



Research Paper

Evaluation of the Chemical Characteristics and Predictive Model of Water-Soluble Inorganic Ions for Fine Particulate Matter Generated in Pohang

Gi-Chang Lee[†] · Bo-Eun Kim · Byung-Keun Lee · Ji-Hoon Kim · Sang-Su Park · Gyeong-Ji Hong · Dong-Hyun Ryu · Jeong-Han Song · Tae-Bun Kim

Gyeongsangbuk-do Institute of Health and Environment, Republic of Korea

(Received April 3, 2023; Revised June 18, 2023; Accepted July 5, 2023)

Objectives: This study aims to contribute to establishing the regional effective management of fine particulate matter by evaluating the chemical characteristics and contribution of fine particulate matter, and the accuracy of predictive model of fine particulate matter through the measurement of water-soluble inorganic ions (WSIIs) and electrical conductivity for fine particulate matter generated in Pohang.

Methods: PM₁₀ and PM_{2.5} samples were simultaneously collected using a low volume air sampler from April to November 2022. For sample analysis, cations of Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, NH₄⁺, Na⁺ and anions of Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, and electrical conductivity were measured after pretreatment by ultrasonic extraction.

Results and Discussion: The average concentrations of WSIIs for PM₁₀ and PM_{2.5} in Pohang were 12.1 μg/m³ and 8.5 μg/m³, respectively, accounting for 35.5% and 50.0% of each fine particulate matter. The sum of NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ concentration was found to account for the majority of 71% and 78% of WSIIs in PM₁₀ and PM_{2.5}, respectively. The PM_{2.5}/PM₁₀ ratios for NH₄⁺, K⁺, and SO₄²⁻ were 95%, 89%, and 81%, respectively, mostly present in PM_{2.5}. The average ratio of PM_{2.5}/PM₁₀ for NO₃⁻ was 54%, but it rose sharply to 79% in November when the temperature was low, indicating an increase in contribution to the generation of PM_{2.5} in winter. During the sampling period excluding April and July, the ion balance for cations and anions was relatively good at a 1:1 ratio and showed chemical properties of fine particulate matter close to neutral. A regression model was evaluated for the measured electrical conductivity of WSIIs and the concentration of fine particulate matter. The MAE and RMSE values for PM_{2.5} were 1.8 μg/m³ and 2.4 μg/m³, respectively, which were lower than PM₁₀ (MAE 7.5 μg/m³, RMSE 10.3 μg/m³), indicating high precision and accuracy.

Conclusion: This study confirmed the origin of fine particulate matter generated in Pohang through WSIIs analysis, and suggested that the measured electrical conductivity of WSIIs could be used as a key parameter for measuring the concentration of fine particulate matter.

Keywords: Fine Particulate Matter, Water-Soluble Inorganic Ions, Electrical Conductivity, Regression Model, PM₁₀, PM_{2.5}

The Korean text of this paper can be translated into multiple languages on the website of <http://jksee.or.kr> through Google Translator.

[†] Corresponding author

E-mail: 10k0ch7@korea.kr

Tel: 054-339-8173

© 2023, Korean Society of Environmental Engineers



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

연구논문

포항지역 미세먼지발생에 대한 수용성무기이온의 화학적 특성 및 예측모델 평가

이기창¹ · 김보은 · 이병근 · 김지훈 · 박상수 · 홍경지 · 류동현 · 송정한 · 김태분

경상북도 보건환경연구원

목적: 본 연구는 포항지역에서 발생한 미세먼지 중 수용성무기이온(WSIIs)의 화학적특성 및 기여도, 전기전도도 측정을 통한 미세먼지 예측모델의 정확도 등을 평가하여 지역의 효과적인 미세먼지 관리대책 수립에 기여하고자 한다.

방법: 미세먼지 PM₁₀과 PM_{2.5} 시료는 2022년 4월부터 11월까지 중량포집장치(low volume air sampler)를 사용하여 동시에 채취되었다. 수용성무기이온을 분석하기 위해 초음파 추출방법으로 시료를 전처리 하였으며, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, NH₄⁺, Na⁺의 양이온과 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻의 음이온, 전기전도도 항목을 측정하였다.

결과 및 토의: 본 연구기간 동안 PM₁₀과 PM_{2.5} 중 WSIIs 평균농도는 각각 12.1 µg/m³, 8.5 µg/m³로 35.5%, 50.0%의 비중을 차지하였다. PM₁₀과 PM_{2.5} 시료에서 WSIIs 중 주요 조성성분인 NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ 이온의 합은 각각 71%, 78%를 나타내었다. 또한 입자별 조성에서 NH₄⁺, K⁺, SO₄²⁻에 대한 PM_{2.5}/PM₁₀ 비율은 각각 95%, 89%, 81%로 대부분 PM_{2.5}에 존재하였다. NO₃⁻에 대한 PM_{2.5}/PM₁₀의 평균 비율은 54%였으나, 기온이 낮은 11월에는 79%로 급격히 상승하여 겨울철 PM_{2.5} 발생에 기여도가 높게 나타났다. 시료채취기간(4월과 7월 제외)동안 수용성무기이온성분 중 양이온과 음이온의 이온 밸런스는 1:1 비율을 보여 중성성질의 미세먼지 특성을 나타내었다. 마지막으로 수용성무기이온성분의 전기전도도 측정값과 미세먼지 농도에 대한 회귀모델을 평가한 결과 PM_{2.5}에 대한 MAE와 RMSE 값은 각각 1.8 µg/m³, 2.4 µg/m³로 PM₁₀(MAE 7.5 µg/m³, RMSE 10.3 µg/m³)보다 낮은 수준을 보여 정확도와 정밀도가 높은 것으로 나타났다.

결론: 본 연구는 포항지역의 미세먼지 발생원을 수용성무기이온성분 분석을 통해 확인할 수 있었고, 미세먼지 농도 관측에 수용성무기이온성분의 전기전도도 측정값을 주요 매개변수로 활용할 수 있음을 제안하였다.

주제어: 미세먼지, 수용성무기이온성분, 전기전도도, 회귀모델, PM₁₀, PM_{2.5}

1. 서론

대기환경 중 미세먼지는 수용성이온성분과 탄소성분, 광물 성분과 수분 등의 다양한 화학성분으로 구성되어 있으며,¹⁾ 인체건강성, 가시거리, 생태계 등에 부정적인 영향을 미치기 때문에 전 세계적으로 광범위한 관심을 받고 있다.²⁾ 특히 미세먼지는 호흡기 질환 및 심혈관 질환을 포함한 인체 질병에 잠재적인 영향이 있어 미세먼지의 인간 노출에 대한 우려가 증가하고 있는 실정이다.³⁾ 이처럼 미세먼지의 인체 유해성은 인간의 신체활동을 위축시켜 직간접적인 건강상 문제뿐만 아니라 소비활동 감소에도 이어져 경제부분까지 영향을 주기도 한다.⁴⁾

미세먼지의 발생농도와 조성성분은 지역 배출원, 기상 및

화학적 반응 조건, 장거리 이송 등에 따라 달라진다.⁵⁻⁶⁾ 미세먼지 조성성분 중 수용성무기이온(WSIIs, water-soluble inorganic ions)은 미세먼지 생성에 기여도가 높은 물질이며 2차 생성물질인 SNA(sulfate(SO₄²⁻), nitrate(NO₃⁻), ammonium(NH₄⁺)) 성분이 대부분을 차지한다.⁷⁾ 수용성무기이온성분 분석은 미세먼지의 화학적 특성 및 변환과정, 대기질 산성도/알칼리도 해석, 미세먼지 생성에 미치는 기상조건 및 잠재적 오염원 추적, 인체 건강영향 등을 파악하는데 유용하다.⁷⁾ 일부 연구자는 고농도 미세먼지가 발생하였을 때 수용성무기이온성분의 대표물질인 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 항목을 각각 NO₃⁻/SO₄²⁻, NH₄⁺/NO₃⁻의 질량비율로 나타내어 이동형 또는 고정형 배출원인지, 도심 또는 교외 지역 배출원인지의 여부를 통해 잠재적 발생오염원을 평가하였다.^{2,7)} Mukherjee 등⁸⁾은 북극해에서 포집한 에어로졸의

수용성무기이온성분을 조사하여 구름 응결핵 형성의 자연기원을 설명하는데 유용한 정보를 제시하였다. 인도 Mumbai 해안 지역에서 포집한 대기 에어로졸에 대한 수용성무기이온성분의 기하평균농도를 분석한 연구결과는 입자크기가 클수록 검출농도가 감소하여 입자크기에 따른 미세먼지 화학적 조성차이를 나타내었다.⁹⁾ 국내의 경우 서해안 태안과 동해안 강릉 지역을 대상으로 봄철 동안 PM_{2.5} 중 수용성무기이온성분을 분석한 결과 태안지역에서 SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ 농도가 강릉보다 2배 높아 중국으로부터 국외유입에 따른 조성성분 차이가 있는 것으로 나타났다.¹⁰⁾ 동해안의 대표적 공업도시인 울산지역에서 조사한 PM₁₀과 PM_{2.5} 중 주요 수용성무기이온성분은 각각 Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻과 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 성분을 보여¹¹⁾ 조사지역과 입자크기에 따른 우세종이 다른 특성을 나타내었다. 또한 보건학적으로 NO₃⁻ 및 SO₄²⁻ 성분은 폐포 영역으로 빠르게 침투하여 콜레스테롤 생합성 대사를 활성화하고 종양형성과 관련된 유전자의 발현을 유도하는 잠재적 독성이 있는 것으로 보고되었다.³⁾

포항시는 경상북도 동해안에 위치하며 국내 최대 규모의 철강 산업을 기반으로 하는 약 50만 명 인구를 지닌 도시이다. 철강산업지역 면적은 10.345 km² 이며 업종별로는 금속분야가 약 52%로 가장 많고, 전기전자, 운송장비, 비금속, 화학 등의 업종은 2% 미만으로 나타났다. 철강산업 특성상 철광석과 석탄 등 화석연료 사용과 주변지역에서 환경오염물질의 지속적 발생은 대기환경과 지역주민들의 공중보건상에 악영향을 줄 수 있다.¹²⁾ 2020년 대기오염물질 배출량 통계자료(CAPSS 자료, 환경부)에 의하면 포항시의 PM₁₀ 연간 배출량은 3,255톤으로 배출원별 비율은 생산공정(51.5%)>비산먼지(25.0%)>비도로이동오염원(9.1%)>제조업연소(8.3%)>생물성연소(4.4%)>도로이동오염원(1.2%)>기타(1%이하 배출원) 순으로 나타났다. PM_{2.5} 연간 배출량은 2,026톤으로 생산공정(64.0%)>비도로이동오염원(13.9%)>제조업연소(7.1%)>비산먼지(6.7%)>생물성연소(5.8%)>도로이동오염원(1.8%)>기타(1%이하 배출원) 순이었다. 그리고 2차 미세먼지의 주요 전구물질인 SO_x의 연간 배출량은 10,713톤으로 생산공정에서 90%로 대다수를 차지하였고, NO_x의 연간 배출량은 28,675톤으로 생산공정(51%)>제조업연소(25%)>비도로이동오염원(10%)>도로이동오염원(10%) 등, NH₃의 연간 배출량은 2,137톤으로 농업(63%)>생산공정(23%) 등의 순으로 나타났다. 현재 포항시는 산업특성 및 인구수 등을 고려하여 도시대기측정망 10개소, 도로변대기측정망 1개소, 대기중금속측정망 4개소 등 경북 지자체 중 가장 많은 대기환경측정망을 운영하며 대기오염도를 선제적으로 모니터링하고 있다. 또한 포항지역의 미세먼지 발생현황 및 저감을 위한 선행 연구사례도 여러 차례 있었다. 2003~2007년 동안 장흥, 죽도, 대도, 대송 지역의 도시대기측정소에서 측정된 계절별 PM₁₀의 평균농도는 봄>여름>겨울>가을 순으로 높았고,¹³⁾ 2012년도에 포항 동일

