

碩士學位論文

2001 ~ 2004년 제주도 배경농도 지역  
TSP 에어로졸의 조성 비교

指導教授 姜 昌 禧



濟州大學校 教育大學院

化學教育專攻

韓 宗 憲

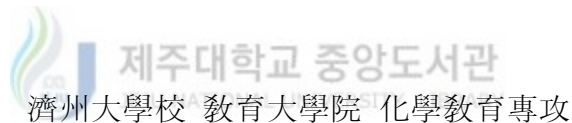
2006年 8月

# 2001 ~ 2004년 제주도 배경농도 지역 TSP 에어로졸의 조성 비교

指導教授 姜 昌 禧

이 論文을 教育學 碩士學位 論文으로 提出함

2006年 6月



提出者 韓 宗 憲

韓宗憲의 教育學 碩士學位 論文을 認准함

2006年 6月

審査委員長 \_\_\_\_\_ 印

委 員 \_\_\_\_\_ 印

委 員 \_\_\_\_\_ 印

## 국문초록

### 2001 ~ 2004년 제주도 배경농도 지역 TSP 에어로졸의 조성 비교

한 종 현

제주대학교 교육대학원 화학교육전공

지도교수 강 창 희

배경농도 지역인 제주도 고산 측정소와 한라산 1100 고지 측정소에서 2001년부터 2004년까지 TSP 에어로졸을 채취, 분석하였다. TSP 에어로졸의 수용성 성분은 고산 지역에서  $nss-SO_4^{2-} > Na^+ > NO_3^- > Cl^- > NH_4^+ > Mg^{2+} > K^+ > nss-Ca^{2+}$ , 한라산 1100 고지에서  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Cl^- > Mg^{2+}$ 의 순으로 나타났다. 금속 및 황 성분의 농도는 고산 지역에서  $S > Na > Mg > Al > Ca > Fe > K > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ba > Ni > Cu > Sr > Cr > Mo > Cd > Co$ , 1100 고지에서  $S > Ca > Al > Fe > K > Na > Mg > Zn > Pb > Mn > Ti > Ni > Mo > Ba > Sr > V > Cu > Cr > Co > Cd$ 의 순으로 높게 나타났다. 에어로졸 조성을 계절별로 비교해 본 결과,  $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도는 두 지역 모두 여름철에 가장 높게, 월별로는 6월에 가장 높고, 7월에 가장 낮은 농도를 보였다. 금속과 황 성분은 대체적으로 모든 성분들이 봄철에 가장 높고, 여름철에 가장 낮은 경향을 보였다. 특히 토양기원의 Al, Ca, Fe 등은 봄철에 농도가 크게 상승하여 황사의 영향이 크게 나타났다. 에어로졸 성분들 간의 상관성을 확인 해 본 결과 고산 지역과 1100 고지에서 비슷한 경향을 보였고,  $Na^+$ 와  $Cl^-$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ 과  $NH_4^+$  간의 상관계수가 높게 나타났다. 또 금속 성분들 간에는 Al, Fe, Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr 등의 토양 성분들 간에 높은 상관성을 나타내었다. 요인분석에 의해 대기 에어로졸 성분의 발생기원을 조사해 본 결과, 고산 지역과 1100 고지에서 모두 첫 번째 요인으로 토양성분, 두 번째 인위적 성분, 세 번째 해양성분 순으로 나타나 비슷한 경향을 보였다. 에어로졸 성분의 풍향별 농도변화를 비교해 본 결과, 고산 지역과 1100 고지에서 비슷한 경향을 보였고,  $nss-Ca^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ , Al, Fe, Ca, Pb, Zn, Cu, S, Cr, Cd 성분들 모두 북서풍 계열의 풍향일 때 농도가 크게 증가하였고 남동풍의 풍향일 때 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다. 역궤적 분석을 실시한 결과  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , Al, Ca, S, Pb 성분들 대부분이 상위 25 % 고농도일 때 약 71.4 ~ 88.9 %가 중국대륙에서 발원한 공기괴가 제주지역으로 이동한 반면, 하위 25 % 저농도일 때는 약 62.1 ~ 63.7 % 정도가 중국대륙으로부터 유입된 것으로 조사되었다.

※ 본 논문은 2006년 8월 제주대학교 교육대학원 위원회에 제출된 교육학 석사학위 논문임.

# 목 차

국 문 초 록 .....	i
List of Tables .....	iv
List of Figures .....	v
I. 서 론 .....	1
II. 실 험 .....	3
1. 측정소 설비 및 측정기기 .....	3
1) 측정소 설비 .....	3
2) 측정기기 .....	3
2. 대기 에어로졸 시료의 채취 및 분석 .....	4
1) 대기 에어로졸 시료의 채취 .....	4
2) 수용성 성분 분석 .....	5
3) 금속 및 황 성분 분석 .....	6
III. 결과 및 고찰 .....	8
1. 대기 에어로졸 성분의 농도 비교 .....	8
1) 수용성 성분의 농도 비교 .....	8
2) 금속 및 황 성분의 농도 비교 .....	9
2. 연도별 농도 비교 .....	12
1) 수용성 성분의 연도별 농도 비교 .....	12
2) 금속 및 황 성분의 연도별 농도 비교 .....	14
3. 대기 에어로졸 성분의 계절별 농도 비교 .....	17
1) 수용성 성분의 계절별 농도 비교 .....	17

2) 금속 및 황 성분의 계절별 농도 비교 .....	19
4. 대기 에어로졸의 월별 분석 결과 비교 .....	30
1) 수용성 성분의 월별 농도 비교 .....	30
2) 금속 및 황 성분의 월별 농도 비교 .....	32
5. 토양 및 해양의 영향 .....	39
6. 성분들 간의 상관성 조사 .....	42
7. 오염물질의 발생 기원 .....	46
8. 풍향별 농도 비교 .....	50
9. 역궤적 분석 .....	56
IV. 결론 .....	65
V. 참고문헌 .....	67
Abstract .....	72



## List of Tables

Table 1. Method Detection limit(ppb) and RSE for IC analysis .....	5
Table 2. Instrument conditions and detection limit(ppm) for ICP-AES analysis .....	7
Table 3. Annual mean concuntrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble components at Gosan Site and 1100 Site between 2001 and 2004 .....	9
Table 4. Annual mean concuntrations of metal and sulfur components in 2001 and 2004 .....	11
Table 5. Comparison of seasonal mean concentrations of water-soluble components at Gosan Site and 1100 Site .....	22
Table 6. Comparison of seasonal mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of metal components at Gosan Site and 1100 Site .....	23
Table 7. Comparison of seasonal mean concentrations( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) of metal components at Gosan Site and 1100 Site .....	24
Table 8. Comparison of seasonal mean concentrations( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) of metal components at Gosan Site and 1100 Site .....	25
Table 9. Seasonal comparison of seawater enrichment factors for water-soluble components .....	41
Table 10. Seasonal comparison of soil enrichment factors for metal elements .....	41
Table 11. Cross correlation between TSP aerosol components at Gosan Site .....	44
Table 12. Cross correlation between TSP aerosol components at 1100 Site of Mt. Halla .....	45
Table 13. Results of varimax factor analysis for aerosol components at Gosan Site .....	48
Table 14. Results of varimax factor analysis for aerosol components at 1100 Site of Mt. Halla .....	49

# List of Figures

Figure 1. Comparison of annual mean concentrations of water-soluble components at Gosan and 1100 Site .....	13
Figure 2. Comparison of annual mean concentrations of S, Al, Fe, Ca, Na, K and Mg components at Gosan and 1100 Site .....	15
Figure 3. Comparison of annual mean concentrations of Ti, Mn, Ba, Zn, Sr, V, and Pb components at Gosan and 1100 Site .....	16
Figure 4. Comparison of annual mean concentrations of Cr, Cu, Ni, Co, Mo and Cd components at Gosan and 1100 Site .....	16
Figure 5. Comparison of seasonal mean concentrations of water-soluble components at Gosan Site .....	26
Figure 6. Comparison of seasonal mean concentrations of water-soluble components at 1100 Site .....	26
Figure 7. Comparison of seasonal Al, Fe, Ca, Na, K, Mg and S concentrations at Gosan Site .....	27
Figure 8. Comparison of seasonal Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V and Pb concentrations at Gosan Site .....	27
Figure 9. Comparison of seasonal Cr, Cu, Ni, Co, Mo and Cd concentrations at Gosan Site .....	28
Figure 10. Comparison of seasonal Al, Fe, Ca, Na, K, Mg and S concentrations at 1100 Site .....	28
Figure 11. Comparison of seasonal Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V and Pb concentrations at 1100 Site .....	29
Figure 12. Comparison of seasonal Cr, Cu, Ni, Co, Mo and Cd concentrations at 1100 Site .....	29

Figure 13. Variations of monthly mean concentrations of water-soluble components at Gosan Site .....	34
Figure 14. Variations of monthly mean concentrations of water-soluble components at 1100 Site .....	35
Figure 15. Variations of monthly mean concentrations of Al, Fe, Ca, Na, K, Mg and S components at Gosan Site .....	36
Figure 16. Variations of monthly mean concentrations of Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V and Pb components at Gosna Site .....	36
Figure 17. Variations of monthly mean concentrations of Cr, Cu, Ni, Co, Mo and Cd components at Gosan Site .....	37
Figure 18. Variations of monthly mean concentrations of Al, Fe, Ca, Na, K, Mg and S components at 1100 Site .....	37
Figure 19. Variations of monthly mean concentrations of Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V and Pb components at 1100 Site .....	38
Figure 20. Variations of monthly mean concentrations of Cr, Cu, Ni, Co, Mo and Cd components at 1100 Site .....	38
Figure 21. Variations of $nss-Ca^{2+}$ , $nss-SO_4^{2-}$ , $NO_3^-$ , Al, Fe and Ca concentration as a function of the wind direction at Gosan Site. ....	52
Figure 22. Variations of Pb, Zn, Cu, S, Cr, and Cd concentrations as a function of the wind direction at Gosan Site .....	53
Figure 23. Variations of $nss-Ca^{2+}$ , $nss-SO_4^{2-}$ , $NO_3^-$ , Al, Fe and Ca concentration as a function of the wind direction at 1100 Site .....	54
Figure 24. Variations of Pb, Zn, Cu, S, Cr, and Cd concentrations as a function of the wind direction at 1100 Site .....	55
Figure 25. Back trajectories corresponding to high(upper) and low 25 % of nitrate concentrations at Gosan Site .....	59



Figure 26. Back trajectories corresponding to high(upper) and low 25 % of sulfate concentrations at Gosan Site .....	59
Figure 27. Back trajectories corresponding to high(upper) and low 25 % of aluminum concentrations at Gosan Site .....	60
Figure 28. Back trajectories corresponding to high(upper) and low 25 % of calcium concentrations at Gosan Site .....	60
Figure 29. Back trajectories corresponding to high(upper) and low 25 % of sulfur concentrations at Gosan Site .....	61
Figure 30. Back trajectories corresponding to high(upper) and low 25 % of plumbum concentrations at Gosan Site .....	61
Figure 31. Back trajectories corresponding to high(upper) and low 25 % of nitrate concentrations at 1100 Site .....	62
Figure 32. Back trajectories corresponding to high(upper) and low 25 % of sulfate concentrations at 1100 Site .....	62
Figure 33. Back trajectories corresponding to high(upper) and low 25 % of aluminum concentrations at 1100 Site .....	63
Figure 34. Back trajectories corresponding to high(upper) and low 25 % of calcium concentrations at 1100 Site .....	63
Figure 35. Back trajectories corresponding to high(upper) and low 25 % of sulfur concentrations at 1100 Site .....	64
Figure 36. Back trajectories corresponding to high(upper) and low 25 % of plumbum concentrations at 1100 Site .....	64

## I. 서 론

아시아 지역의 SO<sub>2</sub> 총 배출량은 1990년에 33.7 Tg으로 미국과 캐나다(24 Tg)보다는 높고, 유럽(37 Tg)보다는 낮은 것으로 나타나고 있다. 이 중 중국이 총 22.2 Tg을 배출하여 아시아 전체 배출의 66 %를, 다음으로 인도가 4.4 Tg으로 13 %를 차지하는 것으로 나타나고 있다(Arndt *et al.*, 1998; Foell *et al.*, 1995). 더욱이 아시아지역의 SO<sub>2</sub> 배출량은 연평균 4.7 %로 증가하여 1997년에 46.4 Tg, 2020년에는 최대 80 ~ 110 Tg까지 증가할 수도 있을 것으로 예측되고 있다(Foell *et al.*, 1995). 이러한 발생량을 2010년을 기준으로 비교하면 연간 75 Tg 정도가 되어 유럽(39 Tg)과 미국(16 Tg) 전역의 배출량을 합한 것보다 더 많을 것으로 추측된다(Arndt *et al.*, 1998; Carmichael *et al.*, 1997). 반면에 Streets 등의 모델링 연구에서는 1990년과 1997년 SO<sub>2</sub> 총배출량이 각각 33.7 Tg과 39.2 Tg으로 연평균 약 2.2 % 정도가 증가한 것으로 나타나고 있다(Streets *et al.*, 2000). 이는 Hordijk 등이 「Rains-Asia」 project에서 추정된 결과에 비해서는 상대적으로 낮은 증가율이나 여전히 대부분의 아시아 국가들이 고속 경제성장을 유지하고 있어서 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>의 배출량은 지속적으로 증가할 것으로 예측된다.

동북아 지역은 급속한 산업화의 영향으로, 아시아에서도 에너지 수요가 빠르게 증가하고 있다. 특히 중국은 이 지역 SO<sub>2</sub> 배출량의 87 %를 차지하여, 그 기여도가 가장 큰 것으로 나타나고 있다. 중국의 SO<sub>2</sub> 배출량은 지난 20년간 3배 이상 증가했으며, 2020년에는 1990년에 비해 최대 3배정도 더 증가할 것으로 예측되고 있다. 이에 반해 우리나라의 연간 SO<sub>2</sub> 배출량은 중국의 약 5 % 정도로 추정되고 있다. NO<sub>x</sub> 역시 SO<sub>2</sub>와 유사하게 중국과 일본이 각각 약 70 %와 15 %를 배출하는 것으로 나타나고 있다.

우리나라는 편서풍의 풍하 측에 위치하고 있어서 대륙으로부터 장거리 수송되는 인위적 기원의 대기오염물질은 물론 황사와 같은 토양입자의 영향도 크게 받는 것으로 조사되고 있다(He *et al.*, 2003; Shim *et al.*, 2004). 중국에서 발생한 오염물질은 아황산가스의 23 %, 먼지의 18 %가 한반도에 영향을 미치는 것으로 나타나고 있고, 그 양은 매년 5 ~ 10 %의 증가율을 보이고 있다. 특히 최근에 발생한 황사의 경우 한국, 일본뿐만 아니라 태평양을 가로질러 북미지역까지 이동하고 있어서 입자상 오염물질 문제가 더욱 심화되고 있다(Hasar *et al.*, 2001).

이러한 동북아시아 대기오염물질 장거리 이동현상의 규명 및 협력 방안 모색을 위해 정부도 다각적인 노력을 기울이고 있다. 특히 한·중·일 장거리이동 대기오염물질 공동연구사업(LTP, Long-range Transboundary Air Pollutants in Northeast Asia)은 그 대표적인 예이다. 2004년 10월에 중국 샤먼에서 개최된 제 7차 회의에서는 3국이 합의한 중국 대련, 일본 오키, 그리고 우리나라 강화도와 제주도 고산 지역 등 8개 지점을 대상으로 지표 및 상층의 대기오염물질(SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>) 공동관측 결과를 발표하였다. 이 결과를 보면, 1998년을 기준으로 한 해 동안 우리나라에 침적된 전체 황산화물 465,000 톤 중 약 20%에 해당하는 93,509 톤이 중국으로부터 이동된 것으로 조사되었다(환경부, 2004).

최근에 아시아 지역에서 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 체계적으로 연구하기 위하여 APARE/PEACAMPOT, PEM (Pacific Exploratory Mission)-West, ACE (Aerosol Characterization Experiment)-Asia, ABC (Atmospheric Brown Cloud) 등과 같은 국제공동연구가 수행되었다. 이러한 연구를 위한 국내 지상관측지점으로는 제주도가 아주 적합한 것으로 알려져 있다. 제주도는 중국과 일본의 중앙에 위치하고 있고, 자체적인 오염원 발생이 미미한 청정지역이다. 따라서 한반도 외부에서 장거리 이동된 오염물질의 양을 보다 효율적으로 측정할 수 있는 조건을 갖추고 있다(Ichikawa *et al.*, 1998; Ma *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2004). 이러한 이유로 1991년 9월에 PEM-West A, 1994년 2월에 PEM-West B, 2001년 3월에 ACE-Asia, 2005년 3월에 ABC 등이 본 연구의 수행 위치인 제주도 고산 지역에서 이루어 졌다.

이러한 월경성(transboundary) 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하기 위한 선행 연구들을 보면, 시간적, 경제적 어려움 때문에 주로 단기간에 걸친 집중측정 형식으로 이루어졌다. 따라서 기초자료 축적을 위한 보다 지속적이고 장기적인 측정의 필요성을 충분히 충족시키지 못하고 있다(Park *et al.*, 2003, 2004; Arimoto *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2005). 본 연구는 제주도 고산 측정소와 한라산 1100 고지의 두 배경농도 지역에서 대기 에어로졸을 지속적으로 채취하여, 각종 성분들을 분석한 결과이다. 또 국내 대기오염 배경농도 측정은 물론 저지대와 고지대 대기 에어로졸의 조성 및 오염 특성을 다각적인 방법으로 조사한 결과이다.

## II. 실험

### 1. 측정소 설비 및 측정기기

#### 1) 측정소 설비

본 연구를 위한 측정소는 제주도 북제주군 한경면 고산리 소재 수월봉(33°28' N, 127°17' E)과 제주도 한라산 중턱의 해발고도 1100 m 고지(33°21' N, 126°27' E) 두 지점이다. 고산 측정소는 바다와 바로 인접해 있으며 산업시설이 거의 없는 청정지역으로, 제주 고층 레이더 기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어져 있는 해발 72 m의 언덕위에 위치하고 있다. 한라산 1100 고지 측정소는 제 2횡단도로에서 서쪽으로 약 500 m 떨어진 청정지역이다. 각 측정소에는 컨테이너를 설치하였고, 측정기기는 컨테이너 내부에 탑재하였다. 컨테이너 내부에는 기기작동에 적합한 온도와 습도를 유지하기 위하여 에어컨과 제습기를 설치하였다. 또 AVR을 사용하여 안정한 전원을 공급하였다.

