에서 각각 1.65, 1.51, 1.16 정도로 나타나고 있다 (Park *et al.*, 2004). 또 중국 베이징과 상하이에서는 SO₄²⁻/NO₃⁻의 성분비가 각각 1.38, 1.74인 것으로 보고되었다 (Wang *et al.*, 2006, 2005). 그러나 고산지역에서는 SO₄²⁻/NO₃⁻의 농도비가 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 2.25, 3.55로 이들 도시지역과는 큰 차이를 보이고 있다. 이처럼 고산 지역이 대도시 지역에 비해 SO₄²⁻/NO₃⁻ 농도비가 훨씬 더 높게 나타나는 것은 에너지 사용에 따른 인위적 오염물질 배출이 도시지역에 비해 낮기 때문인 것으로 추정된다. 일반적으로 도시지역에서 SO₄²⁻/NO₃⁻의 성분비가 낮은 것은 특히 자동차 운행에 따른 NO_x의 배출이 높기 때문이다. 그리고 질산염이 황산염에 비해 쉽게 휘발되기 때문에 기온이 높은 여름에 질산염의 농도가 감소하여 SO₄²⁻/NO₃⁻가 증가하는 경향을 보이기도 한다 (Minoura *et al.*, 2006). 그러나 황산염은 주로 석탄 연소, 질산염은 차량 배출의 영향이 큰 점을 감안하면, 고산지역에서 SO₄²⁻

/NO₃⁻ 성분비가 큰 것은 중국의 석탄 연소에 의한 오염물질이 장거리 이동에 의한 영향으로 추정된다.

또 NO₃⁻이 NH₄⁺, SO₄²⁻에 비해 더 작은 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비를 나타내는 것은 가스상 질산 등이 조대 입자에 존재하는 알칼리성 토양성분들과 중화반응을 일으키기 때문으로 추정된다. 중화된 NO₃⁻은 Ca²⁺, Mg²⁺ 등과 염을 생성하기 때문에 이 경우, NO₃⁻은 미세먼지보다 상대적으로 조대입자에 많이 분포하는 경향을 보이게 된다 (Kerminen *et al.*, 1997). 또한 생체소각 등 인위적 발생 기원을 나타내는 K⁺의 경우, PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비가 0.95로 이 성분 역시 다른 인위 기원 성분들과 마찬가지로 대부분 PM_{2.5} 미세먼지에 분포하는 경향을 보였다.

반면에 nss-Ca²⁺은 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비가 0.59로 토양입자들은 인위적 기원 성분들과 달리 상대적으로 조대입자에 많이 분포하는 경향을 보였다. 또 해염기원의 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺ 성분들 역시 각각 0.19, 0.10, 0.38로 낮은 농도비를 나타내었고, 대부분 조대입자에 많이 분포하고 있는 것으로 확인되었다.

또한 극미량의 유기산 이온(HCOO⁻, CH₃COO⁻)과 F⁻, CH₃SO₃⁻의 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비는 0.48~0.98의 범위로 대체적으로 PM_{2.5} 미세먼지에 분포하는 것으로 조사되었다. 보통 유기산은 90% 이상이 기체상으로 존재하고, 10% 미만만이 입자상에 존재하며, 이 중 80% 정도는 1.0µm 미만의 미세먼지에 존재한다고 알려져 있다 (Seinfeld and Pandis, 1998; Khwaja, 1995). 그러나 본 연구에서 CH₃COO⁻ 성분은 이러한 선행 연구결과와 다소 차이를 보이고 있다. 이는 본 연구에서 PM₁₀은 3월말부터 12월까지 44개, PM_{2.5}는 1월부터 12월까지 총 58개의 시료를 채취하여 평균한 값을 비교했기 때문에 차이를 보이는 것으로 추정된다. 또 채취 일자가 서로 다른 봄철 시료(5개)에서 PM₁₀과 PM_{2.5}의 CH₃COO⁻의 농도가 큰 차이를 보이는 기 때문인 것으로 보인다. 이를 채취시기에 따라 비교해 보면, 3월 21일~5월 17일의 시료(17개)에서는 CH₃COO⁻의 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비가 0.36, 6월 4일~12월 31에서는 0.62를 나타내었다. 그리고 CH₃COO⁻ 농도가 평소보다 아주 높은 봄철 일부 시료를 제외하면 대체적으로 미세먼지 영역에서 훨씬 높은 농도 분포를 나타내고 있다. 따라서 더 많은 데이터를 축적하여 데이터의 대표성을 확보하고 PM₁₀과 PM_{2.5} 시료 채취일을 정확히 일치시켜 비교하면 이러한 분

포 경향은 달라질 것으로 판단된다.