산업과 철강공단관리사무소 지점에서 채취한 PM₁₀ 중 수용성무기이온성분의 비율은 각각 SO₄²⁻>Cl⁻>NO₃⁻>F⁻>NH₄⁺, SO₄²⁻>Cl⁻>NO₃⁻>NH₄⁺ >F⁻ 순으로 존재하였다.¹⁴⁾ Choi and Back¹²⁾은 2001~2012년 기간의 미세먼지 및 기상 관측자료를 이용하여 연무, 안개, 강우, 황사 등 발생 시 미세먼지 발생농도 특성을 통계적으로 분석하여 보고하였다. Back 등¹⁵⁾은 포항지역 공업지구 및 주거지구를 대상으로 2003년도에 발생한 PM_{2.5}의 물리화학적성분 분석자료와 통계분석기법을 적용하여 PM_{2.5}의 농도 변동에 미치는 주요 영향인자와 발생원을 평가하였다. 특히 PM_{2.5}는 PM₁₀ 보다 인체 유해성이 높은 대기오염물질로 2015년에 대기환경기준이 시행된 이후 사회적 관심도가 지속적으로 증가하고 있고, PM_{2.5}의 배출 및 생성 특성, 이동 및 제거 특성을 평가하기 위해서는 PM_{2.5} 조성성분에 대한 화학적 분석이 필요하다.¹⁶⁾ 포항은 대규모의 산업기반으로 인해 미세먼지 및 2차 미세먼지 전구물질의 배출량이 경북에서도 높은 지역에 속하고 미세먼지 발생농도와 화학적 특성은 대기저감정책 및 배출원의 변화 등에 따라 달라질 수 있으므로, 향후 포항지역의 효과적인 대기질 관리를 위해서는 PM₁₀과 PM_{2.5} 조성성분에 대해 과학적 기초자료를 지속적으로 확보하며 미세먼지 발생원을 평가할 필요가 있다. 따라서 본 연구는 2022년 4월부터 11월까지 포항지역 환경대기 중 PM₁₀과 PM_{2.5} 시료를 채취하여 계절별 미세먼지 발생농도와 화학적 조성성분인 수용성무기이온농도 특성, 미세먼지 입경에 따른 수용성 무기이온성분 분포 및 고농도 미세먼지 발생 등을 분석하여 포항지역의 미세먼지 발생원을 이해하고자 하였다. 또한 미세먼지의 수용성무기이온성분을 전기전도도로 측정하여 신뢰도 있는 미세먼지 측정인자로 적용가능한지 검토하기 위해 회귀모델성능을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취

본 연구를 위한 PM_{2.5}와 PM₁₀의 시료채취는 포항철강산업단지 내 도시대기측정망이 설치된 3공단 측정소(경도 129 22 36.65, 위도 35 57 46.95)에서 수행하였다(Fig. 1). 시료는 2022년 4월부터 2022년 11월까지 매일 14일간 16.7 L/min 유속으로 24시간 동안 PM_{2.5}와 PM₁₀을 동일한 시간에 자동연속으로 채취하였다(9월 중 PM₁₀ 시료채취는 중량포집기의 장비오류로 인해 수행하지 못함). PM_{2.5}와 PM₁₀에 대한 시료채취는 각각 E-SEQ-FRM(Metone Ins.), SEQ 47/50(SVEN LECKEL)의 중량포집기에 직경 47 mm PTFE (PT48AN-KR, MTL)재질의 필터를 사용하여 수행하였다.

2.2. 시료분석

미세먼지 중량농도는 시료채취 전후 필터 무게를 온도 20°C, 습도 35%로 설정된 로봇칭량시스템(ChamBAL-500,

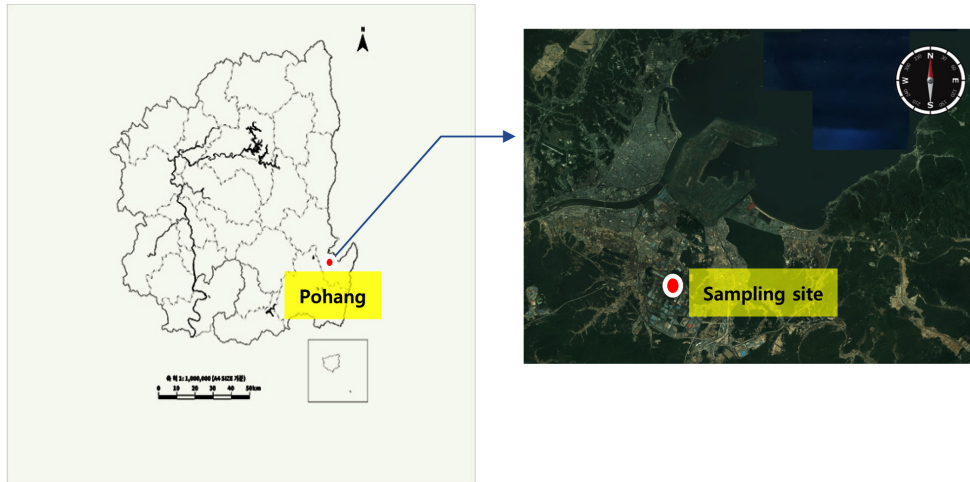


Fig. 1. Sampling site of PM_{2.5} and PM₁₀ in Pohang.

Table 1. Analytical conditions of ion chromatography.

	Cations	Anions
Instrument	ICS-5000(Dionex)	ICS-5000(Dionex)
Column	Ionpac CS12A	Ionpac AS19
Detector	Conductivity detector	Conductivity detector
Suppressor	CDRS 600	ADRS 600
Eluent	15 mM MSA	20 mM KOH
Flow rate	1 mL/min	1 mL/min
Injection vol.	100 µl	25 µl

C2K Creative)에서 24시간 이상 항량 시킨 후 자동 측정하였다. 중량농도를 측정한 시료필터는 밀봉 후 수용성무기이온성분을 추출하기 전까지 냉동보관 하였으며, 시료전처리는 다음과 같이 수행하였다. 먼저 50 mL 튜브에 시료필터를 넣어 초순수(18.2 MΩ·cm, Milli-Q Water) 20 mL를 정확히 첨가한 후 20°C에서 1시간 동안 초음파(JAC-4020, KODO)로 수용성무기이온성분을 추출한다. 추출한 시료는 기기분석 전에 나일론 재질의 0.45 µm 멤브레인 필터로 입자를 제거하여 최종 준비한다. 시료는 이온크로마토그래피(ICS-500, Dionex)을 사용하여 Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, NH₄⁺, Na⁺의 양이온 성분과 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻의 음이온 성분으로 총 8개 항목을 분석하였으며, 상세한 분석조건을 Table 1에 나타내었다. 각 이온성분의 정량분석을 위한 검량선은 단일 표준품(AccuStandard, 100 µg/ml)을 사용하여 20 mg/L의 혼합 표준원액을 만든 후 단계별로 희석

하여 작성하였다. 분석자료의 신뢰성 확보를 위한 정도보증/정도관리(QA/QC)는 표준물질을 이용하여 방법검출한계(MDL, method detection limit), 정량한계(LOQ, limit of quantification), 정밀도(Precision), 정확도(Accuracy), 직선성 결정계수(R²)를 산출하여 평가하였다. 방법검출한계와 정량한계는 정량한계 부근의 농도를 7회 반복 측정한 결과의 표준편차에 각각 3.14배, 10배한 값으로 계산하였다. 모든 측정항목에서 직선성 결정계수는 0.99 이상의 값을 나타내었고, 정밀도와 정확도도 기준 범위(75~125%) 이내로 충족되어 신뢰성을 확보하였다. 각 이온성분에 대한 QA/QC 자료를 Table 2에 상세히 나타내었다. 공시료 필터(field blank filter) 또한 채취시료와 동일하게 전처리과정을 거쳐 분석하였다. 공시료에서 검출된 항목은 Na⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 성분으로 각 평균농도는 0.068, 0.091, 0.105, 0.061 mg/L 수준이었고, 시료의 최종 분석농도는 공시료 농도를 보정하여 산출하였다. 전기전도도는 최종 준비한 시료를 대상으로 다항목측정기(4010-2W, YSI)를 이용하여 측정하였다.

2.3. 대기오염물질 및 기상 측정자료

가스상대기오염물질, 대기 온도 및 상대습도, 풍향 및 풍속에 대한 측정자료는 시료채취장소와 동일한 지점인 포항 3공단 도시대기측정소에서 수집하여 사용하였다.

Table 2. QA/QC data for analysis of water soluble inorganic ions.

	Cation					Anion		
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
MDL (mg/L)	0.009	0.013	0.01	0.016	0.015	0.025	0.003	0.017
LOQ (mg/L)	0.028	0.042	0.033	0.05	0.047	0.079	0.017	0.055
Precision (%)	2.68	0.74	0.95	0.36	0.53	0.48	3.18	1.58
Accuracy (%)	102.7	98.5	94.5	99.4	99.0	99.6	97.4	91.7
R ²	0.9903	0.9975	0.9991	0.9997	0.9997	0.9999	0.9989	0.9999

2.4. HYSPLIT 모델

미국 해양대기청(NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 개발된 HYSPLIT(Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model)은 특정지점 전후 공기 덩어리의 이동 궤적을 계산하기 위한 모델이다. HYSPLIT을 이용하여 매시간별 (-)72시간의 역궤적 경로를 분석하였다.