#### 2) 측정기기

##### (1) High Volume Tape Sampler

대기 중의 에어로졸 시료는 일본 KIMOTO Electric사에서 제작한 high volume tape sampler(모델 195 A)를 사용하여 채취하였다. 이 sampler는 roll type의 PTFE (polytetrafluoroethylene) 필터(Sumitomo Electric, 100 mm × 10 m)를 사용하여 연속적으로 시료를 채취할 수 있는 자동시스템이며, 시료의 채취시간을 임의로 조절할 수 있는 timer가 부착되어 있다. High volume tape sampler는 측정소의 컨테이너 내부에 탑재하였고, 흡입관(길이 7 m, 내경 38 mm인 flexible hose)은 컨테이너 측면을 관통시켜 지상 6 m 높이의 에어로졸이 채취될 수 있도록 설치하였다.

##### (2) Inductively Coupled Plasma Spectrophotometer

에어로졸의 금속 및 황 성분(Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V,

Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd)은 ICP-AES(Thermo Jarrell Ash, Model IRIS-DUO)를 사용하여 분석하였다. ICP-AES는 Simultaneous mode 가능형, Radial/Axial Plasma 선택형이고, 40.68 MHz의 RF frequency를 조사할 수 있도록 구성되어 있다.

### (3) Microwave Digestion System

에어로졸의 금속성분은 에어로졸 필터를 혼산 용액에 침적시켜 마이크로파 분해 장치로 용출시켰으며, 마이크로파 분해 장치는 미국 CEM사의 model MAR-5를 사용하였다.

### (4) Ion Chromatograph

에어로졸의 주요 양이온 및 음이온 성분들은 Metrohm사의 Modula Ion Chromatograph를 사용하여 분석하였다. 이 때 분리용 컬럼은 음이온 분석에 Metrohm Metrosep A-SUPP-4 분리관을, 양이온 분석에는 Metrohm Metrosep Cation 1-2-6 분리관을 사용하였고, 검출기는 conductivity detector를 사용하였다.



## 2. 대기 에어로졸 시료의 채취 및 분석

### 1) 대기 에어로졸 시료 채취

에어로졸 시료는 High volume tape sampler를 사용하여 24시간 단위로 2001년 1월부터 2004년 6월까지 4년간 채취하였다. 시료 채취용 필터는 테프론 재질(PTFE)의 롤 테이프형(100 mm × 10 m)으로 한 개의 롤 테이프가 완전히 감길 때마다 sampler로부터 필터를 분리하여 대기 에어로졸을 분석하였다. PTFE 필터는 시료가 채취된 부분을 원형으로 잘라낸 뒤, 이를 2등분하여 한 개는 수용성 성분, 나머지 한 개는 금속 성분 분석에 이용하였다. 또한 시료 채취 시 공기의 유속은 대략 170 L/min이 되도록 조절하였으며, 총 공기의 유량은 기록계의 기록지에 표시된 유속 및 시간을 대조하여 계산하였다(Park *et al.*, 2004).

### 2) 수용성 성분 분석

#### (1) 시료의 전처리

수용성 성분 분석용 필터는 에탄올 0.2 mL로 침적시킨 후 초순수 50 mL를 가하여 초음파 세척기에서 30분간 수용성 성분을 용출시키고, 재차 진탕기(shaker)에서 1시간 동안 진탕하였다. 이 때 용기는 125 mL 용량의 PE병을 사용하였다. 용출액은 0.45  $\mu\text{m}$  필터(Whatman, PVDF syringe filter, 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 및 음이온 분석용 시료로 이용하였다.

### (2) 수용성 성분 분석

수용성 성분은 ion chromatography(IC)법으로 동시에 분석하였다. IC는 2개의 Metrohm Modula IC와 autosampler를 동시에 연결시킨 시스템으로 시료를 1회 주입하여 양이온과 음이온을 동시에 분석할 수 있도록 구성되어 있다.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  양이온은 Metrohm Modula IC (907 IC pump, 732 IC detector)를 사용하여 Metrohm Metrosep Cation 1-2-6 컬럼, 1.0 mL/min 유속, 20  $\mu\text{L}$  주입량, 4.0 mM tartaric acid / 1.0 mM pyridine-2,6-dicarboxylic acid 용리액의 조건으로 분석하였다. 또  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  음이온은 Metrohm Modula IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-4 컬럼, 1.0 mL/min 유속, 100  $\mu\text{L}$  주입량, 1.8 mM  $\text{NaHCO}_3$  / 1.7 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용리액, 0.1 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  써프्रेस 용액의 조건으로 분석하였다. 이 때 수용성 이온성분을 분석하기 위한 IC의 검출한계와 상대표준오차(RSE)는 Table 1과 같다.

Table 1. Method detection limit(ppb) and RSE for IC analysis.

	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
MDL	0.19	0.13	1.62	2.42	1.47	0.40	0.32	0.89
RSE	0.03	0.03	0.09	0.06	0.10	0.05	0.04	0.13

### 3) 금속 및 황 성분 분석

#### (1) 시료의 전처리

대기 에어로졸 시료가 채취된 필터는 비닐봉지에 밀봉하여  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  냉동고에 보관하였고, 대략 3개월 간격으로 동시에 분석하였다. 대기 에어로졸의 금속 및 황 성분은

'EPA Method 3051A'의 방법으로, 마이크로파 분해 장치를 사용하여 혼산 용액으로 용출시켰다. 시료가 채취된 필터를 테프론 용기에 넣고 진한 질산 9 mL와 진한 염산 3 mL를 가한 후 마이크로파를 조사하여 5.5분 동안 온도를 175 °C로 올리고, 다시 이 온도에서 4.5분간 유지시킨 후 10분간 서서히 온도를 떨어뜨려 분해하였다. 마이크로파 분해를 거친 용액은 0.45  $\mu\text{m}$  필터로 여과하여 불용성 입자를 거른 후 초순수를 사용하여 25 mL로 희석하여 ICP 분석용 시료로 사용하였다.

## (2) 금속 및 황 성분 분석

전처리를 거친 에어로졸의 금속 성분들은 ICP법으로 Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Zn, Pb, Mn, Ti, Ba, Cu, Sr, V, Ni, Cr, Mo, Cd, Co 등의 금속 성분과 S 성분을 분석하였다. ICP 분석 시 표준용액은 AccuStandard사의 ICP용 1000 ppm 용액을 초순수와 혼산 용액으로 희석하여 조제하였다. 이 때 희석용매는 매트릭스 효과를 최소화시키기 위하여 시료의 전처리 과정과 동일한 비율로  $\text{HNO}_3$ 과 HCl을 혼합한 용액을 사용하였다. 검량선 작성 시 사용한 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.01 ~ 5.0  $\mu\text{g/mL}$ , 저 농도 성분들은 0.01 ~ 1.0  $\mu\text{g/mL}$  범위로 조제하였다. 이 때 19종의 금속 성분과 황을 분석하기 위한 ICP-AES의 조건 및 검출한계는 Table 2와 같다.

Table 2. Instrumental conditions and detection limit(ppm) for ICP-AES analysis.

Instrument		Thermo Jarrel Ash, Model IRIS-DUO			
Operation Mode	Simultaneous mode	RF Power	1150 W		
Plasma Type	Radial, Axial	Ar Flow Rate	Outer = 16.0 L/min Inner = 0.5 L/min Nebulizer = 28, 35 psi		
RF Frequency	40.68 MHz	Pump Rate	130 rpm		
Element	Detection Wavelength (nm)	Detection Limit (ppm)	Element	Detection Wavelength (nm)	Detection Limit (ppm)
Al	396.152	0.0003 ~ 0.0280	Fe	259.837	0.0003 ~ 0.0130
Ca	317.933	0.0003 ~ 0.0050	Na	588.995	0.0000 ~ 0.0560
K	766.490	0.0006 ~ 0.0810	Mg	202.582	0.0006 ~ 0.0360
Ti	334.941	0.0000 ~ 0.0090	Mn	257.610	0.0000 ~ 0.0006
Ba	233.527	0.0003 ~ 0.0060	Sr	346.446	0.0006 ~ 0.0060
Zn	213.856	0.0003 ~ 0.0020	V	309.311	0.0003 ~ 0.0060
Cr	267.716	0.0000 ~ 0.0050	Pb	220.353	0.0090 ~ 0.0150
Cu	324.754	0.0003 ~ 0.0033	Ni	221.647	0.0006 ~ 0.0080
Co	228.616	0.0000 ~ 0.0030	Mo	202.030	0.0003 ~ 0.0040
Cd	214.438	0.0000 ~ 0.0030	S	182.034	0.0012 ~ 0.0800



### Ⅲ. 결과 및 고찰

#### 1. 대기 에어로졸 성분의 농도 비교

##### 1) 수용성 성분의 농도 비교

제주도 고산 지역과 한라산 1100 고지 두 지역에서 2001년 1월부터 2004년 6월에 걸쳐 4년간 고산지역 208개, 한라산 1100 고지 208개 총 416개의 TSP 에어로졸을 동시에 채취하고, 수용성 성분을 분석하였다. 그리고 그 결과를 Table 3에 수록하였다. 표에서  $nss-SO_4^{2-}$ 는 비해염(non-sea salt)  $SO_4^{2-}$ 의 농도로,  $SO_4^{2-}$ 의 총 농도에서 해염에 기인한  $SO_4^{2-}$  농도를 뺀, ' $[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - [Na^+] \times 0.251$ '의 식에 의해 계산하였다.  $nss-Ca^{2+}$  역시 비해염  $Ca^{2+}$ 의 농도로, ' $[nss-Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - [Na^+] \times 0.04$ '의 식에 의해 계산하였다(Ho *et al.*, 2003; Nishikawa *et al.*, 1991; Yoshizumi *et al.*, 1986; Lester *et al.*, 1980).

Table 3의 결과에서 보는 바와 같이 4년간의 평균 농도는 고산 지역에서  $nss-SO_4^{2-}$  ( $5.34 \mu g/m^3$ ) >  $Na^+$  ( $1.86 \mu g/m^3$ ) >  $NO_3^-$  ( $1.72 \mu g/m^3$ ) >  $Cl^-$  ( $1.70 \mu g/m^3$ ) >  $NH_4^+$  ( $1.42 \mu g/m^3$ ) >  $Mg^{2+}$  ( $0.33 \mu g/m^3$ ) >  $K^+$  ( $0.31 \mu g/m^3$ ) >  $nss-Ca^{2+}$  ( $0.30 \mu g/m^3$ ) 순으로 높게 나타났다. 또 한라산 1100 고지에서는  $nss-SO_4^{2-}$  ( $4.16 \mu g/m^3$ ) >  $NH_4^+$  ( $1.26 \mu g/m^3$ ) >  $NO_3^-$  ( $0.78 \mu g/m^3$ ) >  $Na^+$  ( $0.40 \mu g/m^3$ ) >  $nss-Ca^{2+}$  ( $0.28 \mu g/m^3$ ) >  $K^+$  ( $0.23 \mu g/m^3$ ) >  $Cl^-$  ( $0.18 \mu g/m^3$ ) >  $Mg^{2+}$  ( $0.10 \mu g/m^3$ )의 순으로 높은 농도를 나타내었다.

수용성 성분들 중에서는 두 지역 모두에서  $nss-SO_4^{2-}$ 이 가장 높은 농도를 보였다.  $SO_4^{2-}$  성분은 대부분 화석연료의 연소에 의해 발생한  $SO_2$ 가 대기 중 화학반응을 통해  $SO_4^{2-}$  형태로 산화되며, 일사량 및 유기 산화물, 탄소, 암모니아 등의 타 오염물질의 농도에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있다(강병욱, 1998). 또 대기 중으로 방출된 황 화합물은 황산염으로 변환되어 산성우와 건성침착 등의 형태로 주변지역의 생태계와 자연환경, 주민건강에 해로운 영향을 미치고, 대기 에어로졸 생성에 중요한 역할을 한다. 또한 황산염입자는 입자상 에어로졸 상태로 존재하여 직접적으로 빛을 산란 혹은 흡수시키고, 간접적으로는 구름의 응결핵으로 작용하여 지구복사 체계를 변화 시킨

다(Koch, 2001; Charlson *et al.*, 1991; Prospero, 1999). 또  $\text{NO}_3^-$  역시  $\text{SO}_4^{2-}$ 와 마찬가지로 대부분 인위적 요인의 발생기원을 나타내고, 1차 오염물질인  $\text{NO}_x$ 가 산화과정을 거쳐 생성되는 2차 오염물질이다.  $\text{NO}_3^-$ 의 발생은 대부분 화석 연료의 사용과 관련이 크고, 난방, 자동차, 산업 활동 등의 영향으로 발생하는 대표적인 인위적인 오염물질이다(박경윤 등, 1994).

고산 지역과 1100 고지에서 주요 이온성분들을 비교해본 결과  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  성분들은 고산 지역이 각각 1.42, 0.30, 0.31  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1100 고지에서 각각 1.26, 0.28, 0.23  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 두 지역 간에 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 해염 성분인  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$ 는 고산지역이 각각 1.86, 1.70  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1100 고지에서 각각 0.40, 0.18  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 1100 고지에서 훨씬 높게 나타났다. 그리고 전체적으로 수용성 성분들의 절대농도는 고산 지역이 1100 고지보다 1.1 ~ 9.4배 더 높은 경향을 보였다.

Table 3. Concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble components at Gosan and 1100 Site between 2001 and 2004.

Species	Gosan Site					1100 Site					Gosan/ 1100
	2001	2002	2003	2004	Mean	2001	2002	2003	2004	Mean	
$\text{NH}_4^+$	1.16	1.66	1.40	1.47	1.42	1.14	1.17	1.32	1.40	1.26	1.13
$\text{Na}^+$	2.34	1.82	1.57	1.70	1.86	0.26	0.40	0.43	0.50	0.40	4.64
$\text{K}^+$	0.23	0.36	0.31	0.35	0.31	0.13	0.26	0.21	0.32	0.23	1.35
$\text{Mg}^{2+}$	0.25	0.31	0.19	0.55	0.33	0.05	0.09	0.11	0.13	0.10	3.30
$\text{NO}_3^-$	1.33	2.08	1.59	1.88	1.72	0.46	1.03	0.64	0.98	0.78	2.21
$\text{Cl}^-$	1.78	1.84	1.23	1.93	1.70	0.12	0.21	0.17	0.21	0.18	9.44
$\text{nss-Ca}^{2+}$	0.19	0.62	0.17	0.24	0.30	0.15	0.44	0.14	0.40	0.28	1.07
$\text{nss-SO}_4^{2-}$	4.72	6.47	4.79	5.38	5.34	3.51	4.15	4.14	4.82	4.16	1.28

## 2) 금속 및 황 성분의 농도 비교

대기 중의 에어로졸 입자들은 성분 조성이나 입자 크기에 따라 인간의 건강이나 식물의 생육에도 크게 영향을 미치고, 다양한 종류의 대기오염물질을 흡착한 상태로

부유된다. 일반적으로 금속 성분들의 발생기원을 보면, Al, Ca, Fe, Zn, Mn, Mg 등은 주로 토양 혹은 먼지의 비산에 의해 대기 에어로졸에 유입된다. 그리고 Ni, V 등은 연료의 연소 과정, Pb는 자동차의 배출가스, Cu, Cd, Zn, Cr, Pb 등은 소각 과정, Na, K, Mg 등은 해염에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다(Huang *et al.*, 1994). 또 대기 중의 Pb 성분은 주로 자동차의 배출가스에서 발생되어 대부분 유기금속 화합물로 존재하고, 부분적으로 Cu, Cd, Zn, Cr 등과 함께 소각 과정에서 발생되기도 한다. 또한 Cu는 식물 및 동물의 필수원소로서 생물체내의 미량 성분으로 자연계에 널리 분포되고 있고, 토양, 천연수, 해수, 그리고 생물기원인 석탄, 석유 등에도 농축되어 있다. 한편 Cd은 특히 첨아연광(ZnS) 및 맥아연광(ZnCO<sub>3</sub>)에 함유되어 있고, Zn과 함께 자연계에 널리 분포되어 있다. Cd은 다량 섭취할 경우 신장장애와 골 연화 현상을 일으키며, 물이나 음식 혹은 분질을 통하여 인간의 체내로 들어오게 되며 용해된 형태에서는 신속하게 체내에 흡수되며, 간이나 신장에 영향을 주게 된다. 심할 경우 폐부종이나 영구적인 폐의 손상을 입을 수도 있다(안승구 등, 2001). 그리고 Cr은 지각 중에 0.01 %정도 함유되어 있고, 자연에는 주로 크롬철광(FeOCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)으로 존재한다. 크롬은 생체에서 필수 원소로서 글루코스나 지방질의 대사, 단백질합성에 관여하고 있으며, 단백질 분해 효소의 성분이기도 하다. 그러나 Cr이 부족하면 당뇨병이 되거나 콜레스테롤 등 지방질계 물질의 혈중 농도가 높아져 혈관에 침착하여 동맥경화를 일으켜 심장병 등의 원인이 되기도 하고 다량으로 흡수될 경우 중독현상으로 폐, 기도부착에 의한 궤양이나 폐암, 비충격천공 등을 일으키는 것으로 알려져 있다(<http://here.cd21.net/report-94-4.html>).

2001년 1월부터 2004년 6월까지 두 지점에서 채취한 대기 에어로졸의 금속 및 황 성분 분석 결과를 Table 4에 수록하였다. 이들 각 성분들의 4년간 평균농도를 비교해 본 결과 고산 지역은 S > Na > Mg > Al > Ca > Fe > K > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ba > Ni > Cu > Sr > Cr > Mo > Cd > Co의 순으로 주로 인위적 발생기원을 나타내는 S의 농도가 가장 높고, 다음으로 Na, Mg 등의 해염 성분, 그리고 Al, Ca, Fe, K 등의 토양 성분들이 대체적으로 높은 농도를 보였다. 또한 1100 고지에서 각 성분들의 농도를 비교해 본 결과, 평균 농도는 S > Ca > Al > Fe > K > Na > Mg > Zn > Pb > Mn > Ti > Ni > Mo > Ba > Sr > V > Cu > Cr > Co > Cd의 순으로 나타났다. 한라산 1100 고지 역시 S가 가장 높은 농도를 나타내었고, 다음으로 Ca, Al, Fe, K 등이 높은 농도를 보였다.