3. 4 산성화 및 중화 특성

3. 4. 1 산성화 특성

PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지 성분들 중에서 산성 음이온의 농도와 염기성 양이온의 농도 합을 비교하여 미세먼지의 산성화 특성을 조사하였다. 만일 대기 에어로졸의 산성화가 표 3에 포함된 성분들에 의해서만 일어난다면, 이론적으로 이들 음이온 농도의 합과 수소이온을 포함한 양이온 농도의 합은 일치해야 한다. 그러나 산성화에 기여하는 일부 미량 성분들이 분석 대상에서 제외되었고, 또 분석 데이터 역시 어느 정도 오차를 수반하기 때문에 위의 두 값은 다소 차이를 보일 것으로 예측된다. 본 연구에서는 표 3의 결과와 같이 염기성 양이온의 농도 합과 산성 음이온 농도 합을 조사하였다. 그 결과 두 양은 PM₁₀에서 각각 0.262, 0.265 µeq/m³, PM_{2.5}에서 각각 0.215, 0.209 µeq/m³를 나타내어 매우 잘 일치하였다. 이러한 결과로 보아 고산지역 대기 미세먼지는 대체적으로 이들 분석 성분들에 의해 산성화와 중화 반응이 일어나는 것으로 추정된다.

따라서 본 연구에서 미세먼지의 산성화도는 PM₁₀과 PM_{2.5}의 이온 분석결과를 기초로 염기성 양이온 당량농도와 산성 음이온 당량농도를 상호 비교하여 조사하였다. 일반적으로 대기 중으로 방출된 황산화물과 질소산화물은 산화과정을 거쳐 주로 H₂SO₄, HNO₃의 형태로 대기 에어로졸에 유입된다. 그리고 대기 중의 암모니아나 토양 중의 염기성 물질 (CaCO₃, CaO, Mg(OH)₂ 등)과 반응하여 입자상 황산염 또는 질산염으로 전환되어 미세먼지에 분포한다. 그리고 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 농도를 측정하면 대략적으로 H₂SO₄,

HNO₃에 의한 산성화 기여도를 평가할 수 있다. 이를 위해 대표적 무기산 음이온인 SO₄²⁻과 NO₃⁻을 중심으로 이들의 산성화 기여율을 조사해 보았다. 즉, 분석한 모든 산성 음이온의 당량농도 합에 대한 SO₄²⁻과 NO₃⁻ 당량농도 합의 비율을 비교함으로써 두 성분의 산성화 기여도를 평가하였다. 이러한 방법으로 측정된 무기산 음이온(SO₄²⁻과 NO₃⁻)의 기여율은 PM₁₀과에서 96.5%이었고, PM_{2.5}에서 97.3%를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 대기 미세먼지의 산성화는 거의 대부분 H₂SO₄, HNO₃ 등의 무기산에 의해 일어나고 있음을 확인할 수 있었다(Hong *et al.*, 2011).

또한 유기산의 산성화 기여율을 위와 동일한 방법으로 조사해 보았다. 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(CH₃COOH)인 것으로 알려져 있다. 북미지역의 강수에서 두 유기산의 자유산성도에 대한 기여도 조사 결과를 보면, 산성화 기여율이 16~35% 정도이고 오염원이 없는 청정(remote)지역에서는 그 기여율이 25~98%까지도 증가하는 것으로 보고되고 있다. 유기산의 광화학 생성은 오존과 알켄의 반응에 의해 기체상에서, 그리고 액체상에서 알데히드의 가수분해에 의한 OH 라디칼과의 반응에 의해 구름입자에서 생성된다. 반면에 아세트산의 경우, 과산화아세틸 라디칼과 HO₂ 또는 RO₂ 라디칼의 반응에 의해서도 생성된다. 이들 유기산은 약전해질이기 때문에 부분적으로만 해리되며, 포름산의 경우 pH 3.74에서 약 50%, pH 4 이상에서 대부분 해리되고 pH 3 이하에서는 거의 해리되지 않는다. 또 아세트산 역시 약산 물질로 포름산보다도 더 낮은 산해리상수를 나타내고, pH 4 이하에서 포름산보다 용해도는 크나 pH 4 이상에서는 포름산이 해