2.5. CAMx 모델

CAMx(Comprehensive Air Quality Model with Extensions)는 가스상, 입자상 대기오염물질을 통합하여 평가할 수 있는 오일리리안 화학수송 모델로 기상 모델링 자료, 배출량 모델링 자료, 광분해 모델 자료 등의 입력자료를 사용하여 대기 중 오염물질의 화학반응과 이동 및 확산을 계산한다. CAMx에 포함된 분석 옵션 중 PSAT(Particulate matter Source Appointment Technology)을 이용하면 지역 및 배출원의 미세먼지 농도에 대한 기여도를 산출할 수 있다. CAMx 모델링 영역은 동아시아 영역 27 km 격자, 한반도 영역 9 km 격자, 경상북도 영역 3 km 격자로 구성하였고, 경상북도 영역은 동서 방향 83개, 남북 방향 83개, 수직 방향 15개 격자로 설정하였다. 모델링 입력 배출량 자료는 CAPSS(Clean Air Policy Support System)의 대기오염물질 배출량 자료를 이용하였다. PSAT 기여도 분석을 위한 지역 구분은 1)경상북도 2)대구광역시 3)부산광역시/울산광역시/경상남도 4)충청남도/전라남도 5)수도권 및 강원도 6)국의 지역으로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세먼지에 대한 농도분포 및 CPF 해석

최근 2020~2022년 동안 포항지역 도시대기측정망 10개소에서 수집한 PM₁₀과 PM_{2.5}의 연평균자료를 분석한 결과, 포항지역의 평균 PM₁₀ 농도는 전국(33 μg/m³)과 경북(31 μg/m³)의 평균값 보다 다소 높은 35 μg/m³ 수준을 보였다. 이는 과거 2001~2012년 기간의 평균농도 60 μg/m³와 비교하여¹²⁾ 42% 감소한 수준으로 포항지역의 미세먼지 오염도가 매우 개선된 것으로 나타났다. 그리고 포항지역 PM_{2.5}는 전국 평균농도(18 μg/m³)보다 약간 낮고 경북 평균과 동일한 16 μg/m³ 농도로 나타났으며, PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비율은 46%로서 PM_{2.5,10}의 비율이 다소 높은 입자 크기 특성을 가졌다. 본 연구기간 동안 3공단 측정소에서 조사한 PM_{2.5} 및 PM₁₀에 대한 평균농도는 각각 17±6 μg/m³, 34±10 μg/m³로 최근 3년 동안 포항지역 평균농도와 비슷한 수준이었다. 연구기간 동안 통합대기환경지수(CAI 지수)에 대한 나쁨 등급 횟수는 총 4회가 있었고 모두 PM_{2.5}의 고농도 발생으로 인해 나타난 것이다. PM₁₀에 대한 월평균 농도추이는 봄철(4~5월)에 대략 40 μg/m³를 초과하는 보통 등급을 나타내었으며, 여름철엔 30 μg/m³ 미만의 좋음 수준에서 11월에 다시 농도가 상승하는 추세를 보였다(Fig.

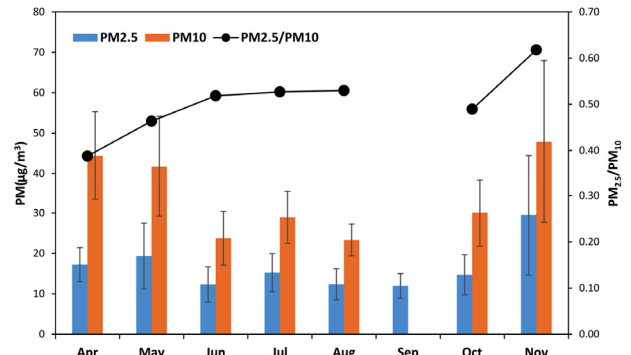


Fig. 2. Monthly variations of PM_{2.5} and PM₁₀ concentration, and PM_{2.5}/PM₁₀ ratio during the sampling period (No sampling of PM₁₀ in September).

2). 봄철과 11월에 대한 PM₁₀의 평균농도는 각각 43 μg/m³, 47 μg/m³로 큰 차이가 없었으나, 변동계수는 각각 27.5%, 42.1%로 뚜렷한 차이를 보였다. PM_{2.5}에 대한 11월의 평균농도와 변동계수는 각각 30 μg/m³, 50%로 봄철보다 약 1.5배 높게 나타났다. 이는 11월에 화석연료 사용 증가¹⁷⁾ 및 기상요인으로 인한 미세먼지 생성증가,¹⁸⁻¹⁹⁾ 국외로부터 고농도 미세먼지 유입이 간헐적으로 발생하여 나타난 것으로 추정된다. PM_{2.5}/PM₁₀ 비율은 미세/조대 입자의 질량 농도 측면에서 상대적 우세를 정량화하여 주로 PM의 주요 원인을 식별하고, PM_{2.5}/PM₁₀ 비율의 장기 추세를 조사하여 점, 선 및 면 배출원의 인위적 활동 진행에 대한 시공간적 변동성을 이해하는데 유용하다.¹⁸⁾ 본 연구에서 PM_{2.5}/PM₁₀ 비율은 난방 등 연소활동이 증가한 11월에 가장 높은 62%를 보였고, 봄철(4~5월)에 42%로 가장 낮게 나타났다, 6~10월 기간에는 약 52%를 보여 계절별 미세먼지에 대한 PM_{2.5}/PM₁₀ 비율이 다른 것을 알 수 있었다(Fig. 2). PM_{2.5}/PM₁₀ 비율이 겨울에 높고 여름에 낮은 수준을 보이는 것은 겨울 시기에 인위적 연소활동이 증가하여 나타난 결과로 사료된다.¹⁸⁻¹⁹⁾

본 연구는 포항 3공단 측정소에서 포집한 시료에 대해 90th percentile 농도 이상의 PM_{2.5} 및 PM₁₀ 자료, 풍향 및 풍속자료를 사용하여 미세먼지의 국지적 오염방향을 파악하기 위해 CPF(conditional probability function) 분석도구를 활용하였다. 전체 연구기간 동안 주풍향은 남서풍이었고(7월 및 9월에 북동풍이 다소 우세), 월 평균풍속은 2.2~3.2 m/s 범위를 보였다. 이는 과거 기상자료인 2003~2007년과 2001~2012년도에 조사한 주풍향 및 평균풍속과 유사한 결과였다.¹²⁻¹³⁾ Fig. 3은 채취시료 PM_{2.5}와 PM₁₀에 대한 CPF 결과를 도시한 것이다. 시료 PM_{2.5}와 PM₁₀에 대한 90th percentile에 해당하는 농도는 각각 28 μg/m³, 57 μg/m³로 나타났다. PM_{2.5}의 경우 풍속 calm~3 m/s 범위의 남서풍이 불 때 28 μg/m³ 이상의 농도발생 빈도가 가장 높았다. PM₁₀은 약 5 m/s 풍속의 남동풍이 불 때 57 μg/m³ 이상의 농도가 가장 많이 발생하였다. PM_{2.5}와 PM₁₀ 모두 90th percentile 농도에 대한 CPF 결과를 도시한 모양은 거

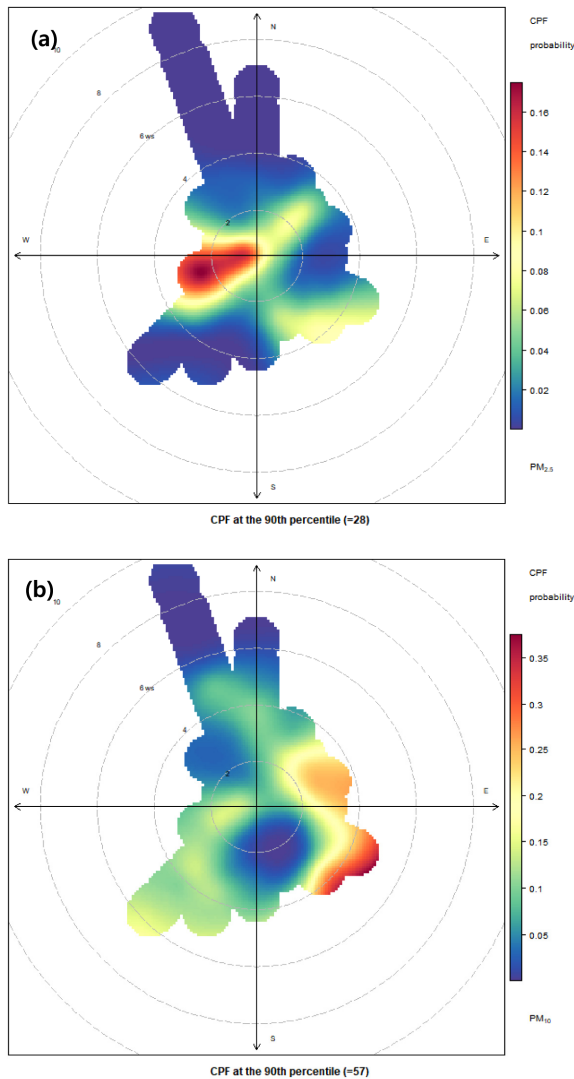


Fig. 3. CPF bivariate polar plots for concentrations of 90th percentile on (a) PM_{2.5} and (b) PM₁₀ at sampling site.

의 흡사하지만, 풍속에 따른 두 입자의 유입 방향은 다른 것으로 조사되었다. 3공단 측정소를 기준으로 남쪽 방향에 위치한 철강공단면적은 3.8 km² 정도 이었으며, 이 중 남동쪽과 남서쪽에 위치한 면적은 각각 62%, 38%를 차지하였다. 또한 3공단 지점의 남동쪽 방향은 포항 오천읍의 주거 및 상업지구가 밀집된 반면 남서쪽 방향은 포항 대송면에 소재한 농경지가 많이 분포하고 있었다. 본 연구는 시료채취장소 주변의 산업공단, 주거 및 상업지구, 농경지와 같은 배출원의 분포특성에 의해 PM_{2.5}와 PM₁₀의 고농도 오염원의 방향이 상이한 것으로 추정되고, 보다 정확한 파악을 위해서는 배출원 정보와 오염원의 위치에 따른 미세먼지 조성성분 조사가 필요할 것으로 사료된다.

3.2. 수용성무기이온성분에 대한 농도분포 및 기여도 평가

3.2.1. 음이온 성분

미세먼지를 조성하는 대표적 음이온 성분인 SO₄²⁻은 바비큐 요리 및 목재 연소 등의 1차 배출원에서 0.1~0.2 μm 미세 입자 크기로 다른 질산염, 염화물, 나트륨, 칼륨 성분과 함께 발생된다.²⁰⁾ 또한 황을 함유한 석탄 및 석유등의 연소과정에서 1차 미세먼지로 황산화물이 배출되기도 하며, 가스상 SO₂, SO₃, H₂SO₃, H₂SO₄ 중 가장 큰 비중을 차지하는 SO₂는 산화과정을 거쳐 SO₄²⁻로 전환되어 2차 미세먼지를 생성하는 것으로 알려져 있다.²¹⁾ 본 연구기간 동안 PM_{2.5}와 PM₁₀에 대한 월평균 SO₄²⁻ 농도는 각각 1.60~5.37(전체평균 3.32) μg/m³, 2.02~6.07(전체평균 4.40) μg/m³ 범위로 서로 농도추세는 유사하였고, 9~10월에 다소 낮은 농도를 제외하면 매일 평균농도 3 μg/m³ 이상의 수준을 나타내었다(**Fig. 4(a)**). 본 연구에서 SO₄²⁻ 농도에 대한 PM_{2.5}/PM₁₀ 비율[(SO₄²⁻)_{2.5}/(SO₄²⁻)₁₀]은 약 81%로 PM_{2.5}에 대부분 포함되어 있으며, 기존 연구보고에도 SO₄²⁻는 입자 크기 1 μm 이하의 미세입자에서 주로 존재하는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ PM_{2.5} 전체시료에서 SO₄²⁻과 양이온성분에 대한 상관성(r)은 NH₄⁺(0.53)>K⁺(0.35)>Na⁺(0.17), PM₁₀ 시료에서 NH₄⁺(0.46)>Ca²⁺(0.45)>K⁺(0.36) 순으로 높게 나타났다(p<0.01). 4~6월 동안 PM_{2.5}에서 SO₄²⁻는 모든 양이온과 약한 상관성을 보였다(0.11<r<0.25). 이 중 NH₄⁺ 및 K⁺ 성분과의 상관계수(r)가 0.25로 약한 상관성을 보였고, SO₄²⁻와 NH₄⁺에 대한 상관성은 주로 농경지로부터 발생된 NH₃(g)가 SO₄²⁻와 화학반응으로 생성된 (NH₄)₂SO₄(s)에 의해,²¹⁾ SO₄²⁻와 K⁺에 대한 상관성은 바이오매스 연소에서 발생할 수 있는 K₂SO₄(s)에 의해²²⁾ 나타난 것으로 추정된다. 7~10월 동안 SO₄²⁻는 NH₄⁺와 상관성이 가장 높았고(r=0.71), 다음 순으로 K⁺와 약한 상관관계를 보였다(r=0.30). 11월의 PM_{2.5} 시료에서 SO₄²⁻는 NH₄⁺(r=0.72) 및 K⁺(r=0.80)와, PM₁₀에서 K⁺(r=0.63) 및 Ca²⁺(r=0.77)와 유의한 상관성을 보여(p<0.01), SO₄²⁻의 발생원은 바이오매스 및 화석연료 연소, 토양성분 등 복합적인 요인에 의해 나타난 것으로 추정된다.^{21,23)}