그러나 이러한 경향은 고산 지역과는 다소 다른 것으로 1100 고지에서는 토양기원이 상대적으로 높은 반면 고산 지역에서는 Na, Mg 등의 해염 성분들이 더 높게 나타나는 것으로 확인되었다.

Table 4. Concentrations of metals and sulfur at Gosan and 1100 Site between 2001 and 2004.

Species	Gosan Site					1100 Site					Gosan/ 1100
	2001	2002	2003	2004	Mean	2001	2002	2003	2004	Mean	
Al	0.37	1.01	0.24	0.54	0.54	0.10	0.56	0.12	0.21	0.25	2.16
Fe	0.21	0.76	0.19	0.21	0.34	0.10	0.54	0.11	0.20	0.24	1.42
Ca	0.24	0.94	0.23	0.40	0.45	0.16	0.62	0.17	0.33	0.32	1.40
$\mu\text{g}/\text{m}^3$ Na	1.21	1.68	0.36	0.23	0.87	0.29	0.30	0.08	0.08	0.19	4.78
K	0.22	0.56	0.19	0.14	0.28	0.16	0.38	0.12	0.17	0.21	1.33
Mg	0.20	0.49	1.21	0.59	0.62	0.07	0.28	0.05	0.08	0.12	5.17
S	1.37	2.33	1.66	1.61	1.74	0.71	1.19	0.88	1.29	1.02	1.71
Ti	15.11	35.54	12.58	13.97	19.30	5.75	19.31	4.55	7.98	9.40	2.05
Mn	9.66	28.51	9.57	12.75	15.12	6.03	21.28	5.71	9.81	10.71	1.41
Ba	2.45	8.41	3.12	4.35	4.58	1.93	6.47	1.42	3.07	3.22	1.42
Sr	2.43	5.00	2.06	2.39	2.97	2.87	6.24	1.22	1.72	3.01	0.99
Zn	29.07	56.84	45.81	31.81	40.88	26.49	30.86	35.47	39.60	33.11	1.24
V	4.12	7.55	3.67	7.46	5.70	1.33	3.07	1.99	2.80	2.30	2.48
$\text{ng}/\text{m}^3$ Pb	22.15	46.58	29.71	15.38	28.45	28.47	47.22	12.19	17.01	26.22	1.08
Cr	1.59	3.30	1.13	0.92	1.73	1.53	3.34	1.10	0.79	1.69	1.02
Cu	2.82	4.67	4.42	2.07	3.49	1.64	2.42	1.69	1.80	1.89	1.85
Ni	2.56	5.23	3.02	3.19	3.50	3.00	6.58	3.80	3.01	4.10	0.85
Co	0.29	0.94	0.20	0.19	0.40	0.98	1.21	0.41	0.47	0.77	0.52
Mo	0.60	0.77	1.03	1.46	0.97	0.97	1.54	6.02	5.34	3.47	0.28
Cd	0.68	0.94	0.82	0.47	0.73	0.86	0.94	0.41	0.39	0.65	1.12

## 2. 연도별 농도 비교

### 1) 수용성 성분의 연도별 농도 비교

Table 3과 Figure 1에서 보는 바와 같이 고산지역의 연도별 평균농도는 2001년에  $nss-SO_4^{2-} > Na^+ > Cl^- > NO_3^- > NH_4^+ > Mg^{2+} > K^+ > nss-Ca^{2+}$ , 2002년에  $nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > Na^+ > NH_4^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+}$ , 2003년에  $nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > Na^+ > NH_4^+ > Cl^- > K^+ > Mg^{2+} > nss-Ca^{2+}$ , 2004년에  $nss-SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > Na^+ > NH_4^+ > Mg^{2+} > K^+ > nss-Ca^{2+}$ 의 순으로 나타났다. 또 한라산 1100 고지의 연도별 평균농도는 2001년에  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Cl^- > Mg^{2+}$ , 2002년에  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > nss-Ca^{2+} > Na^+ > K^+ > Cl^- > Mg^{2+}$ , 2003년에  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > K^+ > Cl^- > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+}$ , 2004년에  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Cl^- > Mg^{2+}$  순으로 4년간 거의 유사한 경향을 보였다.

고산에서  $nss-SO_4^{2-}$  농도는 2001년  $4.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2002년  $6.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2003년  $4.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2004년  $5.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났으며, 2002년도에 가장 높은 농도를 보였고 2001년도에는 가장 낮은 농도를 보였다. 1100 고지에서는  $nss-SO_4^{2-}$  농도는 2001년  $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2002년  $4.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2003년  $4.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2004년  $4.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 고산 지역과는 달리 2004년에 가장 높은 농도를 보였고 2001년에는 고산 지역과 마찬가지로 가장 낮은 농도를 나타냈다.

$NO_3^-$ 의 농도를 보면, 고산 지역에서 2001년  $1.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2002년  $2.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2003년  $1.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2004년  $1.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2002년도에 가장 높고, 2001년이 가장 낮은 농도를 보여  $nss-SO_4^{2-}$  농도와 같은 경향을 보였으나, 1100 고지에서의 농도는 2001년  $0.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2002년  $1.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2003년  $0.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2004년  $0.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2004년에 가장 높고, 2001년에 가장 낮은 것으로 나타났다.

고산 지역에서  $nss-Ca^{2+}$ 의 농도는 2001년  $0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2002년  $0.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2003년  $0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2004년에는  $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 나타내어, 2002년에 농도가 가장 높고 2001년에 농도가 가장 낮은 것으로 조사되었다. 1100 고지는 2001년  $0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2002년  $0.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2003년  $0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2004년에는  $0.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 나타내어 2002년의 농도가 가장 높고, 2003년에 농도가 가장 낮게 나타났다.

또한,  $NH_4^+$  성분은 고산에서 2001 ~ 2004년에 각각  $1.16, 1.66, 1.40, 1.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값

을 보여 2002년에 가장 높은 농도를 나타내었고, 2001년에 가장 낮은 농도를 보인 반면, 1100 고지지역에서는 2001 ~ 2004년에 각각 1.14, 1.17, 1.32, 1.40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 2004년에 가장 높고 2001년에 가장 낮은 농도를 보였다.

그리고 전체 수용성 성분들의 농도를 연도별로 비교해본 결과, 고산 지역에서는 2002년에 농도가 가장 높고 2003년에 가장 낮게 나타났고, 1100 고지에서는 2004년에 가장 높고 2001년이 가장 낮게 나타남을 확인 할 수 있었다.

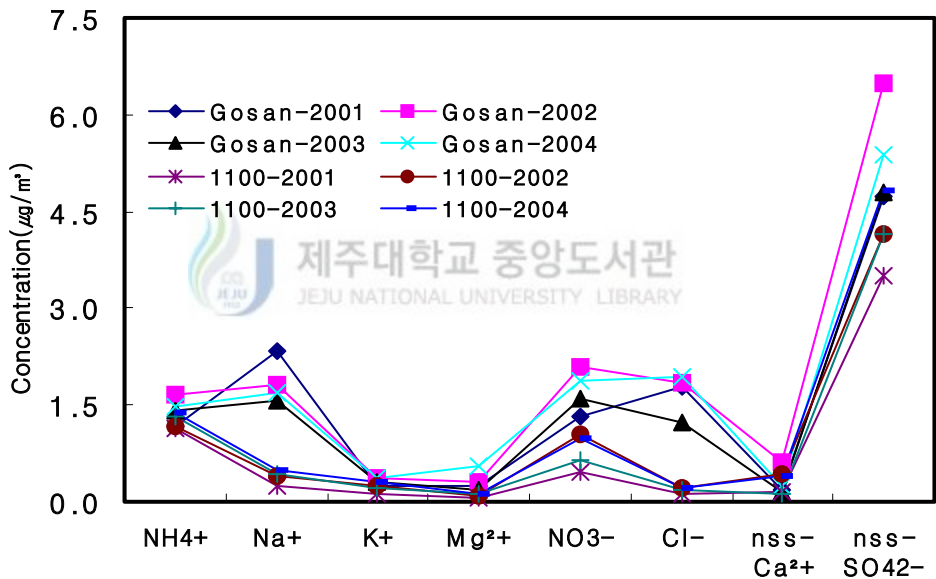


Figure 1. Comparison of annual mean concentrations of water-soluble components at Gosan and 1100 Site.

## 2) 금속 및 황 성분의 연도별 농도 비교

고산 지역과 한라산 1100 고지 대기 에어로졸 중의 19종 금속 과 황 성분의 농도를 연도별로 비교하여 Table 4와 Figure 2 ~ 3에 나타내었다. 각 성분의 연도별 농도는 고산지역에서 2001년에  $S > Na > Al > Ca > K > Fe > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn$ 의 순으로 높게 나타났다. 2002년에는  $S > Na > Al > Ca > Fe > K > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn$ , 2003년에는  $S > Mg > Na > Al > Ca > Fe > K > Zn > Pb > Ti > Mn$ , 2004년에는  $S > Mg > Al > Ca > Na > Fe > K > Zn > Pb > Ti > Mn$ 의 농도 순서를 나타내었다.

또 한라산 1100 고지에서는 2001년에  $S > Na > Ca > K > Al > Fe > Mg > Pb > Zn > Mn > Ti$ , 2002년에  $S > Ca > Al > Fe > K > Na > Mg > Pb > Zn > Mn > Ti$ , 2003년에  $S > Ca > Al > K > Fe > Na > Mg > Zn > Pb > Mo > Mn$ , 2004년에  $S > Ca > Al > Fe > K > Na > Mg > Zn > Pb > Mn > Ti$ 의 순서로 높은 농도를 나타내었다. 반면에 이를 제외한 나머지 성분들은 모두 비교적 낮은 수준의 농도를 보였다.

이 중 비교적 함량이 큰 S와 Al, Ca, Fe, Na, Mg의 농도를 비교해 보면, S의 경우 고산 지역은 2001 ~ 2004년에 각각 1.37, 2.33, 1.66, 1.61  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2002년에 가장 높고 2001년에 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다. 또한 토양의 지표성분들 중 Al은 2001 ~ 2004년에 각각 0.37, 1.01, 0.24, 0.54  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Ca은 각각 0.24, 0.94, 0.23, 0.40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Fe은 각각 0.21, 0.76, 0.19, 0.21  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타내 세 성분 모두 2002년에 농도가 가장 높고 2003년에 가장 낮게 나타났다. 해염의 주요 성분인 Na과 Mg의 농도는 2001 ~ 2004년에 Na가 각각 1.21, 1.68, 0.36, 0.23  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Mg은 각각 0.20, 0.49, 1.21, 0.59  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 나타내었다.

반면에 한라산 1100 고지에서는 S의 평균 농도가 2001 ~ 2004년에 각각 0.71, 1.19, 0.88, 1.29  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타나 고산 지역과 마찬가지로 2002년에 가장 높고 2001년에 상대적으로 낮게 나타났다. 토양의 지표성분들 중 Al은 2001 ~ 2004년에 각각 0.10, 0.56, 0.12, 0.21  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Ca은 각각 0.16, 0.62, 0.17, 0.33  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Fe은 각각 0.10, 0.54, 0.11, 0.20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타나 고산 지역과 비슷한 경향을 확인할 수 있었다. 또한, 해염의 주요 성분인 Na과 Mg의 농도는 Na의 경우 2001 ~ 2004년에 각각 0.29, 0.30, 0.08, 0.08  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Mg의 경우 각각 0.07, 0.28, 0.05, 0.08  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 나타내어, 고산 지역과 경향은 비슷했으나 절대적인 농도에서 고산 지역이 1100 고지 보다 높게 나타나는 것으로 확인되었다.

이와 같이 금속과 황 성분들의 농도를 연도별로 비교해본 결과, 수용성 성분과 유사하게 고산 지역에서는 2002년 > 2003년 > 2004년 > 2001년, 한라산 1100 고지는 2002년 > 2004년 > 2001년 > 2003년 순으로 나타났고 두 지역 모두 2002년에 가장 높은 농도를 보인 것으로 조사되었다.

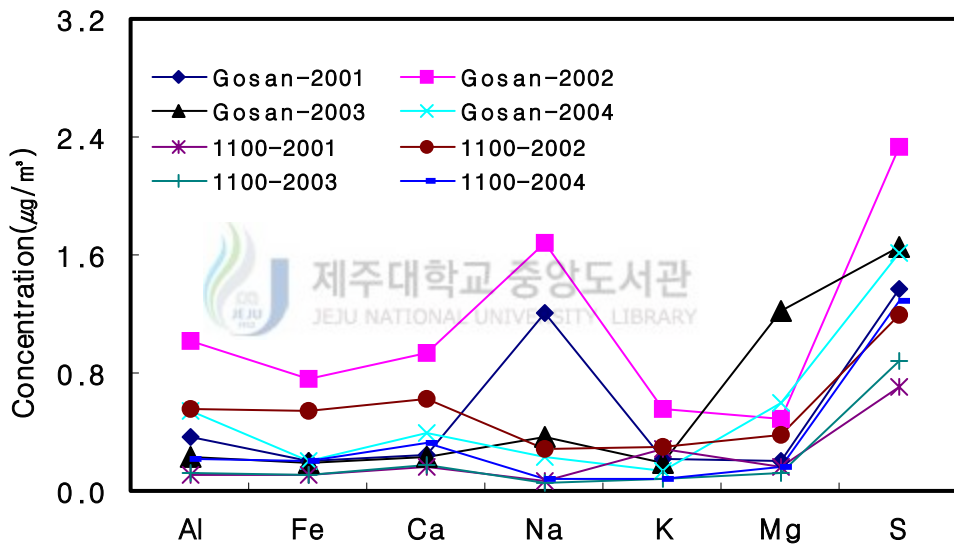


Figure 2. Comparison of annual mean concentrations of S, Al, Fe, Ca, Na, K and Mg components at Gosan and 1100 Site.



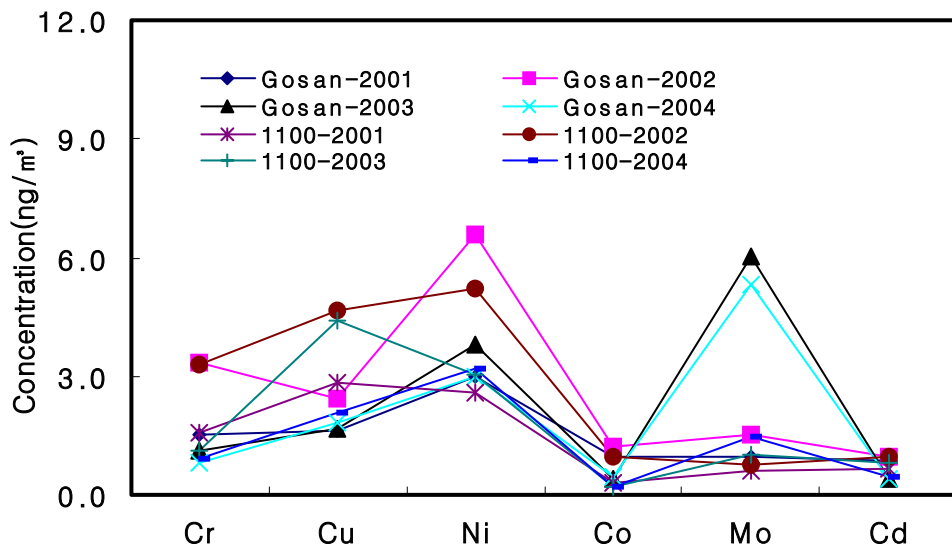


Figure 3. Comparison of annual mean concentrations of Ti, Mn, Ba, Zn, Sr, V, and Pb components at Gosan and 1100 Site.

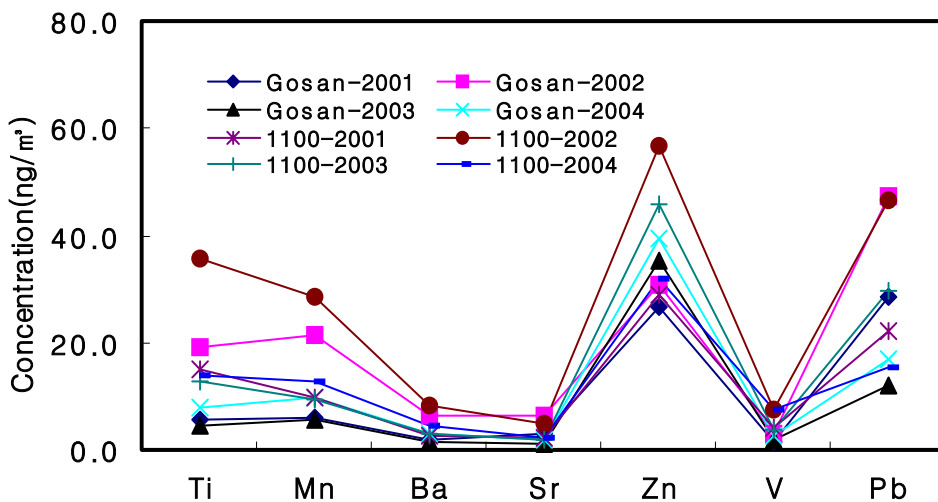


Figure 4. Comparison of annual mean concentrations of Cr, Cu, Ni, Co, Mo and Cd components at Gosan and 1100 Site.

### 3. 대기 에어로졸 성분의 계절별 농도 비교

#### 1) 수용성 성분의 계절별 농도 비교

고산 지역과 1100 고지의 대기 에어로졸 성분의 계절별 특성을 알아보기 위하여 수용성 성분의 농도를 계절별로 비교하였다. 그리고 그 결과를 Table 5와 Figure 5 ~ Figure 6에 수록하였다. Table 5의 결과와 같이, 고산 지역에서는  $nss-SO_4^{2-} > Na^+ > Cl^- > NO_3^- > NH_4^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+}$ , 1100 고지에서는  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > Na^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Cl^- > Mg^{2+}$ 의 농도 순위를 보여  $nss-SO_4^{2-}$  농도가 두 지역에서 모두 가장 높게 나타났다. 그리고  $nss-Ca^{2+}$ 을 제외한 나머지 성분들 모두가 1100 고지보다는 고산 지역에서 더 높은 농도를 보였다.