Table 3. Equivalent concentrations (µeq/m³) of major cations and counter anions in PM₁₀ and PM_{2.5} particles.

PM ₁₀				PM _{2.5}			
Cation		Anion		Cation		Anion	
H ⁺	0.020	nss-SO ₄ ²⁻	0.186	H ⁺	0.014	nss-SO ₄ ²⁻	0.166
nss-Ca ²⁺	0.031	NO ₃ ⁻	0.070	nss-Ca ²⁺	0.018	NO ₃ ⁻	0.037
NH ₄ ⁺	0.167	F ⁻	0.002	NH ₄ ⁺	0.161	F ⁻	0.002
K ⁺	0.012	HCOO ⁻	0.001	K ⁺	0.010	HCOO ⁻	0.001
Mg ²⁺	0.032	CH ₃ COO ⁻	0.006	Mg ²⁺	0.012	CH ₃ COO ⁻	0.003
		CH ₃ SO ₃ ⁻	0.000 ₄			CH ₃ SO ₃ ⁻	0.000 ₄
Total	0.262	Total	0.265	Total	0.215	Total	0.209

리도와 용해도가 더 큰 성질을 나타낸다. 그리고 일반적으로 발생기원이 식물 등의 천연기원일 때는 이 두 물질이 비교적 일정한 혼합비를 나타내지만 소각 등에 의해서 그 비율이 달라지는 경향을 보인다 (Seinfeld and Pandis, 1998). 본 연구에서 유기산 음이온인 HCOO^- 와 CH_3COO^- 의 당량농도를 기준으로 산성화 기여율을 조사해 본 결과, PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 두 성분들에 의한 산성화도는 각각 2.9%와 2.0%로 무기산에 비해 훨씬 낮은 기여도를 나타내었다.

이러한 결과로 미루어 보아 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자의 산성화는 주로 SO_4^{2-} 과 NO_3^- 의 무기산 음이온들에 의해 좌우되고, 약산인 유기산이 산성화에 미치는 영향은 상대적으로 낮음을 알 수 있었다. 특히 유기산의 경우 무기산에 비해 훨씬 약산이고, 그 양도 아주 적을 뿐만 아니라 토양이나 수계, 식물의 표면에서 미생물의 활동으로 쉽게 생분해되기 때문에 대기 에어로졸에 미치는 산성화 효과는 미미하게 나타나는 것으로 보인다.

3. 4. 2 주요 이온의 중화 특성

대기 중의 산성 물질들은 대부분 NH_3 , CaCO_3 , MgCO_3 등과 같은 염기성 물질에 의해 중화되며, 이 중 NH_3 , CaCO_3 이 주로 중화에 기여하고 있는 것으로 알려져 있다 (Kang et al., 2009). 이들 두 물질에 의한 중화는 다음의 식 (3)과 (4)로부터 중화인자 (neutralization factor, NF)를 구하여 그 정도를 평가할 수 있다 (Galloway et al., 1989).

$$\text{NF}_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]} \quad (3)$$

$$\text{NF}_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{[\text{nss-Ca}^{2+}]}{[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]} \quad (4)$$

식에서 $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{nss-Ca}^{2+}]$ 는 각 성분의 당량농도를 나타낸다. 본 연구에서는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지의 이온성분 분석 결과로부터 위 식에 의해 중화인자를 구하여 주요 염기성 인자들에 의한 중화율을 조사하였다. 본 연구에서 이러한 방법으로 조사한 결과를 보면, NH_3 에 의한 중화율은 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 72.8%, 82.3%로 염기성 성분들 중 가장 큰 기여율을 나타내었다. 반면에 CaCO_3 에 의한 중화율은 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 22.5%, 13.3%, MgCO_3 에 의한 중화율은 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 모두 5% 정도로, 이들 두 성분은 NH_3 보다는 훨씬 낮은 기여율을 나타내었다. 그리고 이러한 결과들로부터 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지에서 산성물질의 중화는 주로 NH_3 , CaCO_3 두 성분에 의해 일어나고 있음을 알 수 있었다.