수용성무기이온성분 중 NO₃⁻는 SO₄²⁻와 함께 2차 미세먼지 생성에 기여도가 높은 대표적 성분이다. 본 연구기간 동안 PM_{2.5}와 PM₁₀에 대한 월평균 NO₃⁻ 농도는 각각 0.26~5.86(전체평균 1.35) μg/m³, 0.96~7.43(전체평균 2.47) μg/m³ 범위로 서로 비슷한 농도추세를 나타내었다(**Fig. 4(b)**). 전체시료에 대한 (NO₃⁻)_{2.5}/(NO₃⁻)₁₀ 농도비율은 54% 정도 이었으며, 여름철 동안은 PM_{2.5} 중 NO₃⁻ 성분이 30~40%로 낮게 나타났다. 반면 월평균 대기온도가 20℃ 미만이고 상대습도가 각각 46%, 55%, 56%인 4월, 10월, 11월 시기에 (NO₃⁻)_{2.5}/(NO₃⁻)₁₀ 농도비율은 각각 45%, 57%, 79%로 나타나 여름철 시기보다 비교적 높은 수준이었다. 특히 11월의 PM_{2.5} 시료에서 NO₃⁻ 평균농도는 4~10월 기간의 평균값보다 2~3배 높아 미세먼지 생성에 대한 NO₃⁻ 성분의 기여도가 증가함을 알 수 있었다. 또한 7월 동안 (NO₃⁻)_{2.5}/(NO₃⁻)₁₀ 비율은 50%로 여름철인데도 불구하고 비교적 높은 수준을 보였고 이는 장마 시즌을 맞아

호리거나 비가 내린 기상조건의 영향으로 보인다(평균온도: 25 °C, 평균습도: 80%). 연구기간 동안 3공단 측정소에서 수집한 가스상 NO₂ 평균농도는 0.008±0.001 ppm이고 변동계수가 12.5%로 비교적 일정한 농도추세임에도 불구하고 나타난 미세먼지 성분 중 NO₃⁻의 계절별 변이는 2차 미세먼지의 주요 성분인 NH₄NO₃ (s)가 기상요소인 습도가 높거나 온도가 낮을 때 잘 생성되는 화학적 반응 특성에 따른 것으로 보인다.^{24,25)} PM_{2.5}와 PM₁₀ 전체시료에서 NO₃⁻는 이온성분 중 NH₄⁺와 상관성이 가장 높았다(r=0.54, p<0.01). 다음 순으로 NO₃⁻는 PM_{2.5}에서 Mg²⁺(r=0.25)와, PM₁₀에서 Mg²⁺(r=0.21) 및 Ca²⁺(r=0.32)와

약한 상관성을 나타내었다(p<0.01). 4~6월 동안 NO₃⁻는 PM_{2.5} 시료에서 NH₄⁺ (r=0.53)과 주요 상관성이 나타난 반면 PM₁₀에서는 Ca²⁺(r= 0.75), Mg²⁺(r=0.32), Na⁺(r=0.23)과도 상관성이 나타나 토양 성분으로부터 기원되는 미네랄 성분이 미세먼지 생성에 기여한 것으로 추정된다.²⁾ 7~10월 동안 PM_{2.5}에서 NO₃⁻는 NH₄⁺(r= 0.31)와 상관성이 비교적 낮아 기온이 높은 계절적 영향이 있는 것으로 나타났고, PM₁₀에서 NO₃⁻는 K⁺(r=0.47), Ca²⁺(r= 0.40), Mg²⁺(r=0.19) 성분과 상관성이 나타나 조대입자에 존재 비중이 높을 것으로 보았다. 11월의 PM_{2.5}에서 (NO₃⁻)_{2.5}/ (NO₃⁻)₁₀ 비율(79%)과, NO₃⁻와 NH₄⁺에 대

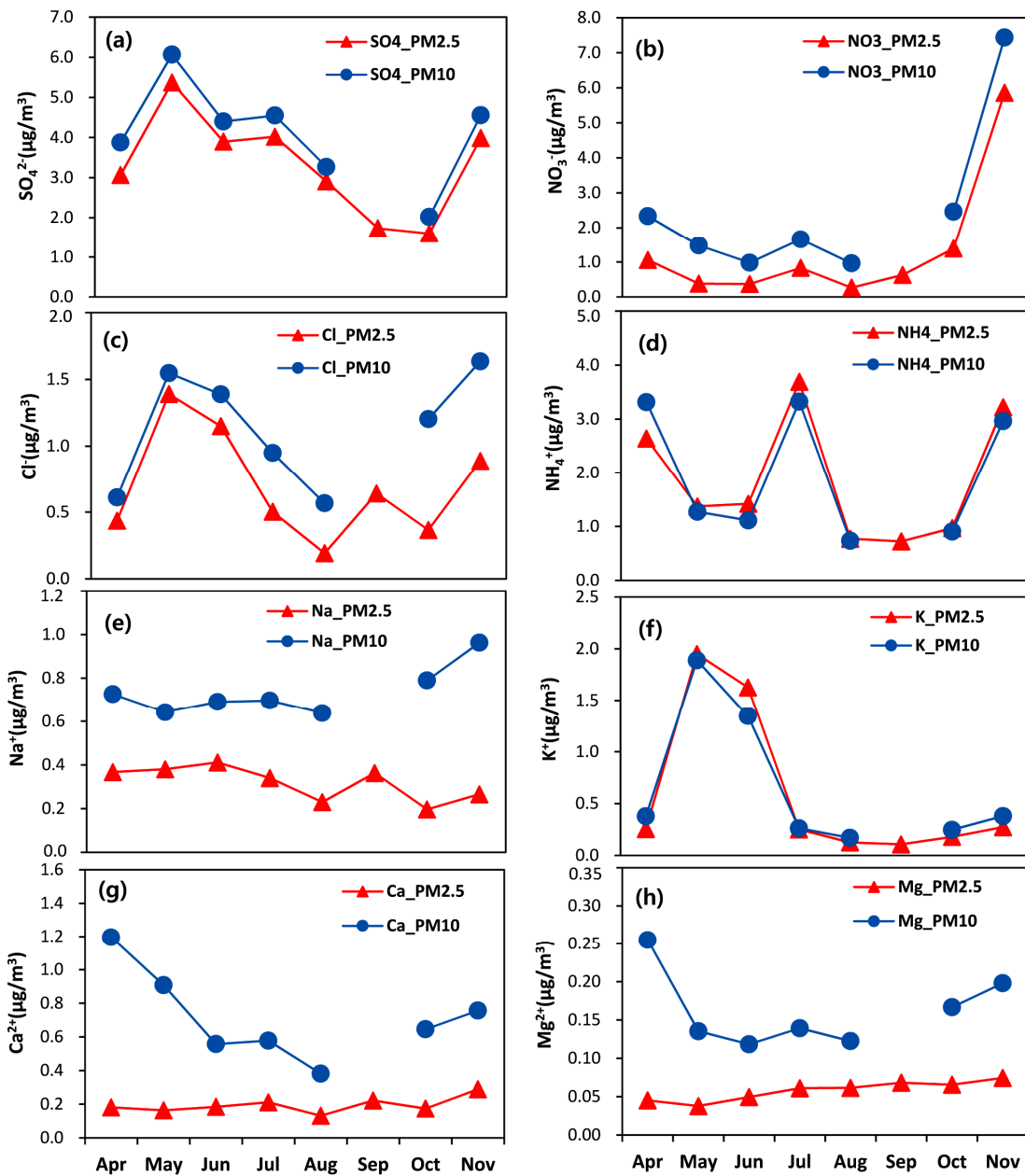


Fig. 4. Monthly variation of concentration of water soluble inorganic ions in PM_{2.5}(-▲-) and PM₁₀(-●-) during sampling period: (a) SO₄²⁻, (b) NO₃⁻, (c) Cl⁻, (d) NH₄⁺, (e) Na⁺, (f) K⁺, (g) Ca²⁺, (h) Mg²⁺.

한 상관성($r=0.72$)이 높아 $\text{NH}_4(\text{NO}_3)(\text{s})$ 가 미세먼지의 주요 생성물질로 기여한 것으로 추정된다.¹¹⁾ 또한 PM_{10} 에서 NO_3^- 는 Ca^{2+} 와 상관성을 보였다($r=0.54$).

미세먼지 중 Cl^- 은 주로 해수염으로부터 Na^+ 과 바이오매스 및 화석연료 연소로부터 K^+ 과 함께 기원 되는 것으로 알려져 있다.²⁶⁻²⁷⁾ 본 연구기간 동안 $\text{PM}_{2.5}$ 와 PM_{10} 에 대한 월평균 Cl^- 농도범위는 각각 0.19~1.39(전체평균 0.70) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.57~1.64(전체평균 1.13) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (11월 18일 고농도 측정값 제외)로, 두 성분의 농도추세는 유사하였다(Fig. 4(c)). 전체시료에 대한 $(\text{Cl}^-)_{2.5}/(\text{Cl}^-)_{10}$ 농도비율은 62%로 미세입자에서 존재 비중이 다소 높았으며, $\text{PM}_{2.5}$ 중 Cl^- 존재비율은 4~6월 및 11월에는 71~89%, 7~10월에는 30~53%로 계절별 차이를 보였다. 4~6월 기간의 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 Cl^- 은 K^+ 과 강한 상관성을 보여($r=0.95$, $p<0.01$) 주요 발생원으로 바이오매스 연소에 의한 영향이 가장 높은 것으로 추정된다.²⁷⁾ 7~10월 동안 Cl^- 은 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 모두에서 Na^+ 성분과 비교적 높은 상관성을 보여(PM_{10} : $r=0.81$, $\text{PM}_{2.5}$: $r=0.67$, $p<0.01$), 이는 북동풍(7월과 9월 주풍향)이 불어 동해로부터 기원한 해수염에 의해 나타난 것으로 보인다.²⁶⁾ 11월 채취시료에서 Cl^- 은 측정된 모든 양이온과 상관성이 나타나 다양한 발생원의 영향이 있었다. $\text{PM}_{2.5}$ 에서 Cl^- 은 NH_4^+ ($r=0.60$), Ca^{2+} ($r=0.97$), Mg^{2+} ($r=0.71$) 성분과 상관성을 보임에 따라($p<0.01$), 인위적 오염원에 의해 생성될 수 있는 $\text{NH}_4 \text{Cl}(\text{s})$ 과 토양 성분의 미네랄 성분으로부터 기원한 것으로 추정된다.^{2,22)}