인위적 발생기원의 2차 입자인  $SO_4^{2-}$ 와  $NO_3^-$ 는 산성비, 시정악화 등 대기환경이나 인체에 주는 영향이 매우 크다. 특히  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  입자는 0.1 ~ 1.0  $\mu m$  입경범위에 대한 기여가 가장 크며, 호흡기 질환은 물론 대기의 시계감소에 직접적인 영향을 주는 것으로 알려져 있다(Appel, 1978).  $SO_4^{2-}$ 는 발생기원에 따라 해양입자 중에는  $Na_2SO_4$ , 토양 입자 중에는  $CaSO_4$  등의 1차 발생원과  $SO_2$ 의 산화에 의한 2차 입자가 혼합된 형태로 존재하나, 미세입자에서는 주로 2차 입자의 생성에 기인하는 것으로 알려져 있다(Whitby, 1978). 또한  $NO_3^-$  입자는 대기 중에서 계절적으로 큰 변화는 없으나 다른 이온 성분보다 온도와 습도에 영향을 크게 받는 것으로 알려져 있다. 따라서  $NO_3^-$  입자는 기온이 높은 여름철에는 가스상으로 존재하고 있다가  $NaCl$ 과 반응하여  $NaNO_3$ 를 형성하여 조대입자 영역에 주로 나타나지만, 기온이 낮은 겨울철에는 입자상의  $NO_3^-$ 로 전환된 후  $SO_4^{2-}$  입자와 함께 미세입자영역에서 증가하는 경향을 보인다(최금찬 등, 1994). 또  $Cl^-$ 는 소각 등의 연소과정에서  $HCl$  가스로 대기 중에 방출된 후, 가스상의  $NH_3$  과 반응하여  $NH_4Cl$ 의 2차 입자를 생성하고, 겨울철에 미세입자영역에서 농도가 증가한다고 알려져 있다(原, 1983).

우선 이러한 인위적 오염기원의  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  성분들을 계절별로 비교해보면,  $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도는 고산 지역에서 여름 > 봄 > 겨울 > 가을, 1100 고지에서 여름 > 봄 > 가을 > 겨울 순으로 높았다. 그리고 두 지역 모두에서 여름철에 가장 높은 농도를 나타낸 반면, 고산 지역에서는 가을, 1100 고지에서는 겨울철에 낮은 농도를 나타내었다. 또 고산/1100 고지의 농도비는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 1.4, 1.2, 1.3, 1.6배

로 봄과 겨울철에 더 큰 차이를 보였다.

또  $\text{NO}_3^-$ 의 경우 고산 지역과 1100 고지 모두 봄 > 겨울 > 가을 > 여름 순으로 나타났으며, 고산/1100 고지의 농도비는 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 1.7, 2.9, 2.7, 2.6배로  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와는 달리 봄에 그 차이가 가장 작고, 나머지 기간에는 더 큰 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로  $\text{NH}_4^+$ 은 동물의 배설물, 비료, 식물의 부식 등에 의해 주로 배출되며 이 중 약 80 % 정도가 동물의 배설물에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다 (Howells, 1995). 또  $\text{NH}_3$ 의 발생량을 결정하는 가장 중요한 인자는 생물학적 활성과 온도, 그리고 비료의 사용량 등인 것으로 보고되어 있다 (Pio *et al.*, 1996; Carmichael *et al.*, 1996).  $\text{NH}_4^+$ 의 농도를 계절별로 비교해 본 결과, 고산 지역에서는 여름 > 봄 > 겨울 > 가을 순으로, 1100 고지에서는 여름 > 봄 > 가을 > 겨울 순으로 높은 경향을 보였다. 그리고 두 지역에서 모두 온도가 높은 여름철에 가장 농도가 높게 나타났다. 또 계절별 고산/1100 고지 농도비는 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 1.3, 0.9, 1.0, 1.5배 차이를 보여,  $\text{NH}_4^+$ 은 다른 성분들에 비해 상대적으로 작은 농도차를 나타내는 것으로 조사되었다.

$\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 경우 고산 지역과 1100 고지 모두 봄 > 가을 > 겨울 > 여름 순으로 나타나 봄철에 농도가 가장 높고 여름철에 가장 낮게 나타났고, 봄철에  $0.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 여름철에  $0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 5.1배 더 높은 농도를 나타내었다. 봄철에  $\text{nss-Ca}^{2+}$  농도가 이처럼 크게 상승하는 것은 황사의 유입에 기인한 것으로 보이며, 제주 지역의 대기질이 중국의 영향을 크게 받고 있음을 의미한다 (Hayami *et al.*, 1998; Gregory *et al.*, 1996). 또 고산/1100 고지의 농도비는 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 1.0, 0.7, 1.7, 1.9배의 차이를 보여 봄철과 여름철에 비해 가을철과 겨울철에 더 큰 차이를 나타내었다.

해염 성분인  $\text{Na}^+$ 의 계절별 농도를 비교해 보면, 고산 지역에서는 겨울 > 가을 > 여름 > 봄, 1100 고지에서는 겨울 > 봄 > 가을 > 여름 순으로 나타났다. 고산 측정소는 해안가에 근접해 있어서 해염의 영향을 많이 받는 것으로 추측된다. 특히 강한 북풍이 우세한 겨울철에 이러한 영향을 많이 받을 것으로 추정된다. 그러나 1100 고지 측정소는 해안가에서 멀리 떨어져 있고, 고도가 높아 해양의 영향은 훨씬 작게 나타났고, 계절별로는 여름철이 가장 낮고 나머지 계절에는 비슷한 농도를 나타내었다. 또 고산/1100 고지 농도비는 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 3.6, 7.7, 5.5, 5.5배로 두 지역에서 아주 큰 차이를 보였다.

## 2) 금속 및 황 성분의 계절별 농도 비교

대기에어로졸 성분 중에서 19종의 금속과 황 성분의 농도를 계절별로 비교하였다. 그리고 그 결과를 Table 6 ~ Table 8 와 Figure 7 ~ Figure 12에 나타내었다. 이들의 계절별 조성은 대체적으로 모든 성분들이 봄철에 가장 높고, 여름철에 가장 낮은 경향을 보였다.

고산 지역에서 계절별 농도는 봄철에  $S > Al > Ca > Na > Mg > Fe > K > Zn > Ti > Pb > Mn > V > Ba > Sr > Ni > Cu > Cr > Cd > Mo > Co$ , 여름철에  $S > Na > Al > Mg > K > Ca > Fe > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ni > Cu > Ba > Cr > Sr > Mo > Cd > Co$ , 가을철에  $S > Na > Mg > Al > Ca > Fe > K > Zn > Pb > Ti > Mn > Ba > Cu > V > Sr > Ni > Cr > Mo > Cd > Co$ , 겨울철에  $S > Na > Mg > Ca > K > Al > Fe > Zn > Pb > Ti > Mn > Ba > Ni > Cu > V > Sr > Cr > Mo > Cd > Co$ 의 순으로 높은 농도를 나타내었다.

그리고 한라산 1100 고지에서 계절별 농도는 봄철에  $S > Ca > Al > Fe > K > Mg > Na > Pb > Zn > Mn > Ti > Ni > Ba > Sr > V > Mo > Cu > Cr > Co > Cd$ , 여름철에  $S > K > Ca > Na > Fe > Al > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn > Ni > Sr > Mo > Ba > Cu > Cr > V > Cd > Co$ , 가을철에  $S > Al > Ca > Fe > Na > K > Mg > Zn > Pb > Mn > Ti > Ba > Ni > Sr > Cr > V > Mo > Cu > Co > Cd$ , 겨울철에  $S > K > Ca > Mg > Al > Fe > Na > Pb > Zn > Mn > Ti > Ni > Mo > Sr > Ba > Cr > Cu > V > Co > Cd$ 의 순으로 높게 나타났다.

이들 성분들 중에서는 S와 Na, Al, Ca, Fe, K, Mg이 대체적으로 높은 농도를 나타내었다. 이 중 가장 높은 농도를 보이고 있는 S는 전 계절에 걸쳐 고산 지역과 1100 고지에서 4계절 모두 각각  $1.64 \sim 1.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.85 \sim 1.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 나타내어 가장 높은 농도를 보였다. 그리고 두 지역의 평균농도를 비교해 본 결과 고산 지역이 1100 고지에 비해 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 1.7, 1.8, 1.7, 2.2배 더 높았고, 절대 농도가 낮은 여름철과 겨울철에 그 편차가 더 큰 것으로 조사되었다. 또 고산 지역과 1100 고지 지역의 농도를 계절별로 비교해 본 결과, 고산은 봄 > 겨울 > 여름 > 가을, 한라산 1100 고지에서는 봄 > 여름 > 가을 > 겨울의 순으로 두 지역에서 모두 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었다. 그러나 고산 지역에서는 봄철 다음으로 겨울철과 여름철에 높은 농도를 나타낸 반면, 한라산 1100 고지에서는 여름철과 가을철의 순으로 높게 나타나 그 특성이 상이한 결과를 보였다. 이처럼 한라산 1100 고지에서 상대적으로

여름에 S 농도가 상승하는 것은 고도 차이에 따른 광화학 반응성의 차이에 기인하는 것으로 추정된다. 즉, 광화학반응에 의한 1차 오염물질( $\text{SO}_2$ )의 2차 오염물질( $\text{SO}_4^{2-}$ )로의 전환이 고도가 낮은 고산지역에 비해 한라산 1100 고지에서 훨씬 더 활발하게 일어나기 때문인 것으로 추정된다.

토양의 지표 성분인 Al은 고산 지역에서 봄, 여름, 가을, 겨울철의 평균농도가 각각 1.05, 0.37, 0.50, 0.32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 가장 높은 농도를 보였고, 다른 계절에 비해 2 ~ 3배 정도 더 큰 농도를 나타내었다. 다른 토양 기원의 Ca, Fe, K 성분들 역시 Al과 마찬가지로 봄철에 가장 높고, 여름철에 가장 낮은 경향을 보였다. Ca의 경우 고산 지역에서는 농도가 가장 낮은 여름철에 비해 봄철에 5.2배, 1100 고지에서는 3.7배 증가하였다. 또 Fe 역시 고산 지역과 1100 고지에서 각각 4.3배, 4.7배 증가하여, 봄철에 황사가 제주지역 대기질에 크게 영향을 미치는 것으로 추정된다. 황사입자를 구성하고 있는 황토입자의 주성분은 장석, 석영 등으로 주로  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , FeO, MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$  등을 포함하고 있고, 이중 가장 많이 분포되어 있는 원소는  $\text{Si} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{Fe}$ 의 순인 것으로 알려져 있다. 특히 토양의 지표성분인 Al, Ca, Fe, Ti, Ba, Sr 등이 황사가 집중된 봄철에 이와 같이 농도가 증가하는 것은 한반도 대기질이 중국의 영향을 많이 받고 있음을 반증하는 결과이다(국립환경연구원, 2005). 또 제주지역의 대기 에어로졸 성분들 역시 이러한 황사입자가 다량으로 유입되고 있음을 잘 뒷받침해 주고 있다.

또 인위적 기원 성분들의 농도를 계절별로 비교해 본 결과, Pb는 고산 지역에서 겨울 > 가을 > 봄 > 여름, 1100 고지에서는 겨울 > 봄 > 가을 > 여름의 순으로 대체적으로 겨울철에 가장 높고, 여름철에 낮은 경향을 보였다. 또 봄, 여름, 가을, 겨울철에 1100 고지/1100 고지의 농도비는 각각 0.8, 1.0, 1.3, 1.1배로, 봄철에는 오히려 고산 지역에 비해 1100 고지가 다소 높고, 가을철과 겨울철에는 고산 지역이 더 높은 농도를 나타내었다. 그리고 V은 고산 지역에서 봄 > 여름 > 가을 > 겨울, 1100 고지에서는 봄 > 가을 > 겨울 > 여름 순으로, 두 지역 모두 봄철에 가장 높고, 고산 지역에서는 겨울철, 1100 고지에서는 여름철에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 이외에 중금속 성분인 Cr은 고산 지역에서 봄 > 가을 > 겨울 > 여름, 1100 고지에서 가을 > 봄 > 겨울 > 여름의 순으로, 고산 지역에서는 봄철, 1100 지역에서는 가을철이 가장 높은 농도를 나타내었고, 두 지역 모두 여름에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 또 봄, 여름, 가을, 겨울철에 고산

/1100 고지 지역의 농도비는 각각 1.4, 0.9, 0.8, 0.9배로 봄철을 제외한 계절에서 고산 지역보다 1100 고지에서 높은 농도를 나타내었다. 그리고 Cd은 고산 지역에서 봄 > 겨울 > 가을 > 여름, 1100 고지에서 겨울 > 여름 > 가을 > 봄 순으로 두 지역의 차이를 보였고, 봄, 여름, 가을, 겨울철에 고산/1100 고지 지역의 농도비는 각각 1.4, 0.8, 0.9, 1.0배의 차이를 나타내었다.



Table 5. Comparison of seasonal mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble components at Gosan and 1100 Sites.

Season	Statistics	Gosan Site										1100 Site									
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	nss <sup>-</sup> Ca <sup>2+</sup>	nss <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	nss <sup>-</sup> Ca <sup>2+</sup>	nss <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				
Spring	Mean	1.53	1.41	0.30	0.33	2.12	1.16	0.56	5.82	1.18	0.42	0.24	0.08	1.22	0.23	0.54	4.22				
	Median	1.08	1.20	0.23	0.23	1.94	0.69	0.22	5.08	0.83	0.21	0.12	0.05	0.64	0.06	0.22	3.32				
	SD	1.17	0.83	0.22	0.35	1.58	1.29	0.92	3.63	1.19	0.48	0.29	0.10	1.51	0.38	0.76	3.80				
Summer	Max	4.79	4.09	0.92	1.57	8.79	6.44	5.40	15.86	5.21	2.11	1.17	0.41	5.87	1.64	3.30	17.63				
	Min	0.00	0.20	0.00	0.05	0.13	0.08	0.00	0.76	0.01	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.06				
	Mean	1.59	1.78	0.25	0.22	1.17	1.34	0.11	5.86	1.70	0.23	0.25	0.04	0.41	0.07	0.15	5.01				
Fall	Median	0.95	1.37	0.14	0.17	1.03	0.72	0.09	4.19	1.10	0.15	0.07	0.03	0.20	0.04	0.04	3.50				
	SD	1.47	1.47	0.27	0.18	0.59	1.51	0.12	5.23	1.65	0.32	0.38	0.04	0.64	0.10	0.27	4.76				
	Max	5.86	7.47	1.36	1.18	2.46	8.34	0.60	19.92	6.46	1.61	1.52	0.21	4.27	0.50	1.51	16.93				
Winter	Min	0.16	0.25	0.02	0.01	0.26	0.09	0.00	0.32	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41				
	Mean	1.07	2.26	0.33	0.24	1.64	1.69	0.34	4.63	1.05	0.41	0.18	0.13	0.61	0.23	0.20	3.54				
	Median	0.80	1.84	0.25	0.23	1.46	0.80	0.17	3.82	0.76	0.29	0.12	0.07	0.37	0.12	0.05	2.67				
Spring	SD	0.86	1.42	0.32	0.16	0.92	1.66	0.51	3.47	0.85	0.36	0.19	0.16	0.69	0.36	0.56	3.12				
	Max	4.21	6.40	1.96	0.79	4.55	6.57	2.78	16.56	4.34	1.45	0.79	0.69	3.54	1.84	3.40	15.12				
	Min	0.21	0.44	0.01	0.02	0.40	0.04	0.01	0.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02				
Summer	Mean	1.42	2.30	0.35	0.36	1.82	2.59	0.30	5.20	0.96	0.42	0.18	0.10	0.69	0.14	0.16	3.30				
	Median	1.09	2.14	0.23	0.31	1.43	1.73	0.18	4.64	0.73	0.26	0.10	0.05	0.40	0.08	0.06	2.38				
	SD	0.87	1.34	0.32	0.26	1.34	2.46	0.49	3.37	0.71	0.38	0.22	0.15	0.97	0.18	0.40	2.40				
Fall	Max	3.93	5.84	1.50	1.36	6.48	9.81	3.19	18.14	3.56	1.91	0.82	0.67	5.43	1.00	2.82	10.61				
	Min	0.25	0.36	0.03	0.06	0.06	0.05	0.00	0.87	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.44				

Table 6. Comparison of seasonal mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of metals and sulfur at Gosan and 1100 Sites.

Season Statistics	Gosan Site										1100 Site					
	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S		
Spring	Mean	1.05	0.68	0.89	0.89	0.39	0.71	1.88	0.48	0.47	0.60	0.19	0.31	0.23	1.09	
	Median	0.42	0.31	0.36	0.46	0.20	0.43	1.43	0.16	0.16	0.21	0.10	0.16	0.08	0.88	
	SD	2.05	1.34	1.56	1.01	0.60	0.75	1.73	0.78	0.78	0.87	0.23	0.38	0.38	1.04	
Summer	Max	11.07	8.17	8.69	4.76	3.63	3.42	11.73	3.20	3.28	3.78	0.94	1.61	1.73	4.25	
	Min	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	Mean	0.37	0.16	0.17	0.89	0.21	0.28	1.76	0.10	0.10	0.16	0.16	0.18	0.05	1.00	
Fall	Median	0.29	0.11	0.13	0.81	0.11	0.18	1.22	0.04	0.02	0.05	0.12	0.08	0.03	0.54	
	SD	0.33	0.17	0.16	0.59	0.33	0.35	1.49	0.15	0.19	0.29	0.15	0.28	0.08	1.34	
	Max	1.79	0.80	0.85	2.06	1.76	1.76	5.94	0.87	1.06	1.49	0.67	1.37	0.46	7.42	
Winter	Min	0.03	0.01	0.02	0.06	0.00	0.01	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	
	Mean	0.50	0.40	0.47	1.19	0.34	0.61	1.64	0.36	0.33	0.35	0.31	0.24	0.19	0.94	
	Median	0.33	0.23	0.30	1.10	0.23	0.38	1.40	0.07	0.07	0.09	0.21	0.14	0.07	0.61	
Spring	SD	0.85	0.76	0.73	0.88	0.28	0.56	1.44	1.37	1.22	1.07	0.31	0.35	0.58	0.88	
	Max	5.74	5.07	4.50	3.49	1.53	2.06	8.48	9.08	8.07	6.89	1.23	2.14	3.83	3.69	
	Min	0.02	0.01	0.02	0.06	0.06	0.01	0.13	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	
Summer	Mean	0.32	0.29	0.39	1.30	0.33	0.66	1.84	0.15	0.14	0.22	0.09	0.24	0.18	0.85	
	Median	0.23	0.22	0.29	0.93	0.27	0.43	1.55	0.09	0.07	0.08	0.05	0.12	0.11	0.54	
	SD	0.29	0.23	0.40	1.13	0.30	0.59	1.04	0.27	0.29	0.40	0.15	0.31	0.20	0.75	
Fall	Max	1.57	1.32	2.20	4.25	1.65	2.26	5.72	1.96	2.12	2.72	1.11	1.66	1.10	3.18	
	Min	0.05	0.05	0.04	0.11	0.07	0.07	0.42	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.06	
	Mean	0.32	0.29	0.39	1.30	0.33	0.66	1.84	0.15	0.14	0.22	0.09	0.24	0.18	0.85	



Table 7. Comparison of seasonal mean concentrations(ng/m<sup>3</sup>) of metals at Gosan Site and 1100 Sites.