또한 이온 성분들 중에서 수소이온과 중화작용을 나타내는 이온들의 당량농도의 합 ($[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Mg}^{2+}]$)과 주요 산성음이온 당량농도의 합 ($[\text{NO}_3^-] + [\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{F}^-] + [\text{HCOO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$) 간의 상관관계를 조사하였다. 그림 6에서 보인 결과와 같이 PM_{10} 의 경우 이들 두 값 간의 상관계수 (r)가 0.974이었고, 또 $\text{PM}_{2.5}$ 의 경우 그 상관계수가 0.977이었다. 이처럼 이들 두 양

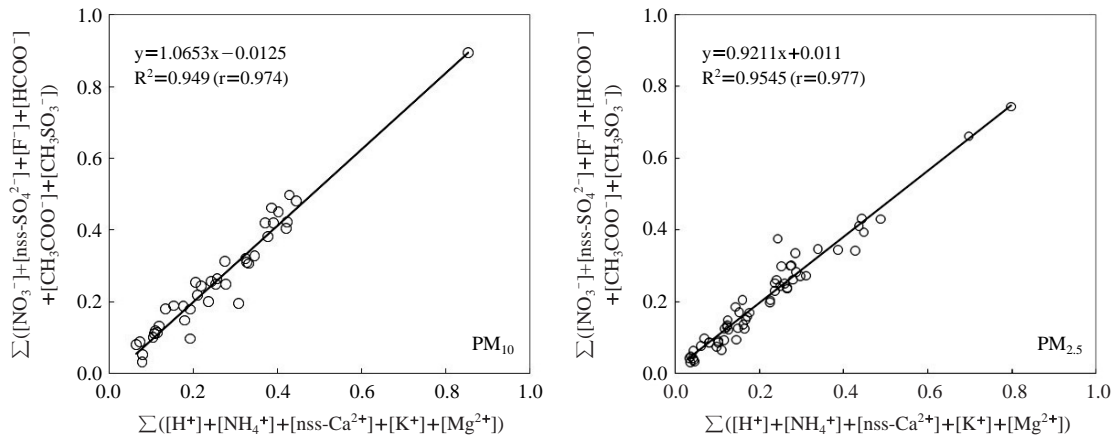


Fig. 6. Correlations between the sums of neutralizing substances and counter anions in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ particles.

간의 상관성이 아주 큰 것으로 보아 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 미세입자에서 산성화는 주로 H_2SO_4 , HNO_3 에 의해 일어나고 있고, 이를 중화시키는 역할은 주로 염기성인 NH_4^+ , $nss-Ca^{2+}$, Mg^{2+} , K^+ 의 전구물질이 관여하고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