3.2.2. 양이온 성분

가스상 암모니아(NH_3) 물질은 축산업과 NH_3 기반 비료 사용을 포함한 농업, 산업공정, 차량배출, 토양 및 해수 휘발 등에서 주로 배출된다.¹¹⁾ 가스상 NH_3 성분의 입자응축 반응에서 생성된 NH_4^+ 이온성분은 대기 중의 HNO_3 및 H_2SO_4 를 중화하며 2차 미세먼지인 암모늄염을 생성하는데 중요한 역할을 하기 때문에 기후변화뿐만 아니라 환경 및 보건학적으로 부정적인 영향을 준다.^{11,27)} 본 연구기간 동안 $\text{PM}_{2.5}$ 와 PM_{10} 에 대한 월평균 NH_4^+ 농도범위는 각각 0.72~3.69(전체평균 1.85) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.73~3.33(전체평균 1.95) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 미세입자 크기에 대한 월별 농도추세는 서로 유사하게 나타났다(Fig. 4(d)). 전체 시료에 대한 $(\text{NH}_4^+)_{2.5}/(\text{NH}_4^+)_{10}$ 농도비율은 95% 정도 차지하여 조대입자에서 NH_4^+ 의 존재 비율은 매우 낮았고, 선행 연구 사례에서도 NH_4^+ 은 미세먼지 입자크기 0.18~0.56 μm 범위에서 대부분 존재한다고 보고된 바 있다.¹¹⁾ $\text{PM}_{2.5}$ 전체시료에서 NH_4^+ 는 2차 미세먼지 생성에 주요 반응물질인 NO_3^- 및 SO_4^{2-} 성분과 상관성은 서로 비슷하였다(NO_3^- : $r=0.54$, SO_4^{2-} : $r=0.53$, $p<0.01$). 계절적으로 4~6월 동안 NH_4^+ 은 NO_3^- ($r=0.53$)와 상관성이 SO_4^{2-} ($r=0.25$) 보다 높았고 7~10월 기간은 기상요인으로 인해 NO_3^- ($r=0.31$)와 상관성이 SO_4^{2-} ($r=0.71$) 보다 낮았다. 11월에 NH_4^+ 은 두 성분과 상관성($r=0.72$)이 동일한 수준으로 높게

나타났으며, 이는 $\text{NH}_4(\text{NO}_3)(\text{s})$ 생성에 미치는 기상간섭이 감소하고 난방시즌에 들며 화석연료 연소가 증가하는 계절적 특성에 의해 나타난 것으로 보인다.

미세먼지 중 Na^+ 는 해수염로부터 주로 기인하며,²⁶⁾ 본 연구기간 동안 $\text{PM}_{2.5}$ 와 PM_{10} 에 대한 월평균 Na^+ 농도범위는 각각 0.20~0.41(전체평균 0.32) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.64~0.96(전체평균 0.74) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다(Fig. 4(e)). 전체시료에 대한 $(\text{Na}^+)_{2.5}/(\text{Na}^+)_{10}$ 농도비율은 43%로 조대입자에서 존재비율이 다소 높았다.

미세먼지 내 K^+ 성분은 입자크기에 따라 주요 발생원이 분류된다. $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 바이오매스 및 화석연료 연소, $\text{PM}_{2.5-10}$ 에는 해수염 및 토양으로부터 발생된 미세입자가 K^+ 를 주로 포함하는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 본 연구기간 동안 $\text{PM}_{2.5}$ 와 PM_{10} 에 대한 월평균 K^+ 농도는 각각 0.11~1.95(전체평균 0.60) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.17~1.89(전체평균 0.67) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 범위였으며(Fig. 4(f)), $(\text{K}^+)_{2.5}/(\text{K}^+)_{10}$ 농도비율은 89%로 바이오매스 및 화석연료 연소에 의해 주로 발생한 것으로 판단되었다. 특히 5월 및 6월에 K^+ 은 수용성무기이온성분 중 SO_4^{2-} 다음 순으로 각각 18%, 14%의 높은 기여도를 보였고, 이 시기에 Cl^- 과 강한 상관성($r=0.95$, $p<0.01$)은 바이오매스 연소로부터 주로 발생하는 KCl 의 영향이 큰 것으로 추정된다.^{26,28)}

자연기원 물질인 Ca^{2+} 과 Mg^{2+} 성분은 황사에 많이 포함되어 있으며, 국내에서 관측되는 황사는 대기에서 수일 동안 떠다닐 수 있는 약 1~10 μm 크기를 가진다.²⁹⁾ 비록 연구기간 동안 황사로 인한 고농도 미세먼지 발생은 없었지만 봄철 PM_{10} 에서 Ca^{2+} 과 Mg^{2+} 성분의 비교적 높은 검출은 황사 성분의 영향에 의해 나타난 것으로 추정된다. $\text{PM}_{2.5}$ 와 PM_{10} 에 대한 월평균 Ca^{2+} 농도범위는 각각 0.13~0.29(전체평균 0.19) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.38~1.19(전체평균 0.72) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다(Fig. 4(g)). 4월에 대한 $(\text{Ca}^{2+})_{2.5}/(\text{Ca}^{2+})_{10}$ 농도비율은 15%로 대부분의 Ca^{2+} 성분은 조대입자에 포함되어 있었고, 그 외 시료채취 기간(5~11월)에는 조대입자에서 존재 비율이 85%에서 69%로 다소 감소하는 것으로 나타났다. $\text{PM}_{2.5}$ 와 PM_{10} 에 대한 월평균 Mg^{2+} 농도범위는 각각 0.04~0.07(전체평균 0.06) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.12~0.25(전체평균 0.16) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. Mg^{2+} 성분 또한 4월에 조대입자 내 존재 비중이 82%로 높았고, 그 외 시료채취 기간에는 59%로 다소 감소하였다(Fig. 4(h)).

3.2.3. 수용성무기이온성분 조성비율

본 연구기간 동안 포항 3공단 측정소 지점에서 $\text{PM}_{2.5}$ 와 PM_{10} 에 대한 수용성무기이온성분의 농도비율은 각각 50.0%, 35.5%로 동해지역 강릉($\text{PM}_{2.5}$ 37.4%, PM_{10} 28.8%)보다 높았다.¹⁰⁾ 이에 반해 서해지역 태안의 수용성무기이온성분의 농도비율은 $\text{PM}_{2.5}$ 53.1%, PM_{10} 46.8%로 본 시료채취지점과 비교적 유사하였고 인위적 발생원과 외부 유입에 의해 미세먼지 내 수용성무기이온성분이 차지하는 비율이 더 높은 것을 알 수 있었다.¹⁰⁾ 2020~2022년 동안 포항 지역의 10개 도시대기

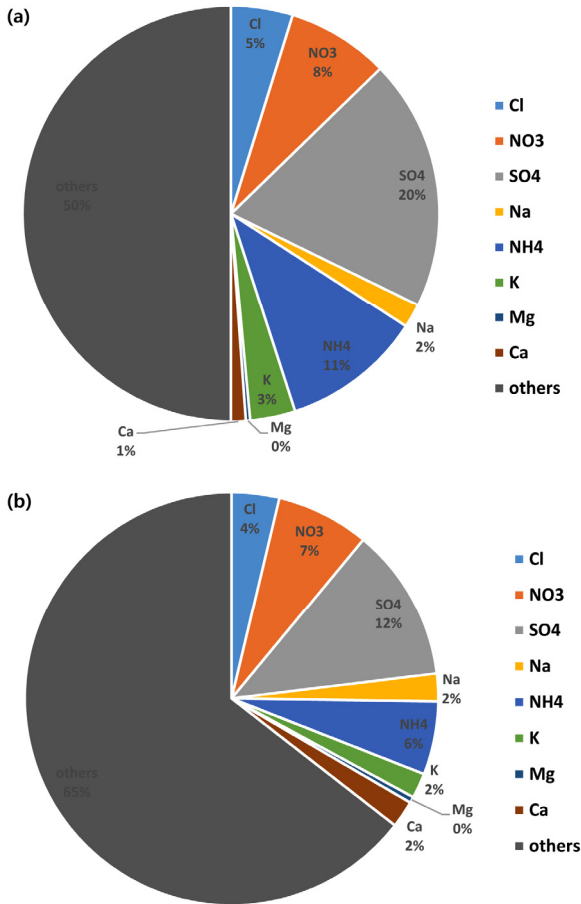


Fig. 5. Proportion of eight ion components in WSIs on (a) PM_{2.5} and (b) PM₁₀.

측정소에서 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 전구물질인 SO₂와 NO₂ 연평균 농도는 각각 0.004±0.001 ppm, 0.013± 0.003 ppm로 경북 전체의 연평균(SO₂ 0.003 ppm, NO₂ 0.010 ppm) 보다 높았다. 포항 도시대기 측정소 중에도 철강산업단지에 위치한 청림동, 장흥동, 제철동 측정소에서 최근 3년간 SO₂ 연평균은 각각 0.006 ppm, 0.004 ppm, 0.004 ppm, NO₂ 연평균은 각각 0.018 ppm, 0.016 ppm, 0.015 ppm로 주변 측정소 보다 비교적 높게 관측되어 포항지역 산업특성에 따른 영향을 확인 할 수 있다. 수용성무기이온성분 중 NO₃⁻은 인구밀도가 높고 이동차량이 많은 서울과 미국 LA와 같은 대도시 지역에서 존재비율이 가장 높게 나타나기도 하지만,³⁰⁻³¹⁾ 일반적으로 국내 해안지역인 고산, 태안, 강릉, 강화 지역 뿐만 아니라 대부분의 지역에서 SO₄²⁻의 조성비가 가장 높게 높은 것으로 나타났다.^{10,32)} 3공단 측정소 지점에서 PM_{2.5} 중 각 무기이온성분의 존재 비율은 SO₄²⁻>NH₄⁺>NO₃⁻>Cl⁻>K⁺, PM₁₀은 SO₄²⁻>NO₃⁻>NH₄⁺>Cl⁻>Na⁺의 순으로 높게 나타났다(Fig. 5). 또한 PM_{2.5} 및 PM₁₀의 단위 농도 당 SO₄²⁻ 농도는 각각 0.195 μg-SO₄²⁻/μg-PM_{2.5}, 0.121 μg-SO₄²⁻/μg-PM₁₀로 NO₃⁻ 보다 2.5배, 1.7배 높은 수준을 보였고, 포항지역의 다른 시료채취 지점을 대상으로 수행한 선행 연구에서도 유사한 결과가 보고된 바 있다.^{14,22)}

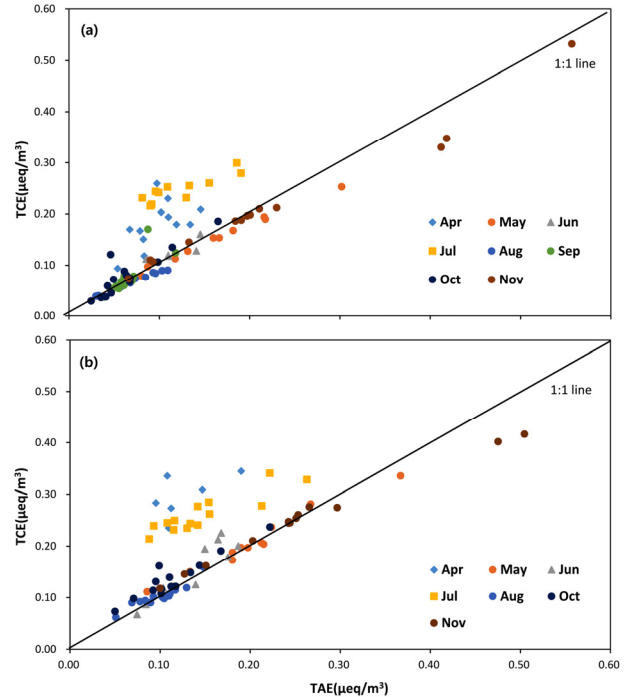


Fig. 6. Charge balance between total anion equivalents and cation equivalents in WSIs on (a) PM_{2.5} and (b) PM₁₀.