Season Statistics	Gosan Site						1100 Site								
	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Pb	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Pb	
Spring	Mean	30.05	24.98	7.67	4.31	41.76	9.86	27.97	18.50	19.30	5.82	5.26	31.45	3.57	34.18
	Median	17.63	12.02	3.34	2.26	26.43	5.18	14.76	7.79	7.61	2.08	2.64	22.96	2.03	20.37
	SD	42.97	41.12	13.14	5.83	42.90	13.01	30.26	27.56	29.35	8.39	7.35	26.13	4.40	38.77
Summer	Max	254.42	242.21	72.99	29.34	185.09	82.01	133.24	116.42	122.82	33.23	34.72	122.86	22.90	171.49
	Min	0.51	0.42	0.09	0.00	0.00	0.23	0.19	0.00	0.09	0.02	0.15	1.13	0.05	0.25
	Mean	13.20	8.22	1.95	1.53	33.66	4.25	21.70	5.44	5.20	1.92	2.60	31.67	1.35	21.04
Fall	Median	8.10	6.27	1.36	1.50	16.78	4.05	7.95	2.43	2.26	1.09	1.64	18.22	1.10	10.24
	SD	14.73	7.60	2.01	0.98	36.06	2.34	27.22	7.27	7.21	2.42	4.15	31.16	1.01	25.35
	Max	70.84	36.36	8.78	4.35	147.45	12.71	127.73	36.38	38.76	11.71	29.35	151.19	4.82	120.96
Winter	Min	0.71	0.90	0.09	0.00	0.00	0.19	0.38	0.00	0.04	0.09	0.29	3.15	0.21	0.00
	Mean	22.79	16.78	5.18	3.57	49.01	3.80	36.37	10.19	12.49	3.42	2.86	31.24	2.31	27.88
	Median	16.73	10.60	2.84	2.85	33.62	3.32	26.36	4.39	4.64	1.10	1.67	23.12	1.29	22.27
Spring	SD	28.30	25.39	8.09	3.45	44.22	2.78	35.87	26.23	31.66	9.51	5.04	28.66	4.75	24.81
	Max	171.49	164.84	50.16	21.47	173.41	18.79	193.11	172.45	208.01	62.13	32.59	125.79	31.76	97.92
	Min	0.71	0.92	0.00	0.81	0.00	0.66	1.26	0.02	0.11	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00
Summer	Mean	18.39	14.45	4.22	3.30	46.67	3.60	39.98	6.25	8.45	2.48	2.98	31.70	1.57	34.86
	Median	12.76	12.31	3.03	2.75	39.96	2.85	25.23	3.43	4.39	1.17	1.62	23.28	1.23	25.12
	SD	16.26	11.61	4.32	2.48	32.44	2.25	42.94	10.69	12.02	4.91	4.61	27.13	1.44	41.31
Fall	Max	93.17	66.90	20.91	13.06	166.71	12.76	218.73	76.69	77.85	35.43	31.60	127.23	9.86	260.47
	Min	2.93	2.03	0.00	0.48	0.00	1.06	3.58	0.67	0.33	0.14	0.00	3.23	0.19	1.66

Table 8. Comparison of seasonal mean concentrations( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) of metals at Gosan and 1100 Sites.

Season Statistics	Gosan Site						1100 Site						
	Cr	Cu	Ni	Co	Mo	Cd	Cr	Cu	Ni	Co	Mo	Cd	
Spring	Mean	2.71	3.95	4.15	0.75	0.83	0.86	1.89	2.20	7.61	0.89	3.32	0.60
	Median	1.43	2.65	4.09	0.33	0.57	0.67	1.07	1.49	5.98	0.48	2.78	0.48
	SD	3.93	3.90	2.88	1.09	0.76	0.74	2.15	2.14	6.09	0.91	2.03	0.46
Summer	Max	22.28	17.54	15.37	5.57	2.42	3.30	9.42	9.08	24.45	3.74	8.30	1.84
	Min	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00
	Mean	1.56	2.94	2.95	0.23	0.72	0.66	1.73	1.87	2.86	0.60	2.48	0.78
Fall	Median	1.33	1.97	1.50	0.19	0.53	0.63	0.91	1.36	2.14	0.40	1.07	0.72
	SD	0.95	2.35	3.03	0.16	0.61	0.43	2.52	1.78	2.25	0.44	3.56	0.42
	Max	4.04	10.20	13.67	0.74	2.46	2.17	13.53	8.29	11.61	1.70	15.83	2.41
Winter	Min	0.16	0.32	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.56	0.09	0.09	0.00
	Mean	2.03	4.21	3.38	0.38	0.78	0.72	2.52	1.85	3.19	1.00	2.23	0.76
	Median	1.38	3.77	2.63	0.28	0.60	0.63	1.51	1.48	2.61	1.27	1.15	0.82
Spring	SD	2.53	3.13	3.16	0.43	0.55	0.44	3.48	1.66	2.58	0.70	2.20	0.57
	Max	13.93	14.11	14.10	2.80	3.06	2.09	13.24	7.59	11.67	3.94	5.68	3.26
	Min	0.00	0.23	0.53	0.00	0.14	0.18	0.00	0.05	0.09	0.00	0.00	0.00
Summer	Mean	1.59	3.81	3.97	0.49	1.06	0.82	1.81	1.77	3.34	1.00	3.02	0.80
	Median	1.22	3.31	3.07	0.47	0.89	0.72	1.44	1.30	2.08	0.49	2.12	0.67
	SD	1.42	2.36	2.94	0.31	0.72	0.69	1.49	1.29	3.22	0.81	2.49	0.90
Fall	Max	8.83	9.58	11.30	1.36	2.95	3.11	6.04	5.49	20.18	3.27	13.05	6.22
	Min	0.00	0.62	0.61	0.04	0.00	0.00	0.21	0.35	0.65	0.00	0.09	0.02

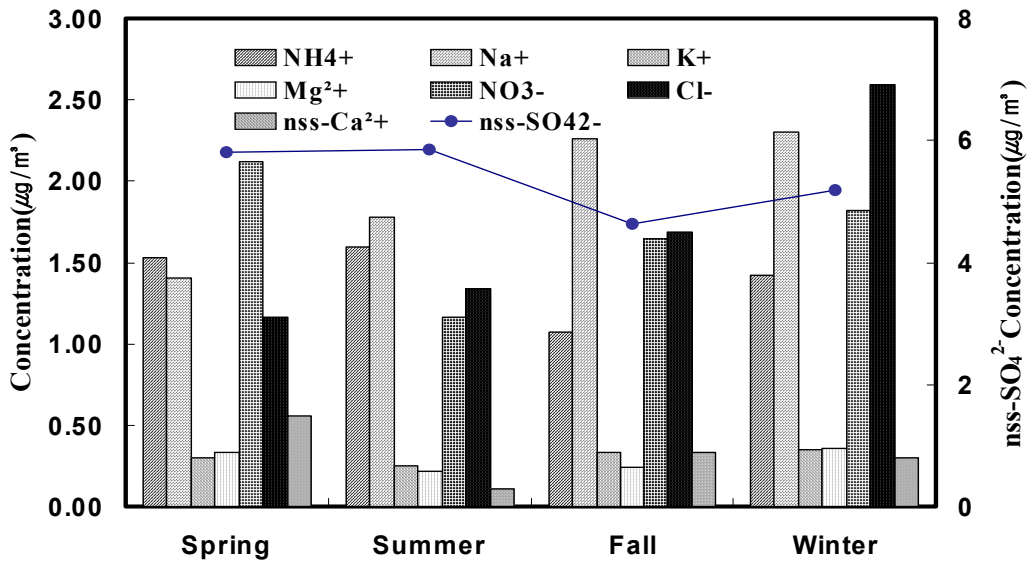


Figure 5. Comparison of seasonal mean concentrations of water-soluble components at Gosan Site.

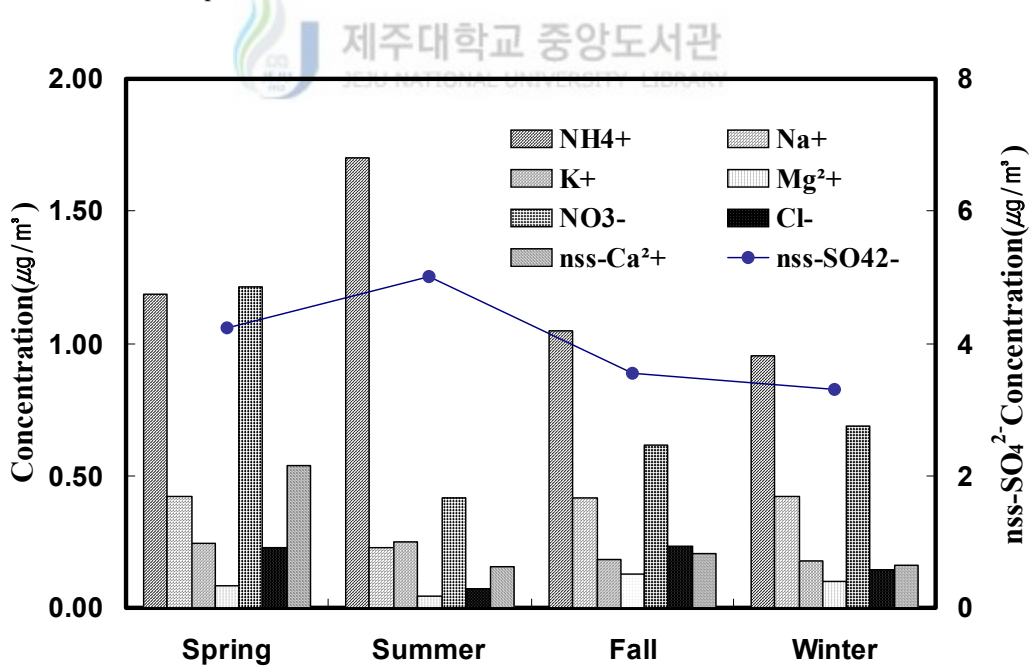


Figure 6. Comparison of seasonal mean concentrations of water-soluble components at 1100 Site.

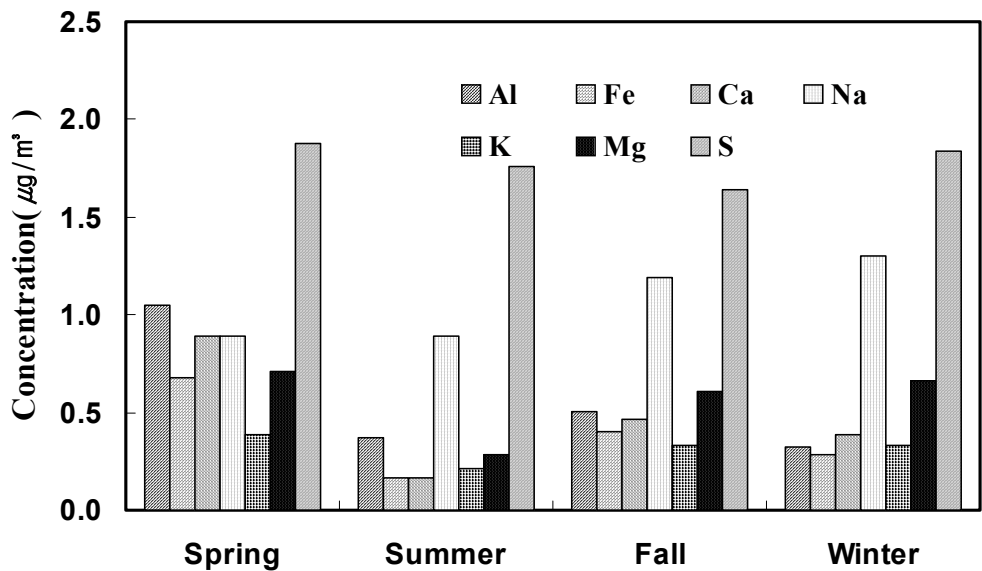


Figure 7. Comparison of seasonal mean Al, Fe, Ca, Na, K, Mg and S concentrations at Gosan Site.

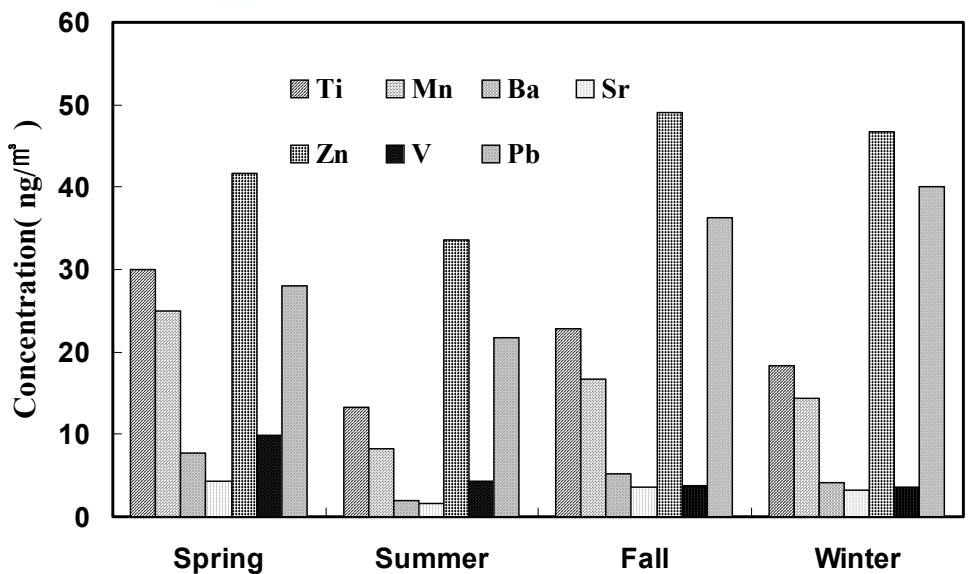


Figure 8. Comparison of seasonal mean Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V and Pb concentrations at Gosan Site.

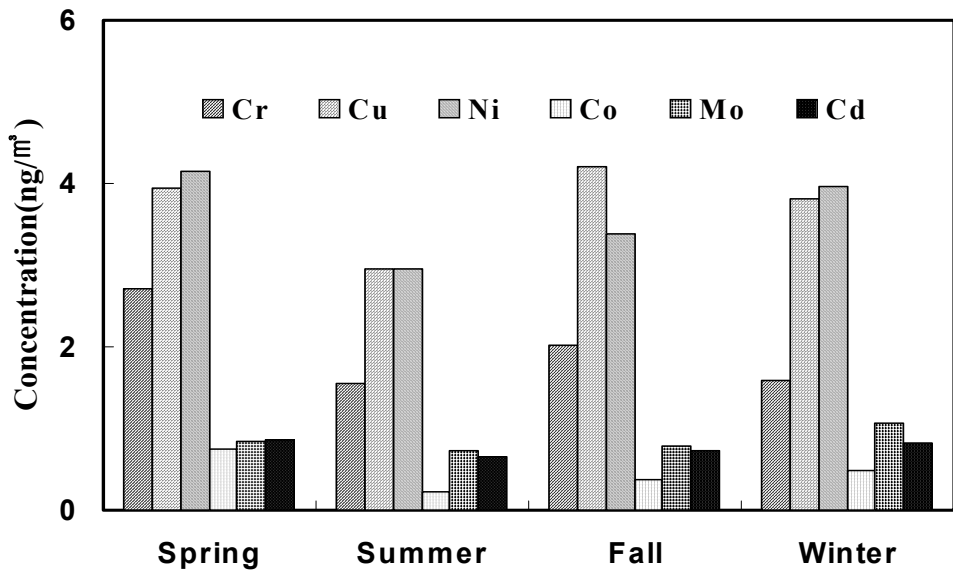


Figure 9. Comparison of seasonal mean Cr, Cu, Ni, Co, Mo and Cd concentrations at Gosan Site.

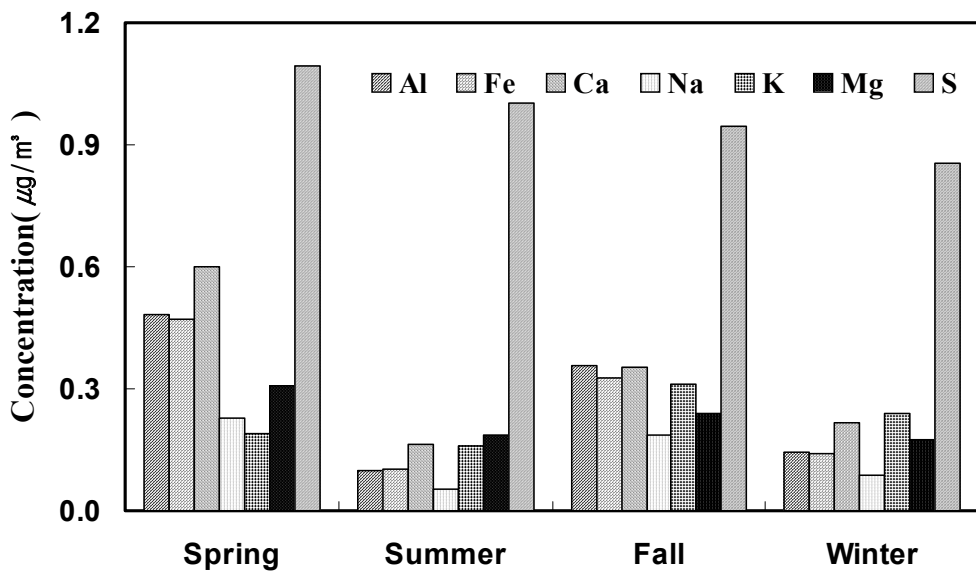


Figure 10. Comparison of seasonal mean Al, Fe, Ca, Na, K, Mg and S concentrations at 1100 Site.