국내 배경지역인 제주도 고산에서 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 미세입자를 채취하여 수용성 이온성분을 분석하고, 그 결과로부터 산성화 및 중화 특성을 조사하였다. 결과에서 PM_{10} 질량농도는 $37.6 \pm 20.1 \mu g/m^3$, $PM_{2.5}$ 의 질량농도는 $22.9 \pm 14.3 \mu g/m^3$ 로, $PM_{2.5}$ 의 농도는 PM_{10} 의 약 61.0%를 나타내었고, PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 질량농도 간의 상관계수(r)는 0.85의 상관성을 보였다. 주요 수용성 성분의 이온수치를 비교한 결과, 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합 간의 상관계수가 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 각각 0.982, 0.991로 큰 상관성을 보였고 분석 데이터의 신뢰도는 양호한 것으로 나타났다. $PM_{2.5}/PM_{10}$ 농도비를 조사해 본 결과, $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+ , K^+ , H^+ 성분과 극미량의 F^- , $HCOO^-$, CH_3COO^- , $CH_3SO_3^-$ 은 대부분은 $PM_{2.5}$ 에 분포되고, 이에 비해 $nss-Ca^{2+}$, NO_3^- 은 상대적으로 PM_{10} 에 더 많이 분포되는 경향을 보였다. 반면에 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 의 해염 기원 성분들은 대부분 조대입자에 분포하였다. 또 고산 지역이 대도시 지역에 비해 SO_4^{2-}/NO_3^- 농도비가 훨씬 큰 경향을 보였고, 이는 에너지 사용에 따른 인위적 오염물질 배출이 도시지역에 비해 고산이 훨씬 낮기 때문인 것으로 추정된다. 또한 산성화 기여율을 조사해 본 결과, PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 무기 산성음이온(SO_4^{2-} , NO_3^-)의 기여율은 각각 96.5%, 97.3%, 유기산($HCOO^-$, CH_3COO^-)의 기여율은 각각 2.9%, 2.0% 정도로 나타나 미세먼지의 산성화는 주로 무기산들에 의해 일어나는 것으로 확인되었다. 그리고 중화 기여율을 조사해 본 결과, NH_3 에 의한 중화율은 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 각각 72.8%, 82.3%, $CaCO_3$ 에 의한 중화율은 각각 22.5%, 13.3%로 미세먼지에서 산성물질의 중화는 주로 이들 두 성분에 의해 일어난다고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2008-313-C00934).

참 고 문 헌

- 국립환경과학원 (2006) 대도시 대기질 관리방안 조사 연구: 미세먼지 생성과정 규명과 저감대책 수립.
- Chebbi, A. and P. Carlier (1996) Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review, *Atmospheric Environment*, 30(24), 4233-4249.
- Galloway, J.N. and W.C. Keene (1989) Processes controlling the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , $HCOOH_T$ and CH_3COOH_T in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427-443.
- He, Z., Y.J. Kim, K.O. Ogunjobi, J.E. Kim, and S.Y. Ryu (2004) Carbonaceous aerosol characteristics of $PM_{2.5}$ particles in Northeastern Asia in summer 2002, *Atmospheric Environment*, 38, 1795-1800.
- Ho, K.F., S.C. Lee, C.K. Chan, J.C. Yu, J.C. Chow, and X.H. Yao (2003) Characterization of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Hong-Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31-39.
- Hofmann, U., D. Weller, C. Ammann, E. Jork, and J. Kesselmeier (1997) Trapping of atmospheric organic acids under laboratory and field, *Atmospheric Environment*, 31(9), 1277-1278.
- Hong, S.B., W.H. Kim, H.J. Ko, S.B. Lee, D.E. Lee, and C.H. Kang (2011) Characteristics of formate and acetate concentrations in precipitation at Jeju Island, Korea, *Atmospheric Research*, 101, 427-437.
- Hwang, G., M. Lee, B. Shin, G. Lee, J. Lee, and J. Shim (2008) Mass concentration and ionic composition of $PM_{2.5}$ observed at Jeodo ocean research station, *J. Korean Society for Atmospheric Environment*, 24(5), 501-511.
- Jaffrezo, J.L., N. Calas, and M. Bouchet (1998) Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmospheric Environment*, 32(14-15), 2705-2708.
- Kang, C.H. and W.H. Kim (2002) Studies on pollution characteristics and sources of precipitation in Jeju Island, *J. Korean Society for Atmospheric Environment*, 18(E4), 191-201.