3.3. 미세먼지 이온밸런스 및 산성도(Acidity)

Fig. 6은 PM_{2.5}와 PM₁₀에 대한 총양이온(TCE, total cation equivalent)과 총음이온(TAE, total anion equivalent)의 당량농도에 대한 분산도를 나타낸 것이다. TCE와 TAE 농도(μeq/m³) 값은 각 양이온과 음이온 농도를 당량으로 나누어 아래 식 (1) 및 (2)와 같이 산출한다.

$$TCE = \frac{NH_4^+}{18} + \frac{Na^+}{23} + \frac{K^+}{39} + \frac{Mg^{2+}}{12} + \frac{Ca^{2+}}{20} \quad (1)$$

$$TAE = \frac{Cl^-}{35.5} + \frac{SO_4^{2-}}{48} + \frac{NO_3^-}{62} \quad (2)$$

미세먼지 산성도는 대기오염물질의 흡습성과 2차 에어로졸 생성에 대한 영향을 판단할 수 있는 지표로,³³⁾ TCE/TAE>1일 때 알칼리성, TCE/TAE<1 일 때 산성 성질을 가진다고 평가할 수 있다.⁷⁾ 4월 및 7월 동안 PM_{2.5}와 PM₁₀에서 TCE/TAE 비율은 각각 1.3~2.8(평균 2.0), 1.2~3.1(평균 2.1) 범위로 미세먼지는 알칼리성 성질을 띠었다. 이 시기에 NH₄⁺의 평균 당량농도는 0.18 μeq/m³로 11월(0.17 μeq/m³)과 유사하였고, 이외 시료 채취기간의 평균농도(0.06 μeq/m³) 보다 3배 높은 수준이었다. 4월과 7월을 제외한 시료채취기간 동안에 PM_{2.5}와 PM₁₀에 대한 TCE/TAE 평균 비율은 각각 1.09, 1.08로 1에 근접한 중성 성질의 미세먼지를 나타내었다. 산성 이온의 대표 물질인 SO₄²⁻와 NO₃⁻를 중화시키는데 양이온의 중화기여도(NF,

neutralization factor)는 다음 식 (3)과 같이 계산할 수 있다.³⁴⁾

$$\text{Neutralization factor(NF)} = \frac{[X^+]}{[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]} \quad (3)$$

여기서 $[X^+]$ 는 알칼리성 양이온의 당량농도, $[SO_4^{2-}]$ 와 $[NO_3^-]$ 는 각각 SO_4^{2-} , NO_3^- 의 당량농도를 말한다. $PM_{2.5}$ 와 PM_{10} 에서 4월 및 7월 동안 NH_4^+ 에 대한 NF 값은 각각 2.25, 1.70로 알칼리성 양이온 중 74-89%의 비율로 지배적이었고, K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 에 대한 NF 값은 NH_4^+ 에 비해 아주 미약한 수준이었다. 4월과 7월을 제외한 시료채취기간 동안 $PM_{2.5}$ 에서 NF 값은 $NH_4^+(0.85) > K^+(0.24) > Ca^{2+}(0.14) > Mg^{2+}(0.09)$, PM_{10} 에서 NF 값은 $NH_4^+(0.55) > Ca^{2+}(0.30) > K^+(0.21) > Mg^{2+}(0.13)$ 순서로 높게 나타났다. PM_{10} 에서 Mg^{2+} 와 Ca^{2+} 에 대한 NF 값은 $PM_{2.5}$ 보다 증가하여 토양 성분에서 유래할 수 있는 $CaCO_3$ 와 $MgCO_3$ 의 화학성분 중 알칼리도 유발물질인 CO_3 가 산성이온 중화에 기여한 것으로 보인다.³⁴⁾ Park and Lim (2006)³⁴⁾은 대구 미세먼지 $PM_{2.5}$ 에서 겨울철 인위적 배출량이 증가한 때 NH_4^+ 에 대한 NF 값은 1.04로 우세한 것으로 보고하였고, 11월에 3공단 지역에서 나타난 NF 값 1.1과 비교적 유사하였다. 4월과 7월에 NH_4^+ 에 대한 평균 NF 값(2.25)은 겨울철 보다 2배 이상 높아 3공단 주변에 암모니아의 주요 배출원인 농경지의 영향을 받은 것으로 추정된다.

3.4. 고농도 미세먼지 발생에 대한 기여도 분석

Fig. 7은 11월 시료에 대한 미세먼지 및 수용성 무기이온성분의 일별 농도변화를 나타낸 것이다. 시료채취 기간 중 9일, 10일, 18일은 CAI 지수가 나쁨 등급인 날로 $PM_{2.5}$ 성분이 대기질 등급의 주요 원인물질이었다. 고농도 발생일의 $PM_{2.5}$ 평균농도는 $53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 수준으로 PM_{10} 대비 68%($PM_{2.5}/PM_{10}$)를 차지하였고, 이는 11월의 보통 등급 시 평균 비율($PM_{2.5}/PM_{10}$ 60%) 보다 6% 증가한 것으로 화석연료 연소 등 인위적 오염원에 의해 대기질이 악화된 것을 알 수 있다. 고농도 $PM_{2.5}$ 시료에서 SO_4^{2-} 평균농도는 $6.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 11월의 보통 등급일 보다 2.3배 증가하였고, $PM_{2.5}$ 당 SO_4^{2-} 농도는 $0.125 \mu\text{g}\text{-}SO_4^{2-}/\mu\text{g}\text{-}PM_{2.5}$ 로 보통 등급일 때와 유사하였다. NH_4^+ 와 NO_3^- 에 대한 평균농도 또한 각각 $5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $10.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 보통 등급일 보다 2.3배 증가하였고, $PM_{2.5}$ 당 NH_4^+ 농도는 $0.109 \mu\text{g}\text{-}NH_4^+/\mu\text{g}\text{-}PM_{2.5}$ 로 보통 등급일 보다 1.1배, $PM_{2.5}$ 당 NO_3^- 농도는 $0.206 \mu\text{g}\text{-}NO_3^-/\mu\text{g}\text{-}PM_{2.5}$ 로 수용성이온성분 중 가장 높았고 보통 등급일 보다 1.2배 증가하였다. Cl^- 과 Ca^{2+} 에 대한 평균농도는 각각 $5.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 보통 등급일 보다 7.5배, 12배 증가하였으며, $PM_{2.5}$ 당 Cl^- 과 $PM_{2.5}$ 당 Ca^{2+} 의 농도 또한 보통 등급일 보다 각각 2.6배, 5.7배 증가하였다. 11월 시료에서 수용성이온성분의 농도 비율은 $NO_3^- > SO_4^{2-} > NH_4^+ > Cl^-$ 의 순서로 나타나 이동배출원으로부터 주로 발생하는 NO_x 가 계

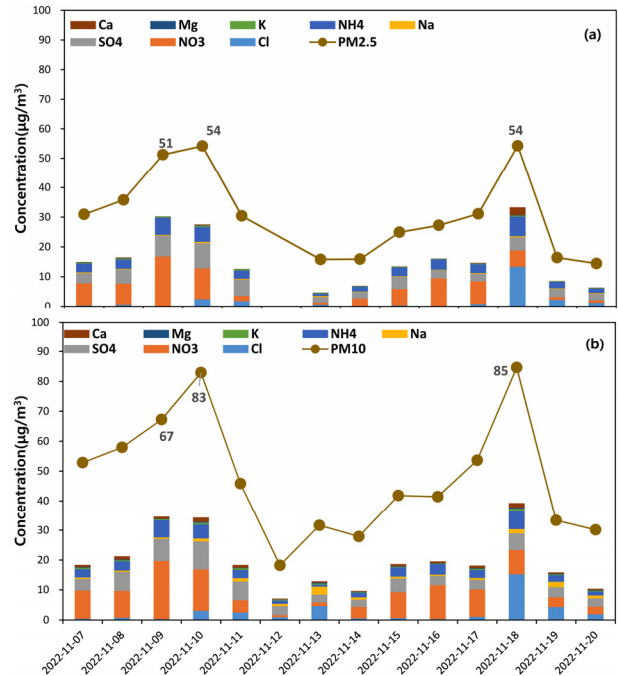


Fig. 7. Daily variation of WSIs and fine dust on (a) $PM_{2.5}$ and (b) PM_{10} at sampling site from November 7 to 20.

절적 요인으로 인해 2차 미세먼지 생성에 기여도가 가장 높았던 것으로 사료된다. 고농도 시료에서 NO_3^-/SO_4^{2-} 비율은 1.6로 이동배출원의 영향이 지배적인 것을 확인 할 수 있었고, 이는 보통 등급일 보다 23% 증가한 수준으로 NO_3^- 가 고농도 발생에 주된 원인물질로 나타났다. 고농도가 발생한 9일 및 10일에 수용성무기이온성분은 $NO_3^- > SO_4^{2-} > NH_4^+ > Cl^- > K^+$, 18일에는 $Cl^- > NH_4^+ > NO_3^- > SO_4^{2-} > Ca^{2+}$ 순으로 높은 비중을 차지하였다. 11월에 $PM_{2.5}$ 시료에서 NH_4^+ 과 Cl^- 에 대한 상관성은 다른 계절(4-6월: $r=-0.53$, 7-10월: $r=0.02$)과 달리 비교적 높았고($r=0.60$), 이는 화석연료 연소 등 인위적인 오염원에서 기인하여 생성될 수 있는 $NH_4Cl(s)$ 에 의해 나타난 것으로 보인다.²²⁾ 또한 K^+ 는 SO_4^{2-} 와 강한 상관성을 보여 바이오매스 연소에서 발생할 수 있는 $K_2SO_4(s)$ 의 영향으로 추정된다($r=0.80$).²²⁾ PM_{10} 시료에서 Cl^- 은 $Na^+(r=0.54)$, $K^+(r=0.71)$, $Ca^{2+}(r=0.52)$, $Mg^{2+}(r=0.75)$ 성분과, Ca^{2+} 는 $NO_3^-(r=0.54)$, $SO_4^{2-}(r=0.77)$ 성분과 상관성을 보여 토양, 해수염 등 자연발생원의 영향도 있는 것으로 나타났다.¹¹⁾ 고농도 $PM_{2.5}$ 시료에서 수용성무기이온성분 중 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cl^- 의 조성비가 각각 36%, 22%, 19%, 17%로 대부분을 차지하여 바이오매스 및 화석연료 연소 등 인위적인 발생원의 영향이 가장 크고 자연발생원에 대한 기여도 다소 있는 것으로 판단된다.