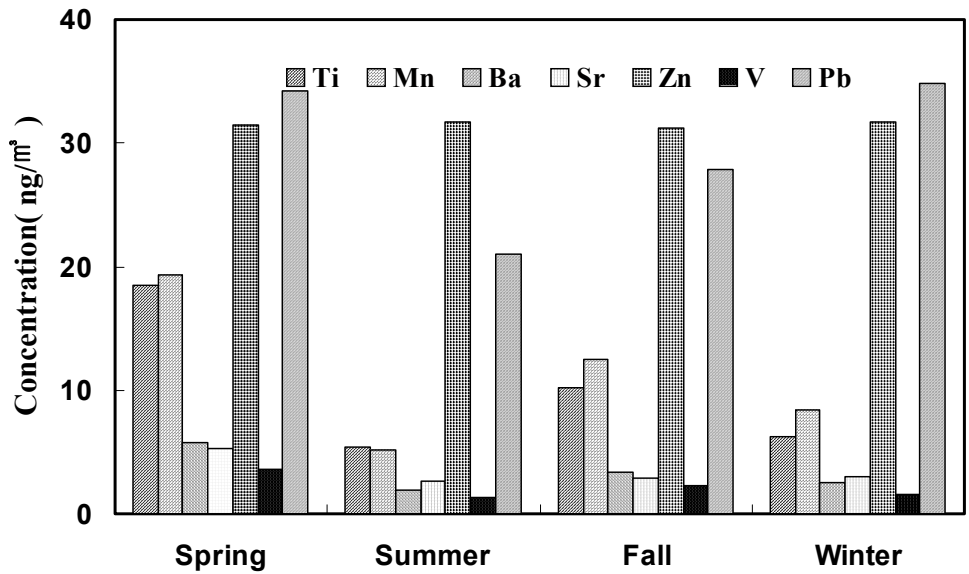


Figure 11. Comparison of seasonal mean Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V and Pb concentrations at 1100 Site.

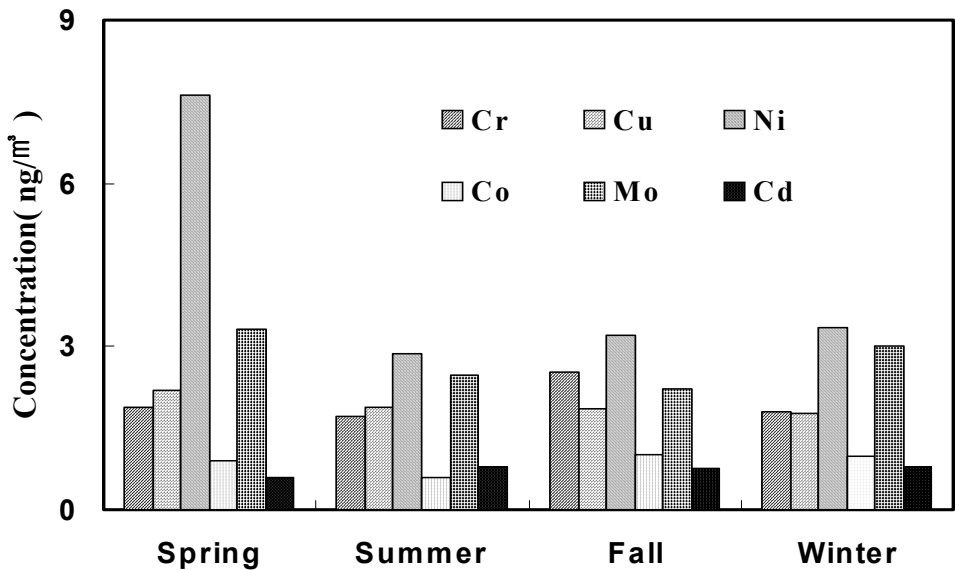


Figure 12. Comparison of seasonal mean Cr, Cu, Ni, Co, Mo and Cd concentrations at 1100 Site.

#### 4. 대기 에어로졸의 월별 분석 결과 비교

##### 1) 수용성 성분의 월별 농도 비교

연구기간 동안 수용성 성분의 월별 평균농도를 Figure 13 ~ Figure 14에 비교하였다. 수용성 성분 모두를 합한 전체 농도는 고산 지역의 경우 3월에 가장 높고, 7월에 가장 낮은 농도를 보였다. 또 한라산 1100 고지에서는 6월이 가장 높고 7월에 가장 낮은 농도를 보였다. 또 고산/1100 고지의 농도비는 3월에 1.9배, 6월에 1.3배, 7월에 2.6배로, 절대농도는 고산 지역이 한라산 1100 고지에 비해 훨씬 더 높은 것으로 조사되었다. 그러나 이러한 차이는 고산 지역의 경우 해염 성분의 농도가 높은 반면 1100 고지에서는 이들 성분들의 농도가 훨씬 낮기 때문에 상당부분 이러한 원인에 기인한 것으로 보인다.

nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 월별 농도는 고산 지역이 Jun > Mar > May > Dec > Apr > Jan > Oct > Sep > Feb > Nov > Aug > Jul 순으로 6월에 가장 높고, 7월에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 1100 고지 역시 Jun > May > Sep > Mar > Oct > Jan > Dec > Aug > Apr > Feb > Nov > Jul 순으로 고산 지역과 동일하게 6월이 가장 농도가 높고 7월이 낮은 결과를 보였다. 또 고산/1100 고지의 농도비는 6월과 7월에 각각 1.2, 1.3배로 측정지점 간에 큰 차이를 보이지 않은 것으로 조사되었다.

일반적으로 기온이 높은 여름철에는 광화학 반응이 활발하여 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 입자의 생성이 다른 계절에 비해 빠르며, 승화성이 높은 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 등의 물질이 가스상으로 휘산된 후, 가스 상의 NH<sub>3</sub>은 결합력이 강한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 결합하여 미세입자에서 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 생성한다. 반면 봄철에는 CaSO<sub>4</sub>의 형태로 조대 입자인 토양성분과 결합하고 있는 것으로 알려져 있다(Sirois and Fricke, 1992). 이처럼 6월에 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 상승하는 것은 이러한 광화학 반응과 관련이 큰 것으로 추정된다(Lee *et al.*, 2001). 또 연도별로 6월의 평균 농도를 비교해 본 결과, 고산 지역에서 2001 ~ 2004년에 각각 6.72, 9.94, 8.57, 7.07 μg/m<sup>3</sup>로 2002년 6월이 가장 높은 농도를 나타내었다. 반면에 1100 고지에서는 동일 기간에 각각 5.23, 8.19, 5.56, 10.22 μg/m<sup>3</sup>로 2004년 6월에 가장 높은 농도를 나타내었다. 이러한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도 상승은 국지적인 영향, 대기의 이동, 기상조건 등 여러 요인들을 좀 더 종합적으로 검토해볼 필요가 있지만, 주된 원인은 2002년과 2004년 6월 중에 빈도가 높았던 박무 현상과 온도 상승으로 인해 대기 중의 SO<sub>2</sub> 가스가 2차

입자로 활발히 전환되기 때문인 것으로 판단된다. 또한 전체 연구기간에 고산 지역에서의  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  평균농도가  $5.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, 1100 고지에서  $4.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 인 점을 감안하면, 이러한 6월의 농도 상승은 아주 두드러진 현상이며, 국내 타 지역의 연구 결과와도 일치하는 경향이다. 그러나 7월에 가장 낮은 농도를 보이는 것은 여름철 화석연료의 사용량 감소와도 상관이 있고, 또 강우량 증가로 인한 세정효과(wash-out effect)가 크게 영향을 미치기 때문인 것으로 판단된다.

또한  $\text{NO}_3^-$  농도는 고산 지역이  $\text{Mar} > \text{Feb} > \text{Apr} > \text{Dec} > \text{Oct} > \text{Nov} > \text{May} > \text{Sep} > \text{Aug} > \text{Jan} > \text{Jun} > \text{Jul}$  순으로, 3월( $2.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 가장 높은 농도를 보였고, 7월( $1.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 가장 낮은 농도를 보였다. 또 1100 고지에서는  $\text{Mar} > \text{Apr} > \text{Feb} > \text{Oct} > \text{Jun} > \text{Nov} > \text{May} > \text{Jan} > \text{Dec} > \text{Sep} > \text{Aug} > \text{Jul}$ 의 순으로, 3월( $1.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 가장 높은 농도를 보였고, 7월( $0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 가장 낮은 농도를 보였다. 그리고 고산/1100 고지의 농도비는 3월과 7월에 각각 1.7, 6.5배로 측정지점 간 상대 비는  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와는 달리 큰 차이를 보이는 것으로 조사되었다. 그러나  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 동일하게 인위적 기원의 특성을 나타내지만,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와는 달리  $\text{NO}_3^-$ 가 3월 봄철에 가장 높은 농도를 나타내는 것은 월경성 대기오염물질의 장거리 이동과 관련 있는 것으로 판단된다. Park 등이 1992년부터 2002년까지 장기간에 걸쳐 고산 지역에서 수행한 연구 결과에 의하면  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 농도는 미미하나마 서서히 감소하는 경향을 보인 반면,  $\text{NO}_3^-$  농도는 서서히 증가하는 추세를 보이고 있는 것으로 나타나고 있다. 3월의  $\text{NO}_3^-$  농도 증가는 편서풍이 지배적인 봄철에 편서풍을 타고 대륙으로부터 이동하는 대기오염물질의 영향이 크게 나타났기 때문인 것으로 추정된다(Park *et al.*, 2004).

$\text{NH}_4^+$  농도는 비료 사용, 동물의 배설물이나 식물의 부패 등에 의한  $\text{NH}_3$  농도 상승으로 봄철과 여름철에 상승하는 것으로 알려져 있다. 본 연구의 결과에서도  $\text{NH}_4^+$  성분은 고산 지역과 1100 고지 두 지역에서 모두 6월에 가장 높고, 7월에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 이처럼 6월에 농도가 상승하는 것은 기온 상승에 따른 생물학적 활성과 관련이 크고, 7월의 낮은 농도는 강우에 의한 세정효과에 기인하는 것으로 판단된다(강창희 등, 2003). 또 고산/1100 고지의 농도비는 6월과 7월에 각각 1.0, 1.1배로 측정지점 간 상대 비는 큰 차이를 보이지 않았고, 대체적으로 다른 성분들에 비해 월별 편차도 낮은 것으로 조사 되었다.

$\text{nss-Ca}^{2+}$ 인 경우, 고산 지역이  $\text{Apr} > \text{Mar} > \text{Nov} > \text{Oct} > \text{Jan} > \text{Feb} > \text{May} > \text{Dec} >$



Sep > Jun > Aug > Jul, 1100 고지는 Apr > Mar > May > Feb > Nov > Jun > Oct > Dec > Jan > Sep > Jul > Aug의 농도순위를 나타내었다. 이와 같이 nss-Ca<sup>2+</sup> 농도가 3, 4월 봄철에 크게 증가하는 것은 이 시기의 주 풍향이 북서계열이고, 대륙에서 이동하는 토양 입자의 영향에 기인하는 것으로 보인다. 특히 이 시기에 황사가 집중적으로 발생하기 때문에 이의 영향이 크게 나타났음을 의미한다. 또 이러한 결과는 특히 봄철에 제주지역 대기질이 중국의 영향을 크게 받고 있고 있음을 암시하는 결과이다(Chun *et al.*, 2001; Husar *et al.*, 2001). 그리고 고산/1100 고지의 농도비는 농도가 높은 3월과 4월에 각각 1.4, 0.9배이고, 농도가 낮은 7월에 1.3배로 측정지점 농도비는 큰 차이를 보이는 것으로 확인되었다.

Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>의 월평균 농도를 보면, Na<sup>+</sup>인 경우 고산 지역에서 Aug > Oct > Jan > Dec > Feb > Jul > Sep > Nov > Mar > Apr > May > Jun 순으로, 8월이 높고 6월이 낮게 나타났다. 1100 고지에서는 Feb > Oct > Apr > Nov > Mar > Dec > May > Jan > Jun > Sep > Aug > Jul 순으로, 2월이 높고 7월이 낮게 나타났다. 그러나 고산 지역의 겨우 Na<sup>+</sup> 농도가 2001년 8월 1일과 7일에 각각 7.47, 5.48  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 10월 9일에 6.40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 평균 수준에 비해 비이상적으로 증가하였다. 그러나 이를 제외하면 대체적으로 12월과 1, 2월에 Na<sup>+</sup>과 Cl<sup>-</sup> 농도가 동시에 가장 높게 상승하는 것으로 조사되었다.

## 2) 금속 및 황 성분의 월별 농도 비교

대기에어로졸 성분 중에서 19종의 금속과 황 성분의 농도를 월별로 비교하였다. 그리고 그 결과를 Figure 15 ~ Figure 20에 나타내었다. 대기에어로졸의 주요 금속 및 황 성분의 월평균 농도를 보면, 전체적으로는 고산 지역이 Apr > Mar > Nov > Jan > Oct > Dec > Feb > Jun > Sep > May > Aug > Jul 순으로 4월이 가장 높고, 7월이 가장 낮은 농도를 나타내었다. 또 1100 고지에서는 Apr > Mar > Nov > May > Jun > Feb > Jan > Oct > Dec > Sep > Aug > Jul 순으로, 고산 지역과 마찬가지로 4월이 가장 높고, 7월이 가장 낮은 농도를 나타내었다. 그리고 고산/1100 고지의 농도비는 4월과 7월에 각각 1.2, 1.3배로 측정지점 간 상대비는 큰 차이를 보이지 않은 것으로 조사되었다.

두 지역의 월별 S 농도는 고산 지역에서 Jun > Apr > Dec > Mar > Sep > Oct > Jan > Feb > Nov > May, Aug > Jul 순으로, 6월(2.39  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 가장 높은 농도를 보이고, 7월(0.98  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 가장 낮은 농도를 나타내어 약 2.4배의 차이를 보였다. 또 1100 고지

에서는 Jun > May > Oct > Mar > Apr > Sep > Dec > Jan > Feb > Nov > Aug > Jul 순으로, 6월( $1.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )과 7월( $0.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 약 4.9배의 차이를 나타내었다. 이러한 월별 농도 변화는 수용성 성분에서  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 월별 농도 변화와도 아주 유사한 경향이다.

또한 Al, Fe, Ca, Ti, Ba, Sr 등 토양기원의 성분의 농도는 3월과 4월에 가장 높은 농도를 보이고, 7월이나 12월에 가장 낮은 농도를 나타내었다. Al의 농도는 고산 지역에서 Apr > Mar > Nov > Jun > Feb > Oct > May > Aug > Sep > Jan > Jul > Dec 순으로, 4월( $1.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 가장 높은 농도를 보이고, 12월( $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 가장 낮은 농도를 나타내어 약 6.9배의 차이를 보였다. 또 1100 고지에서는 Apr > Nov > Mar > Feb > Oct > May > Jun > Jan > Dec > Sep > Aug > Jul 순으로, 고산 지역과 마찬가지로 4월에  $0.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 보였으나, 7월  $0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 낮은 농도를 보여 약 29.3배의 큰 차이를 보였다. Fe의 경우 고산 지역과 1100 고지에서 각각  $1.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보인 4월에 가장 높은 농도를 보였고,  $0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보인 7월에 가장 낮은 농도를 나타내었다. Ca 성분 역시 Fe의 경우와 마찬가지로 두 지역 모두 4월에 가장 높고, 7월에 가장 낮은 농도를 나타내었다.

또 V의 농도는 고산 지역에서 4월에  $15.00 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 가장 높고, 12월에  $3.12 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 가장 낮아 약 4.8배의 차이를 보였다. 1100 고지에서도 고산 지역과 마찬가지로 4월에  $5.54 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 가장 높고, 7월에  $0.91 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 낮은 농도를 보여 고산 지역과는 약간 다른 경향을 보였고, 약 6.1배의 농도차를 나타내었다. 또 Co는 고산 지역에서 4월에  $1.28 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 농도가 가장 높고, 7월에  $0.12 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 가장 낮았으며, 약 10.7배의 차이를 나타내었다. 그리고 1100 고지에서는 1월에  $1.28 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 보였으나, 6월에는  $0.38 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 가장 낮은 농도를 보여 약 3.4배의 농도차를 나타내었다.