- Kang, C.H., S.B. Hong, W.H. Kim, H.J. Ko, S.B. Lee, and J.M. Song (2006) Study on acidification and neutralization characteristics of precipitation in Jeju City between 1997 and 2005, *J. Korean Society for Atmospheric Environment*, 22(4), 487-498.
- Kang, C.H., W.H. Kim, and W. Lee (2003a) Chemical composition characteristics of precipitation at two sites in Jeju Island, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 24(3), 363-368.
- Kang, C.H., W.H. Kim, C.G. Hu, Y.P. Kim, S.G. Shim, M.S. Hong, and K.H. Kim (2003b) Composition and characteristics of ionic components of aerosols collected at Gosan Site in Jeju Island, Korea, *J. Korean Society for Atmospheric Environment*, 19(E4), 177-186.
- Kang, C.H., W.H. Kim, H.J. Ko, and S.B. Hong (2009) Asian Dust effects on Total Suspended Particulate (TSP) compositions at Gosan in Jeju Island, Korea, *Atmospheric Research*, 94(2), 345-355.
- Kang, C.H., W.H. Kim, J.S. Han, Y. Sunwoo, and K.C. Moon (2003c) Pollution characteristics of PM_{2.5} fine particles collected at Gosan Site in Jeju Island during 1997-2001, *J. Korean Society for Atmospheric Environment*, 19(3), 263-273.
- Keene, W.C. and J.N. Galloway (1988) The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: an overview of current understanding, *Tellus*, 40B, 322-334.
- Kerminen, V.M., T.A. Parkkanen, and R.E. Hillamo (1997) Interactions between inorganic trace gases and supermicrometer particles at a coastal site, *Atmospheric Environment*, 31(17), 2753-2765.
- Khwaja, H. (1995) Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a Semiurban site, *Atmospheric Environment*, 29(1), 127-139.
- Kim, Y.J., K.W. Kim, B.K. Lee, and J.S. Han (2006) Fine particulate matter characteristics and its impact on visibility impairment at two urban sites in Korea: Seoul and Incheon, *Atmospheric Environment*, 40, S593-S605.
- Ko, H.J., C.H. Kang, W.H. Kim, S.B. Lee, and H.S. Kang (2010) Long-term variation of ionic constituent concentrations in TSP at Jeju Island, *J. KOSAE*, 26(4), 420-431.
- Ko, H.J., W.H. Kim, M.Y. Lee, J.M. Song, C.H. Kang, and Y.P. Kim (2011) Variation of TSP compositions in accordance with the pathways of inflowing air mass at Jeju Island, *J. Korean Society for Atmospheric Environment*, 27(3), 347-357.
- Likens, G.E., W.C. Keene, J.M. Miller, and J.N. Galloway (1987) Chemistry of precipitation from a remote, Terrestrial Site in Australia, *J. Geophys. Res.*, 92(D11), 13,229-13,314.
- Lee, H.S. and B.W. Kang (2001) Chemical characteristics of principal PM_{2.5} species in Chongju, south Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 739-746.
- Lighty, J.S., J.M. Veranth, and A.F. Sarofim (2000) Combustion aerosol: Factors governing their size and composition and implications to human health, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 50(9), 1565-1618.
- Ma, S., P. Peng, J. Song, X. Bi, J. Zhao, L. He, G. Sheng, and J. Fu (2010) Seasonal and spatial changes of free and bound organic acids in total suspended particles in Guangzhou, China, *Atmospheric Environment*, 44, 5460-5467.
- McMurry, P.H., M.F. Shepherd, and J.S. Vickery (2004) Particulate Matter Science for Policy Makers: a NARSTO Assessment, Chapter 3, Cambridge University Press (<http://www.cgenv.com/Narsto/>).
- Minoura, H., K. Takahashi, J.C. Chow, and J.G. Watson (2006) Multi-year trend in fine and coarse particle mass, carbon, and ions in downtown Tokyo, Japan, *Atmospheric Environment*, 40(14), 2478-2487.
- Nishikawa, M. and S. Kanamori (1991) Chemical composition of Kosa aerosol (Yeollow sand dust) collected in Japan, *Analytical Science*, 7, 1127-1130.
- Park, M.H., Y.P. Kim, C.H. Kang, and S.G. Shim (2004) Aerosol composition change between 1992 and 2002 at Gosan, Korea, *Journal of Geophysical Research*, 109(D19S13), 1-7.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 287-358pp.
- Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen, and A. Zheng (2005) The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment*, 39(21), 3771-3784.
- Wang, Y., G. Zhuang, S. Chen, Z. An, and A. Zheng (2007) Characteristics and sources of formic, acetic and oxalic acids in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Beijing, China, *Atmospheric Research*, 84, 169-181.
- Wang, Y., G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen, and Z. An (2006) The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai, *Atmospheric Environment*, 40(16), 2935-2952.