본 연구는 포항지역에 유입된 고농도 $PM_{2.5}$ 의 장거리 이동에 대한 역궤적을 분석하기 위해 NOAA HYSPLIT MODEL을 사용하였다. 11월 9일의 경우 오염물질의 궤적은 중국으로부터 시작되고 충청권을 통과하여 경북으로 유입하는 경로를

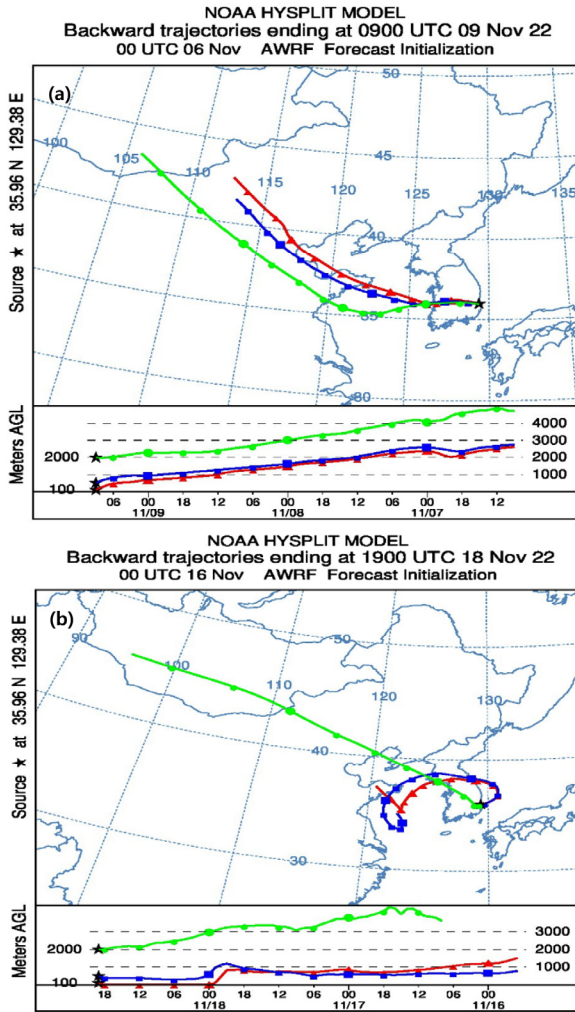


Fig. 8. Backward trajectory analysis from the NOAA HYSPLIT model for the event of (a) November 9 and (b) November 18.

보였고(Fig. 8(a)), 11월 18일은 중국 동해로부터 시작되고 수도권 지역을 통과해 동해안을 돌아서 경북으로 유입하는 경로를 나타내었다(Fig. 8(b)). 각 고농도 발생일에 대한 지역별 및 배출원 기여도 분석을 위해 CAMx의 PSAT 모델을 사용하였으며, 11월 9일의 경우 지역별 기여도는 국외유입 64.4%, 경북 22.7%, 타시도 9.0% 순이며, 배출원별 기여도는 기타(국외유입) 61.7%, 사업장 21.6% 순으로 나타났다. 11월 18일에 대한 지역별 기여도는 국외유입 49.6%, 경북 37.7%, 타시도 5.7% 순이며, 배출원별 기여도는 기타(국외유입) 40.45%, 사업장 38.75% 순으로 11월 9일에 비해 비교적 국외유입이 감소하고 경북발생은 증가한 것으로 나타났다.

3.5. 수용성무기이온성분의 전기전도도 측정을 이용한 미세먼지농도 예측모델 평가

본 연구에서 PM_{2.5}와 PM₁₀ 중 수용성무기이온성분의 비중은 각각 50.0%, 35.5%를 차지하여 수용성무기이온성분과 미

세먼지에 대한 상관성을 상세히 살펴보고자 하였다. 수용성무기이온농도 합과 미세먼지 농도에 대한 직선성 결정계수는 PM_{2.5}(R²=0.83)가 PM₁₀(R²=0.73) 보다 다소 높았다(p<0.01). 수용성무기이온농도 합(종속변수)과 전기전도도 측정값(독립변수)에 대한 직선성은 PM_{2.5}(R²=0.93)와 PM₁₀(R²=0.91) 모두에서 매우 높았고(p<0.01), 두 미세먼지 성분에서 독립변수의 계수(기울기)는 0.35 수준으로 비슷하였다. 이와 같이 전기전도도에 대한 수용성무기이온성분의 높은 상관성은 미세먼지 농도와도 연결될 수 있다고 보였다. PM_{2.5} 시료에서 전기전도도와 미세먼지에 대한 직선성(R²=0.91)은 PM₁₀(R²=0.71) 시료 보다 높았고(p<0.01), 수용성무기이온농도 합과 미세먼지 농도에 대한 결정계수(R²=0.83) 보다 약 10% 높은 상관성을 보였다. 이는 PM_{2.5} 시료에서 전기전도도를 가지는 수용성이온성분의 비율이 PM₁₀보다 높고 미지의 수용성이온성분이 전기전도도 측정값으로 반영되어 나타난 것으로 사료된다. 이러한 결과를 근거로 미세먼지의 주요성분인 수용성무기이온성분을 전기전도도로 측정하여 미세먼지 농도와 전기전도도 측정값에 대한 회귀모델을 구하고 미세먼지 예측농도를 평가하고자 하였다. 본 연구기간 동안 PM_{2.5}와 PM₁₀ 시료에 대한 전기전도도 평균값은 각각 21±14 μs/cm, 30±16 μs/cm 수준으로 미세먼지 평균농도에 대한 전기전도도 평균 측정값의 비율(전기전도도/미세먼지)은 각각 1.2±0.2, 0.9±0.2로 PM_{2.5}에서 다소 높았다. 미세먼지 농도와 전기전도도 측정값에 대한 회귀예측모델의 정확도 평가를 위해 우선 전체 자료개수를 7:3 비율의 training과 validation 자료로 나누었다. 회귀모델 방정식에서 전기전도도 측정값과 미세먼지 농도를 각각 독립변수(x)와 종속변수(y)로 하였고 각 미세먼지 성분에 대한 예측모델을 아래 식 (4) 및 (5)에 나타내었다.

$$PM_{2.5} (n=79): y = 0.648x + 3.024 (R^2 = 0.985, p<0.01) \quad (4)$$

$$PM_{10} (n=69): y = 0.849x + 9.003 (R^2 = 0.699, p<0.01) \quad (5)$$

위의 회귀모델 방정식의 x변수에 validation 자료인 전기전도도 측정값을 입력하여 PM_{2.5} 예측농도를 산출하여 관측농도와 비교하였다. PM_{2.5} 예측농도와 관측농도에 대한 직선성(R²=0.95)은 PM₁₀(R²=0.66) 보다 좋은 예측농도의 정확도가 높았으며(p<0.05). 두 미세먼지 성분에 대한 관측 및 예측농도의 변화추이는 유사하였다(Fig. 9). 회귀모델에 적용한 PM_{2.5} 자료의 평균 관측농도(16±8.8 μg/m³)는 예측농도(16±8.9 μg/m³)와 동일하였으며, PM₁₀ 또한 각각 32±13.8 μg/m³, 33±12.6 μg/m³로 유사하게 나타났다. 모델예측 validation 자료에 대한 회귀모델의 성능평가를 위해 MAE (mean absolute error)와 RMSE (root mean squared error) 지표가 사용되었다. MAE 지표는 관측농도와 예측농도의 차이를 절대값으로 변환한 뒤 합산하여 평균적 농도차이를 구한 것으로 직관적인 모델해석

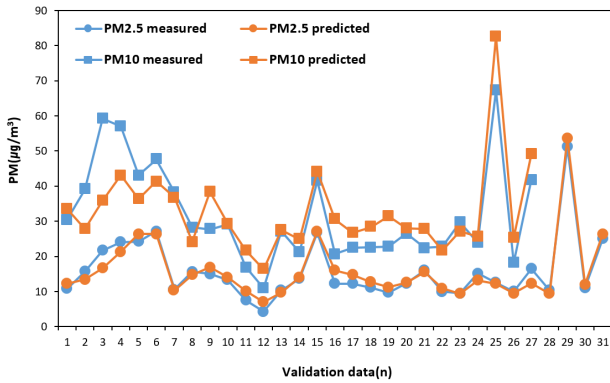


Fig. 9. Variation of PM concentration measured and predicted for validation data of PM_{2.5} and PM₁₀.

에 용이하다. RMSE는 잔차 제곱의 평균 제곱근으로 MAE에 비해 직관성은 떨어지지만 이상치가 계산 전체에 지나친 영향을 미치지 못하도록 제어하는 장점을 가진다. MAE와 RMSE에 대한 계산식은 아래 식 (6) 및 (7)과 같으며, 여기서 y 는 관측농도, \hat{y} 는 회귀모델의 예측농도를 나타낸다.

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i| \tag{6}$$

$$SE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \tag{7}$$

PM_{2.5}에 대한 MAE(1.8 µg/m³)는 PM₁₀(7.5 µg/m³) 보다 평균 3.8배 낮은 절대값 차이를 나타내었다. PM_{2.5}에 대한 RMSE(2.4 µg/m³)와 변동계수(14%) 또한 PM₁₀(RMSE: 10.3 µg/m³, 변동계수: 30%)보다 낮아 PM_{2.5} 대한 회귀모델 예측이 더 정밀하고 정확도가 높은 것으로 평가되었다.

국내에서 사용하고 있는 미세먼지 연속자동측정방법은 베타선법이 대표적이고 국가 대기질 파악에 통계적 자료를 생성하는데 사용되고 있다. 또한 사용이 간편하고 미세먼지 배출원 감시, 실시간 농도 포출 및 오염지도 작성 등 다양한 분야에서 비교적 낮은 비용으로 연속측정할 수 있는 광산란 방식의 간이측정기가 있다. 두 방법 모두 신뢰도 높은 미세먼지 측정을 위해서는 습도 제어가 매우 중요하다. 습도는 베타선법에서 베타선의 흡수도에 영향을 주고, 광산란법에서 광산란을 유발하여 미세먼지의 정확도를 감소시킬 수 있다. 이에 반해 미세먼지 중 수용성물질의 전기전도도 값을 이용한 미세먼지 측정은 습도에 대한 간섭을 배제할 수 있다는 장점을 지닌다. 아직 본 연구결과는 특정지역에서 중량포집기로 채취한 시료를 대상으로 비연속형에 대한 예측모델을 평가한 것으로, 향후 다양한 지역에서 전기전도도의 자동연속측정을 통해 측정된 미세먼지 농도와 베타선법 관측농도에 대한 비교, 연속측정에 미치는 간섭요인, 지역별 예측모델의 특성 등에 관한 추가연구가 필요하다.