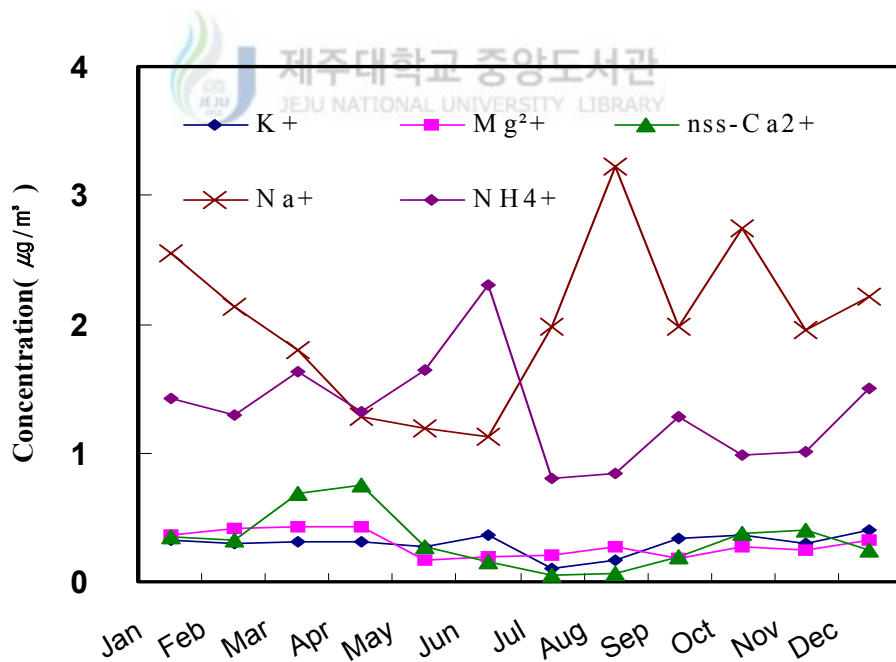
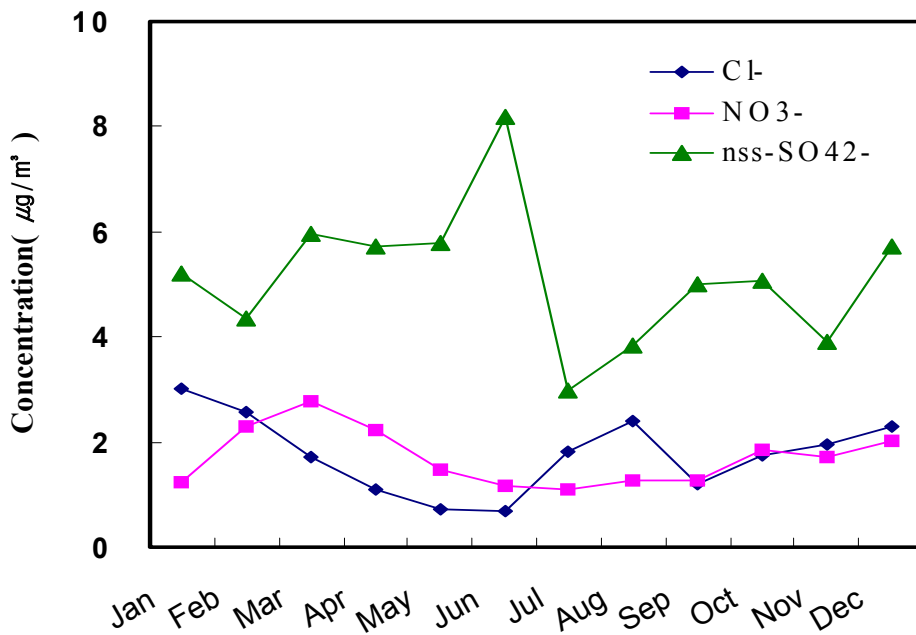


Figure 13. Variations of monthly mean concentrations of water soluble components at Gosan Site.

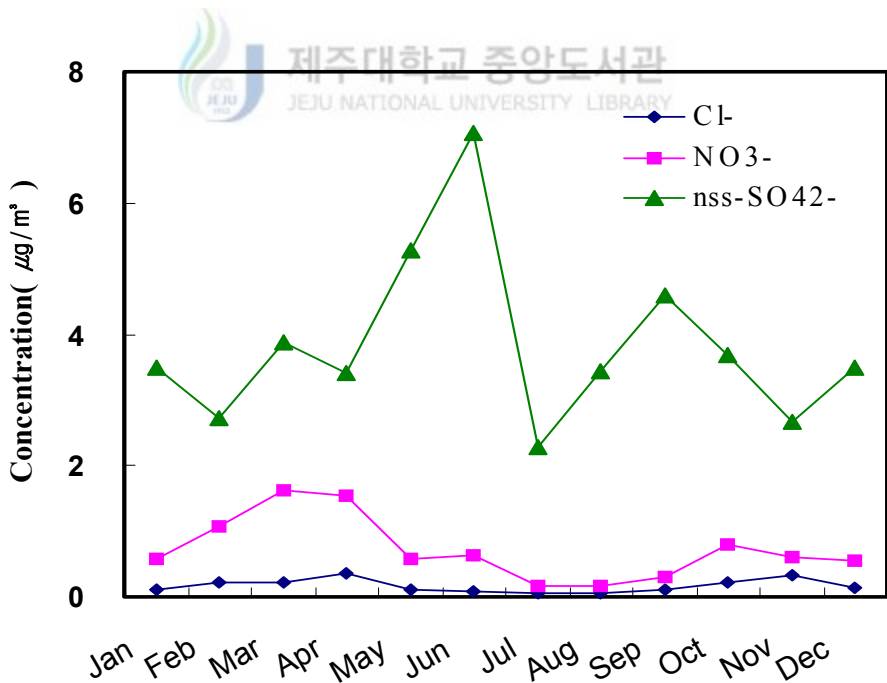
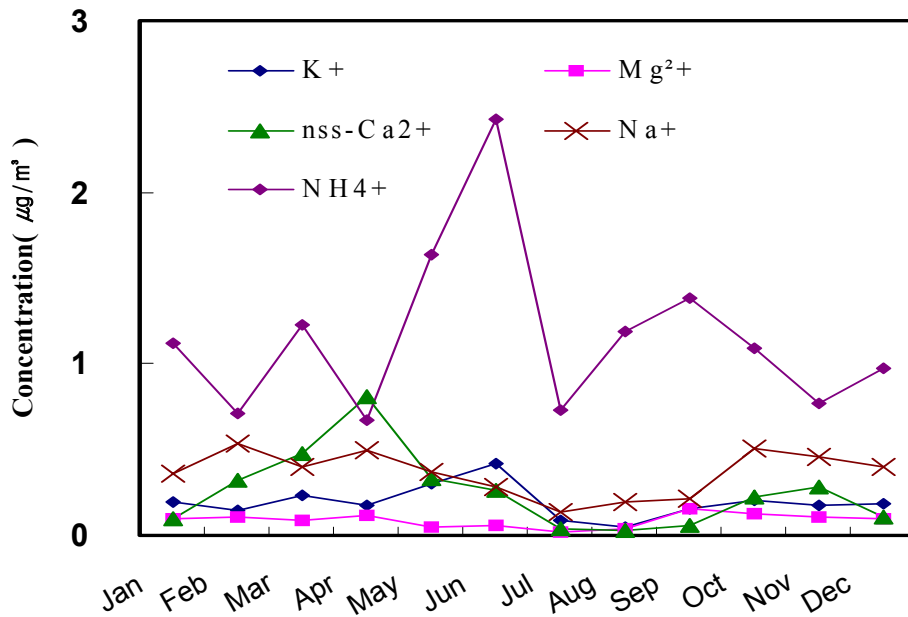


Figure 14. Variations of monthly mean concentrations of water soluble components at 1100 Site.

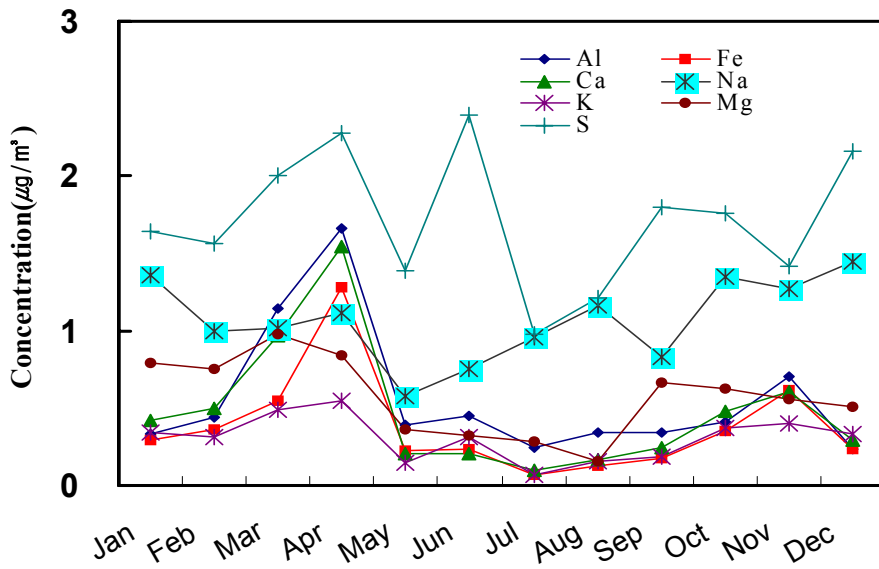


Figure 15. Variations of monthly mean concentrations of Al, Fe, Ca, Na, K, Mg and S components at Gosan Site.

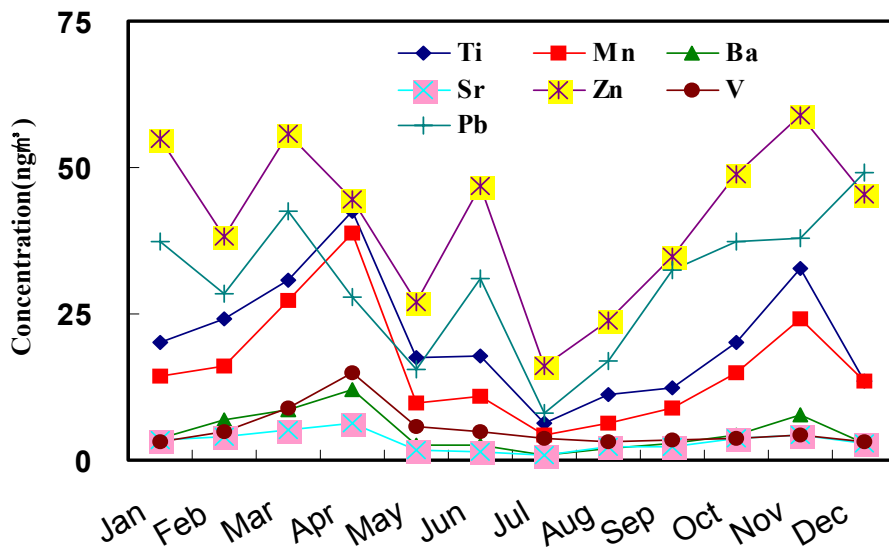


Figure 16. Variations of monthly mean concentrations of Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V and Pb components at Gosan Site.

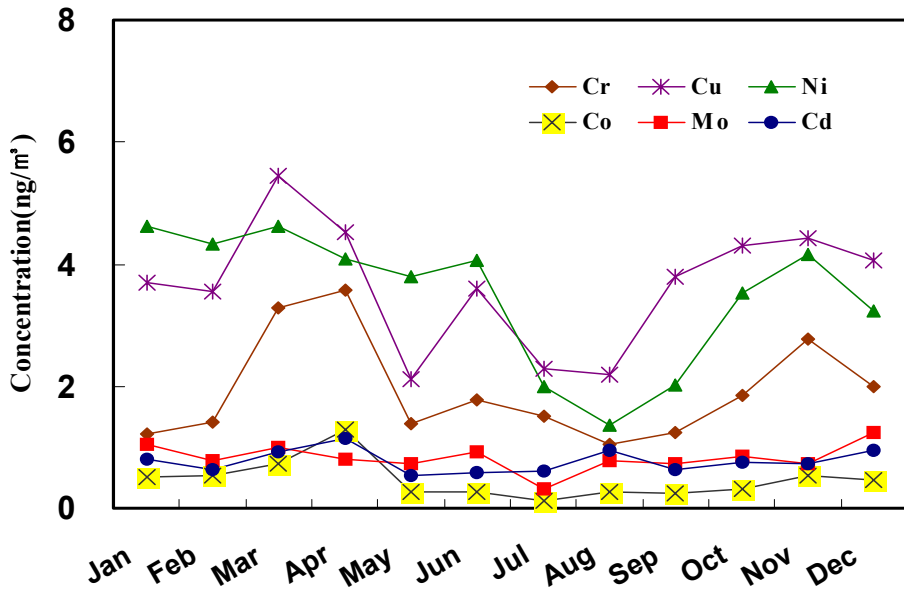


Figure 17. Variations of monthly mean concentrations of Cr, Cu, Ni, Co, Mo and Cd components at Gosan Site.

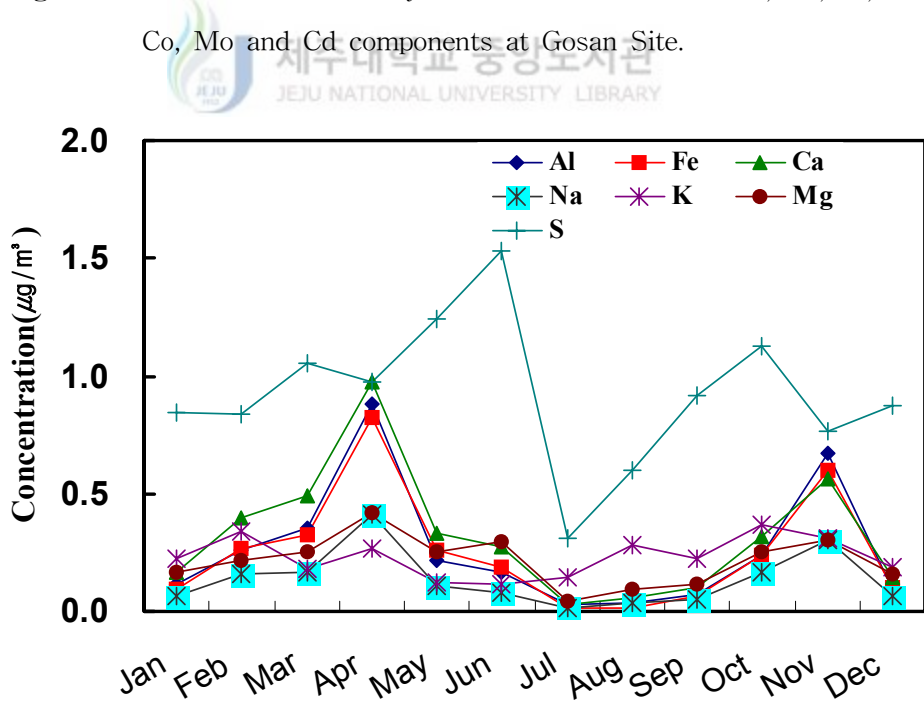


Figure 18. Variations of monthly mean concentrations of Al, Fe, Ca, Na, K, Mg and S components at 1100 Site.

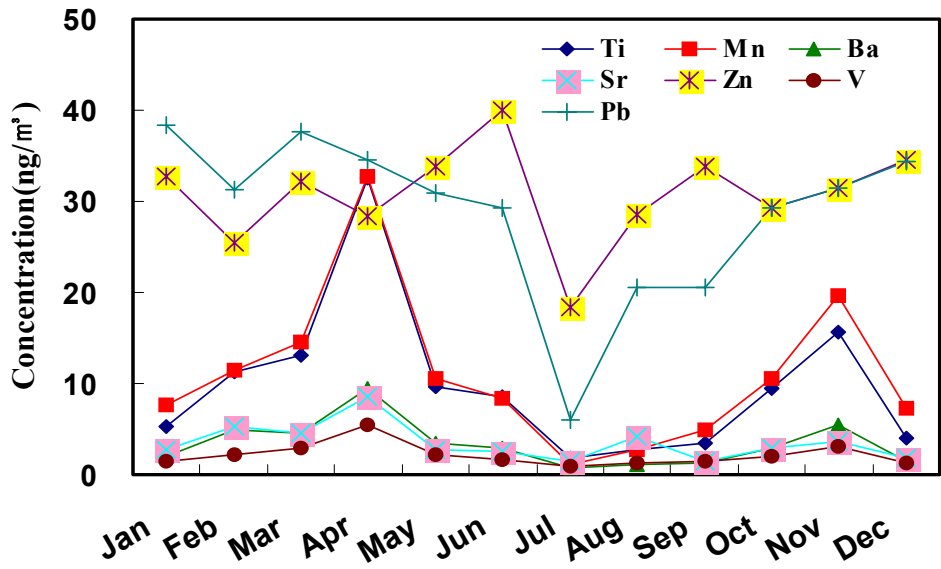


Figure 19. Variations of monthly mean concentrations of Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V and Pb components at 1100 Site.

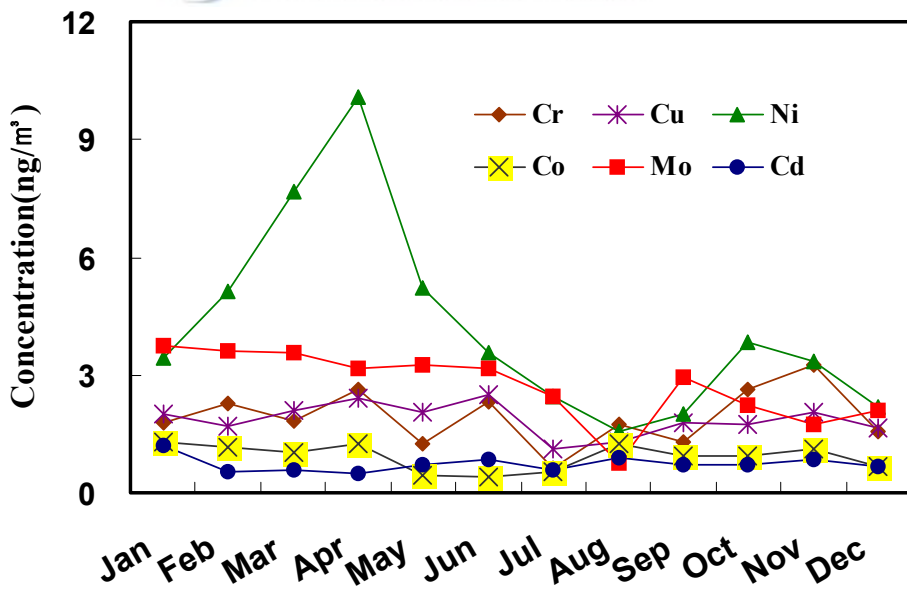


Figure 20. Variations of monthly mean concentrations of Cr, Cu, Ni, Co, Mo and Cd components at 1100 Site.