4. 결론

포항지역을 대상으로 2022년 4~11월 동안 채취한 PM_{2.5}와 PM₁₀ 시료 중 수용성무기이온성분의 화학적 특성과 모델예측을 평가하였다. PM_{2.5} 및 PM₁₀에 대한 평균농도는 각각 17±6 µg/m³, 34±10 µg/m³로 최근 3년간 포항지역의 전체 도시대기 측정망 평균농도와 비슷한 수준이었으며, PM₁₀ 농도는 과거 2001~2012년 기간의 평균농도보다 약 42%가 감소하였다. PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비율은 42%~62% 범위였고 4월부터 11월로 갈수록 증가하여 계절별 미세먼지 입자크기의 구성비율은 다르게 나타났다. PM_{2.5}와 PM₁₀ 농도 중 수용성무기이온성분이 차지하는 비율은 각각 50.0%, 35.5%이었으며, PM_{2.5} 중에는 SO₄²⁻>NH₄⁺>NO₃⁻>Cl⁻>K⁺, PM₁₀ 중에는 SO₄²⁻>NO₃⁻>NH₄⁺>Cl⁻>Na⁺ 순으로 수용성무기이온성분이 존재하였다. NH₄⁺, K⁺, SO₄²⁻ 성분은 대부분 PM_{2.5}에 존재하고 있어 가스상 전구물질, 바이오매스 및 화석연료 연소에 의해 주로 생성되는 것으로 나타났다. Cl⁻, NO₃⁻, Na⁺ 성분은 가스상 전구물질, 바이오매스 및 화석연료 연소 외에도 해수염 및 토양 등으로부터 계절적 영향을 받는 것으로 추정되었다. Ca²⁺와 Mg²⁺ 성분은 황사 또는 토양으로부터 주로 기인하는 것으로 조대입자에 주로 포함하고 있었다. PM_{2.5}와 PM₁₀ 시료 중 수용성무기이온성분을 전기전도도로 측정하여 미세먼지 농도와 회귀모델을 평가한 결과 PM_{2.5}가 PM₁₀보다 정밀하고 정확도가 높았으며, 미세먼지 농도 측정을 위한 측정 매개변수로 활용 가능한 것으로 판단되었다. 본 연구결과는 포항지역의 미세먼지 발생에 대한 화학적 특성과 기여도, 모델예측 등을 수용성무기이온성분 분석을 통해 파악한 것으로 향후 포항지역의 효과적인 미세먼지 저감대책 수립에 필요한 기초자료로 활용 가능할 것으로 사료된다.

Acknowledgement

본 연구는 경상북도의 지원과 환경부의 재원으로 국립환경과학원(NIER-2022-01-03-014)의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

References

1. B. Lv, B. Zhang, Y. Bai, A systematic analysis of PM_{2.5} in Beijing and its sources from 2000 to 2012, Atmos. Environ., 124, 98-108(2016).
2. B. Qiao, Y. Chen, M. Tian, H. Wang, F. Yang, G. Shi, L. Zhang, C. Peng, Q. Luo, S. Ding, Characterization of water soluble inorganic ions and their evolution processes during PM_{2.5} pollution episodes in a small city in southwest China, Sci. Total Environ., 650, 2605-2613(2019).
3. S. Park, J. Ku, S. Lee, H. Hwang, N. Lee, H. Kim, K. Yoon, Y. Kim, S. Choi, Potential toxicity of inorganic ions in particulate

- matter: Ion permeation in lung and disruption of cell metabolism. *Sci. Total Environ.*, 824, 153818(2022).
- H. Moon, J. Song, The impacts of particulate matter on urban activities in Jongno-Gu, Seoul, *J. Korean Reg. Sci. Asso.*, 37(1), 29-44(2021).
 - B. Zhang, T. Zhou, Y. Liu, C. Yan, X. Li, J. Yu, S. Wang, B. Liu, M. Zheng, Comparison of water-soluble inorganic ions and trace metals in $PM_{2.5}$ between online and offline measurements in Beijing during winter, *Atmos. Pollut. Res.*, 10, 1755-1765(2019).
 - G. Xiu, D. Zhang, J. Chen, X. Huang, Z. Chen, H. Guo, J. Pan, Characterization of major water-soluble inorganic ions in size-fractionated particulate matters in Shanghai campus ambient air, *Atmos. Environ.*, 38, 227-236(2004).
 - Y. Zhan, M. Xie, D. Gao, T. Wang, M. Zhang, F. An, Characterization and source analysis of water-soluble inorganic ionic species in $PM_{2.5}$ during a wintertime particle pollution episode in Nanjing, China, *Atmos. Res.*, 262, 105769(2021).
 - P. Mukherjee, C. M. Marsay, S. Yu, C. S. Buck, W. M. Landing, Y. Gao, Concentration and size-distributions of water-soluble inorganic and organic species on aerosols over the Arctic Ocean observed during the US GEOTRACES Western Arctic Cruise GN01, *Atmos. Environ.*, 261, 118569(2021).
 - A. Kumar, M. K. Mishra, J. K. Divkar, S. Rout, U. Narayanan, A. G. Hegde, Impact of particle size on distribution of major ions in acid- and water-soluble components of PM_{10} atmospheric aerosols in the coastal region of Mumbai, *Atmos. Res.*, 98, 406-415(2010).
 - S. S. Park, S. Y. Cho, C. H. Jung, K. H. Lee, Characteristics of water-soluble inorganic species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ at two coastal sites during spring in Korea, *Atmos. Pollut. Res.*, 7, 370-383(2016).
 - T. V. Do, Q. T. Vuong, S. D. Choi, Day-night variation and size distribution of water-soluble inorganic ions in particulate matter in Ulsan, South Korea, *Atmos. Res.*, 247, 105145(2021).
 - M. S. Choi, S. O. Baek, Statistical analysis of PM_{10} and meteorological data in Pohang, a steel-industrial city, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 32(3), 329-341(2016).
 - J. H. Jung, W. J. Choi, H. H. Leem, B. H. Shon, Health and environmental risk assessment of pollutants in Pohang-Occurrence characteristics and concentration distribution of PM_{10} , *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, 11(7), 2719-2726(2010).
 - J. H. Jung, H. D. Lee, S. B. Jeon, J. K. Yoo, B. H. Shon, Chemical characteristics and particle size distribution of PM_{10} in iron and steel industrial complex, *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, 13(11), 5601-5609(2012).
 - S. O. Baek, Y. K. Heo, Y. H. Park, Characterization of concentrations of fine particulate matter in the atmosphere of Pohang area, *J. of KSEE.*, 30(3), 302-312(2008).
 - S. H. Han, Y. P. Kim, Long-term Trends of the Concentrations of Mass and Chemical Composition in $PM_{2.5}$ over Seoul, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 31(2), 143-156(2015).
 - Monthly Energy Statistics, Korea Energy Economics Institute, 39(03). 2023.
 - B. Spandana, S. Srinivasa Rao, Adithi R. Upadhyaya, Padmavati Kulkarni, V. Sreekanth, $PM_{2.5}/PM_{10}$ ratio characteristics over urban sites of India, *Adv. Space Res.*, 67, 3134-3146(2021).
 - G. Xu, L. Jiao, B. Zhang, S. Zhao, M. Yuan, Y. Gu, J. Liu, X. Tang, Spatial and temporal variability of the $PM_{2.5}/PM_{10}$ ratio in Wuhan, Central China, *Aerosol Air Quality Res.* 17(3), 741-751(2016).
 - M. J. Kleeman, J. J. Schauer, G. R. Cass, Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from wood burning, meat charbroiling, and cigarettes, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3516-3523(1999).
 - M. A. Yamasoe, P. Artaxo, A. H. Miguel, A. G. Allen, Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements, *Atmos. Environ.*, 34, 1641-1653(2000).
 - 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, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 30(5), 434-448(2014).
 - S. M. Park, K. J. Moon, J. S. Park, H. J. Kim, J. Y. Ahn, J. S. Kim, Chemical characteristics of ambient aerosol during Asian dusts and high PM episodes at Seoul intensive monitoring site in 2009, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 28(3), 282-293(2012).
 - R. K. Pathak, W. S. Wu, T. Wang, Summertime $PM_{2.5}$ ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1711-1722(2009).
 - K. Yoshizumi, A. Hoshi, Size distributions of ammonium nitrate and sodium nitrate in atmospheric aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 258-261(1985).
 - X. Li, D. Gupta, H. J. Eom, H. K. Kim, C. U. Ro, Deliquescence and efflorescence behavior of individual NaCl and KCl mixture aerosol particles, *Atmos. Environ.*, 82, 36-43(2014).
 - S. N. Behera, M. Sharma, V. P. Aneja, R. Balasubramanian, Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20(11), 8092-8131(2013).
 - B. Jing, C. Peng, Y. Wang, Q. Liu, S. Tong, Y. Zhang, M. Ge, Hygroscopic properties of potassium chloride and its internal mixtures with organic compounds relevant to biomass burning aerosol particles, *Scientific Reports*, 7, 43572(2017).
 - H. J. In, S. U. Park, A simulation of long-range transport of Yellow sand observed in April 1998 in Korea, *Atmos. Environ.*, 36, 4173-4187(2002).
 - Seoul Institute of Health and Environment, 2020 Seoul Air Quality Report.
 - B. M. Kim, S. Teffera, M. D. Zeldin, Characterization of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in the south coast air basin of southern California: part 1-spatial variations, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 50, 2034-2044(2000).
 - J. S. Ha, Y. J. Kim, J. S. Han, J. C. Kim, Y. Sunwoo, Chemical characteristics of $PM_{2.5}$ and PM_{10} during spring at background

- sites, In: Proceeding of the 38th Meeting of Korean Society for Atmospheric Environment, October 28-29(2004).
33. G. Hu, Y. Zhang, J. Sun, L. Zhang, X. Shen, W. Lin, Y. Yang, Variability, formation and acidity of 385 water-soluble ions in PM_{2.5} in Beijing based on the semi-continuous observations, *Atmos. Res.*, 145, 1-11(2014).
34. J. Y. Park, H. J. Lim, Characteristic of water soluble ions in fine particles during the winter and spring in Daegu, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(5), 627-641(2006).

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Authors and Contribution Statement

Gi-Chang Lee

Gyeongsangbuk-do Institute of Health and Environment, Researcher, ORCID[®] 0000-0001-8387-0981: Conceptualization, Data curation, Data analysis, Methodology, Visualization, Writing - original draft, Writing - review and editing.

Bo-Eun Kim

Gyeongsangbuk-do Institute of Health and Environment, Researcher, Data analysis, Writing - review and editing.

Byung-Keun Lee

Gyeongsangbuk-do Institute of Health and Environment, Researcher, Data curation, Data analysis, Methodology.

Ji-Hoon Kim

Gyeongsangbuk-do Institute of Health and Environment, Researcher, Data curation, Data analysis, Methodology.

Sang-Su Park

Gyeongsangbuk-do Institute of Health and Environment, Researcher, Data curation, Data analysis, Methodology.

Gyeong-Ji Hong

Gyeongsangbuk-do Institute of Health and Environment, Researcher, Data curation, Data analysis, Methodology.

Dong-Hyun Ryu

Gyeongsangbuk-do Institute of Health and Environment, Researcher, Data curation, Data analysis, Methodology.

Jeong-Han Song

Gyeongsangbuk-do Institute of Health and Environment, Researcher, Conceptualization, Writing - review and editing, Supervision.

Tae-Bun Kim

Gyeongsangbuk-do Institute of Health and Environment, Researcher, Writing - review and editing, Project administration, Validation, Visualization.