## 5. 토양 및 해염의 영향

대기 에어로졸들의 구성 성분은 발생기원에 따라 차이가 있지만 해염, 토양 및 오염 기원 입자들로 나눌 수 있다. 그리고 이러한 입자들이 어떤 기원 입자에 속하는지를 판단하는 방법은 각 기원의 농축인자(enrichment factor, EF)를 계산하여 각 기원(토양 혹은 해염)에 대해 상대적인 농축 정도를 갖고 판단하는 것이다. 또한 각 기원의 지시 성분과 상관 계수를 살펴봄으로써 가능하다. 대기 에어로졸은 주로 토양, 해염, 검댕, 비산재 등이 주성분이며, 이외에 각종 성분들이 흡착 또는 반응된 상태로 대기 중에 부유된다. 제주지역 에어로졸의 경우 일반적으로 토양 및 해염 성분이 상당량 함유되어 있으며, 특히 해염 영향이 아주 큰 것으로 조사되고 있다. 본 연구에서도 이러한 해염영향과 토양영향을 확인하기 위해  $\text{Na}^+$ 과 Al을 지표성분으로 다음의 식에 의해 농축계수를 구하였다(김원형 등, 2003).

$$EF = (C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}} \quad (1)$$

$$EF = (C_x/C_{\text{Al}})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{\text{Al}})_{\text{Crust}} \quad (2)$$

식 (1)에서  $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ 는 해수 중의  $\text{Na}^+$ 과 각 성분의 농도비를 나타내며,  $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}}$ 는 분석한 대기 에어로졸 중의  $\text{Na}^+$ 과 각 성분의 농도비를 나타낸다. 또한 식 (2)에서  $(C_x/C_{\text{Al}})_{\text{Crust}}$ 는 토양 중 Al과 각 성분의 농도비로 Taylor와 McLennan (1985)가 분석한 지각 성분의 조성을 기준으로 계산하였고,  $(C_x/C_{\text{Al}})_{\text{Aerosol}}$ 는 대기 에어로졸 중 Al과 각 성분의 농도비이다. 두 농축계수는 그 값이 1에 가까울수록 각 기원에 유입이 큼을 의미하고 1보다 클수록 각 기원 보다는 다른 요인에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다. 일반적으로 각 성분들에 대해 구한 EF값은 지표성분에 따라 다소 차이를 보이기 때문에 일반적으로 EF값이 3 ~ 5이하의 성분들은 지표성분과 같은 기원을 갖고 그 이상의 값을 나타내면 다른 기원에 의해 유래된 것으로 추정하고 있다.

연구기간 중 각 성분들의 전체 평균농도와 계절별 평균농도로부터 구한 농축인자를 Table 9 ~ Table 10에 수록하였다. Table 9의  $\text{Cl}^-$  농축계수를 보면 고산 지역에서



0.4 ~ 0.5, 1100 고지에서는 0.2 ~ 0.9의 범위를 보였다. 또  $Mg^{2+}$ 은 고산 지역에서 1.0 ~ 2.3의 범위를 나타내고, 1100 고지에서 2.5 ~ 5.4의 범위를 나타내고 있어 이들 성분들은 주로 해양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다. 반면에,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ 의 EF 값은 그 범위가 고산 지역에서 각각 14.8 ~ 25.4, 4.1 ~ 12.0, 6.0 ~ 6.9로 비교적 큰 값을 나타내고 있고, 1100 고지에서 역시 각각 67.7 ~ 286.8, 12.1 ~ 47.0, 20.2 ~ 58.4로 고산 지역보다 더 큰 값을 나타내었다. 또  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  성분의 경우 계절별로는 봄철에 가장 높은 EF값을 보이고 있는데, 이는 봄철 황사가 유입되면서 토양입자의 영향을 크게 받기 때문인 것으로 판단된다.

다음으로 고산 지역에서 토양 발생기원의 Ca와 Fe가 각각 2.5, 1.7을 나타내었고, 1100 고지인 경우에는 4.3, 2.3으로 이들 성분들이 대체적으로 토양에서 유입되고 있음을 알 수 있다. 계절별 비교에서는 농축계수가 Ca인 경우 고산에서 1.4 ~ 3.5의 범위를 나타내었고, 1100 고지에서는 3.6 ~ 6.1 범위로 1100 고지에 비해 고산 지역이 대체적으로 토양에서 유입된 성분의 영향이 높게 나타남을 알 수 있었다. Fe인 경우 고산 지역에서 1.1 ~ 2.2의 범위를 나타내었고, 1100 고지에서는 1.9 ~ 2.3으로 Ca에 비해 대체적으로 토양에서 보다 많은 영향을 받았다. 계절별 비교에서는 고산 지역인 경우 여름에 토양의 영향을 가장 많이 받는 반면에, 1100 고지는 타 계절에 비해 토양이 영향을 덜 받는 것으로 나타났으며, 가을과 겨울철에는 고산 지역과 1100 고지 모두 비슷한 토양의 영향을 보였다. 또한 Cd, K의 성분들이 비교적 낮은 EF 값을 나타내는 반면, Na, Mn, Co, Ni, Zn Pb, Cu, V등은 큰 EF 값을 보이고 있어 토양보다는 다른 요인에 의해 유입되고 있을 가능성이 큰 것으로 추정된다. 그리고 계절별로 비교한 결과에서 대부분의 성분들이 겨울철에 큰 EF 값을 나타내고 있다. 이는 본 연구가 이루어진 고산 측정소가 청정한 지역이면서 해안가에 근접하고 있어서, 겨울철에 강한 북풍이 영향으로 타 계절에 비해 해양의 영향을 많이 받기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 1100 고지 역시 지표 성분인  $Na^+$ 의 농도가 너무 낮아 정확한 평가가 어렵긴 하지만 상대적으로 겨울철이 타 계절에 비해 해양의 영향을 많이 받았으리라 추정된다.

Table 9. Seasonal comparison of seawater enrichment factors for water soluble components.

X	Sea water	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$									
		Gosan Site					1100 Site				
		Annual	Spring	Summer	Fall	Winter	Annual	Spring	Summer	Fall	Winter
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.26	20.1	25.4	23.6	14.8	15.6	152.9	182.5	286.8	67.7	72.3
Ca <sup>2+</sup>	0.04	7.1	12.0	4.1	6.4	5.1	30.7	47.0	43.0	12.1	17.7
K <sup>+</sup>	0.04	6.4	6.9	6.1	6.5	6.0	38.6	50.0	58.4	20.2	24.3
Mg <sup>2+</sup>	0.13	1.6	2.3	1.3	1.0	1.5	3.7	2.5	3.2	5.4	4.1
Cl <sup>-</sup>	1.80	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.9	0.4	0.3	0.2

Table 10. Seasonal comparison of soil enrichment factors for metal elements.

X	Crust	$(C_x/C_{Al})_{Aerosol}/(C_x/C_{Al})_{Crust}$									
		Gosan Site					1100 Site				
		Annual	Spring	Summer	Fall	Winter	Annual	Spring	Summer	Fall	Winter
K	0.3483	2.5	1.8	1.8	3.0	3.6	5.9	4.7	8.6	5.7	4.8
Na	0.3595	10.1	4.7	11.5	10.5	14.1	14.2	3.3	34.2	12.5	14.1
Mg	0.1654	14.4	13.5	9.3	15.0	19.5	5.2	3.0	7.9	5.9	4.6
Fe	0.4353	1.7	1.8	1.1	1.7	2.2	2.3	3.1	1.9	1.9	2.2
Ca	0.3731	2.5	2.6	1.4	2.4	3.5	4.3	3.6	6.1	3.7	3.8
Co	0.0001	13.4	11.5	9.7	11.8	20.0	249.3	133.4	454.1	248.3	188.5
Ti	0.0093	5.2	4.3	4.3	5.6	6.7	7.4	6.1	12.4	6.2	5.3
Mn	0.0075	4.8	4.2	3.4	4.7	6.8	8.3	7.0	8.4	8.7	9.2
Ni	0.0002	55.7	50.8	48.3	46.7	74.9	683.7	866.4	1359.9	242.1	226.2
V	0.0007	22.6	26.8	25.8	17.0	19.7	42.0	30.3	81.7	30.5	27.9
Pb	0.0002	493.2	347.7	347.5	501.0	766.8	2094.5	347.7	2309.6	1795.7	2141.2
Zn	0.0009	167.8	111.7	132.7	206.4	229.0	732.2	561.1	1437.4	442.3	506.5
Cd	0.0012	2.4	2.1	2.6	2.1	2.7	2.4	2.1	2.6	2.1	2.7
Cu	0.0003	4.4	3.4	3.7	4.6	6.1	9.9	7.7	17.6	7.1	7.6

## 6. 성분들 간의 상관성 조사

대기 에어로졸을 구성하고 있는 각 성분들 간의 상관성을 알아보고, 에어로졸 구성 성분들의 발생기원과 특성을 살펴보기 위하여 상관계수를 구하였다. 그리고 그 결과를 Table 11 ~ Table 12에 나타내었다.

우선 고산 지역에서 수용성 이온들의 상관성을 확인해 본 결과 해염성분인  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$ 의 상관계수는 0.83으로 높은 상관관계를 나타내었다. 이는 고산 지역에서  $\text{NaCl}$ 인 해염성분이 상당량 고산의 대기 중으로 유입되고 있음을 의미한다. 또 수용성 성분 중 대표적 인위적 기원 성분인  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NH}_4^+$ 의 상관계수는 0.86으로 높은 상관관계를 나타내어, 이들 성분이  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  상태로 존재할 가능성이 큰 것으로 판단된다. 또한 라산 1100 고지에서 수용성 성분들 간의 상관성을 확인해 본 결과, 해염성분인  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$ 의 상관계수는 0.71의 상관성을 나타내어, 고산보다는 낮지만 비교적 큰 상관성을 보였다. 이처럼 고산 지역에 비해 1100 고지에서 상관계수가 낮은 것은 고산에 비해 상대적으로 농도가 낮기 때문인 것으로 추정된다. 그러나  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NH}_4^+$ 의 상관계수는 0.94로 오히려 고산 지역에서 보다 높게 나타났고, 이 또한  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  상태로 존재하고 있을 가능성이 큼을 의미한다.

고산 지역에서 금속성분들 간의 상관계수를 살펴보면, 토양성분인 Al, Fe, Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr 금속성분들 사이에 높은 상관관계를 보였다. Al의 경우 Fe, Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr과의 상관계수가 각각 0.86, 0.94, 0.68, 0.88, 0.93, 0.91, 0.87로 비교적 높은 상관성을 보였다. Fe는 Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr과의 상관계수가 각각 0.93, 0.65, 0.88, 0.94, 0.89, 0.81, Ca은 K, Ti, Mn, Ba, Sr과 각각 0.72, 0.90, 0.97, 0.95, 0.93으로, K은 Ti, Mn, Ba, Sr과 각각 0.67, 0.74, 0.70, 0.74, 또한 Ti는 Mn, Ba, Sr과 각각 0.92, 0.89, 0.86, Mn은 Ba과 Sr과 각각 0.96, 0.92, Ba과 Sr 간에는 0.91로 대부분 높은 상관성을 보였다. 이는 토양성분인 Al, Fe, Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr 성분들은 모두 동일한 발생기원으로 유래되어 대기 중으로 유입되었을 가능성이 크다는 것을 의미한다.

또한 1100 고지에서 Al, Fe, Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr 금속성분들 간의 상관계수를 상호 비교해 본 결과, Al과 Fe, Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr 간에 각각 0.99, 0.94, 0.80, 0.94, 0.95, 0.95, 0.78, Fe과 Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr 간에 각각 0.92, 0.83, 0.94, 0.97, 0.96, 0.79로 높게 나타났다. 또 Ca과 K, Ti, Mn, Ba, Sr 간의 상관계수는 각각 0.86,

0.93, 0.94, 0.95, 0.84, K과 Ti, Mn, Ba, Sr 간에는 각각 0.87, 0.89, 0.89, 0.80, Ti과 Mn, Ba, Sr 간에는 각각 0.97, 0.97, 0.86, Mn과 Ba, Sr 간에는 각각 0.98, 0.86, Ba과 Sr 간에는 0.88로 나타나 고산 지역과 마찬가지로 1100 고지 역시 토양성분들 간에 상관성이 아주 큰 것으로 조사되었다.







## 7. 오염물질의 발생 기원

고산 지역 대기 에어로졸 성분의 발생기원과 성분의 특성을 조사하기 위하여 통계 프로그램(SPSS)을 이용하여 요인분석(factor analysis)을 실시하였다. 요인분석은 변수들 간의 상관관계를 이용해 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대기분진 구성 물질의 기원을 분별하고 유추하는데 매우 유용하게 사용된다(강창희 등, 2003). 요인분석은 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하는 것이 그 목적으로 다음과 같이 이용된다. 첫째, 변수들의 축은 수의 요인으로 줄어들게 된다. 둘째, 불필요한 변수들의 제거로써, 요인에 포함되지 않거나 포함되더라도 중요도가 낮은 변수들을 찾을 수 있으므로 불필요한 변수를 제거한다. 셋째, 변수들의 특성과약으로써, 관련된 변수들이 묶어져 요인을 이루고 이들 요인들은 상호독립적인 특성을 가지게 되므로 변수들의 특성이 밝혀진다. 넷째, 측정도구의 타당성을 판정함으로써, 하나의 특성을 측정하기 위해 관측된 변수들은 하나의 요인으로 묶여진다. 따라서 이 같은 특성을 이용하여 묶여지지 않은 변수들은 다른 특성을 가진다고 판단된다(김나경 등, 2003, 2004). 요인분석에서 최적인자의 수는 고유값을 1 이상으로 결정하는 것이 일반적이다. 그러나 스크리 검정(Scree test)이나 선행 이론법에 의할 경우 고유값이 1 이하일지라도 어느 정도 유의성을 나타낼 수 있다.

본 연구의 경우 4개의 인자를 추출하였고, 이 경우 전체인자 중 78.8 %의 설명력을 보였다. 최적인자의 수를 결정하고 각 인자에 대한 물리적 해석을 용이하게 하기 위하여 Varimax 회전법을 이용하여 산출한 요인분석 결과를 Table 13 ~ Table 14에 수록하였다. Table 13의 요인분석 결과를 보면 첫 번째 인자는 47.4 %의 설명력을 보였고,  $nss-Ca^{2+}$ , Al, Fe, Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr, V, Cr, Ni, Co 성분이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 대부분 토양입자의 구성성분들로 고산 지역 대기 에어로졸이 토양성분들의 유입에 의해 크게 영향을 받고 있음을 의미한다. 두 번째 인자는 15.4 %의 설명력을 보였고,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ , S, Zn, Pb 등이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 모두 자동차, 난방 연료, 산업체 등 대부분이 인위적 오염기원의 성분들로, 고산 지역 대기 에어로졸에 대한 인위적 오염원의 영향이 비교적 큼을 의미한다. 세 번째 인자는 4.2 %의 비교적 낮은 설명력을 보였고,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ , Na 만이 큰 적재값을 나타내었으며, 이들 성분들은 전형적인 해염의 지표 성분들이다. 이상

과 같은 인자분석 결과를 기초로 고산 지역의 대기 에어로졸은 토양 영향을 가장 많이 받고, 다음으로 인위적인 오염, 해양 순으로 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

1100 고지 대기 에어로졸 성분들의 요인분석 결과를 Table 14에 수록하였다. 결과에서 보듯이, 첫 번째 인자는 52.8 %의 설명력을 보였고,  $nss-Ca^{2+}$ , Al, Fe, Ca, Mg, K, Ti, Mn, Ba, Sr, V, Cr, Ni, Co 성분이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 대부분 토양입자의 구성성분들로 고산지역 대기 에어로졸이 토양성분들의 유입에 의해 크게 영향을 받고 있음을 의미한다. 두 번째 인자는 16.4 %의 설명력을 보였고,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ , S, Zn, Pb, Cu, Cd 등이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 모두 자동차, 난방 연료, 산업체 등 대부분 인위적 오염기원의 성분들로, 고산 지역 대기 에어로졸에 대한 인위적 오염원의 영향이 비교적 큼을 의미한다. 세 번째 인자는 6.6 %의 비교적 낮은 설명력을 보였고,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ , Na만이 큰 적재치를 나타내고 있으며, 이들 성분들은 전형적인 해양의 지표 성분들이다. 이상과 같은 요인분석 결과로부터 1100 고지 역시 고산 지역과 마찬가지로 대기 에어로졸 조성은 토양 영향을 가장 많이 받고, 다음으로 인위적인 오염, 해양 순으로 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

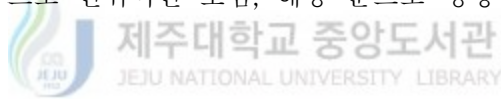




Table 13. Results of varimax factor analysis for aerosol components at Gosan Site.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.070	0.869	-0.174	-0.094
Na <sup>+</sup>	-0.038	-0.103	0.919	0.093
K <sup>+</sup>	0.170	0.829	0.107	0.198
Mg <sup>2+</sup>	0.296	0.213	0.667	-0.349
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.333	0.154	0.244	0.292
Cl <sup>-</sup>	0.085	-0.188	0.904	-0.013
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.833	0.192	0.085	0.257
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.123	0.944	-0.079	-0.036
Al	0.954	0.057	0.071	-0.003
Fe	0.919	0.118	-0.009	-0.012
Ca	0.968	0.127	0.089	0.059
Na	0.368	0.137	0.593	0.352
K	0.666	0.466	0.200	0.154
Mg	0.496	-0.054	0.205	0.069
S	0.330	0.859	0.022	0.017
Ti	0.920	0.105	0.124	0.049
Mn	0.955	0.191	0.056	0.083
Ba	0.943	0.136	0.041	0.091
Sr	0.891	0.157	0.251	0.219
Zn	0.260	0.597	-0.050	0.471
V	0.913	0.110	0.027	-0.120
Cr	0.816	0.115	0.038	0.285
Pb	0.170	0.778	0.045	0.475
Cu	0.502	0.472	-0.096	0.482
Ni	0.549	0.399	0.104	0.234
Co	0.885	0.109	0.062	0.205
Mo	-0.050	0.318	-0.055	0.129
Cd	0.324	0.440	-0.015	0.463
Eigenvalue	13.3	4.3	2.4	1.2
Variance(%)	47.4	15.4	8.5	4.2
Cumulative(%)	47.4	62.8	71.3	75.4

Table 14. Results of varimax factor analysis for aerosol components at 1100 Site.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.081	0.899	-0.011	-0.075
Na <sup>+</sup>	0.245	0.191	0.828	-0.012
K <sup>+</sup>	0.184	0.909	0.116	-0.033
Mg <sup>2+</sup>	0.362	0.361	0.410	-0.137
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.567	0.211	0.573	0.098
Cl <sup>-</sup>	0.584	-0.042	0.696	-0.031
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.832	0.209	0.258	0.068
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.114	0.926	0.052	-0.068
Al	0.964	0.036	0.122	0.000
Fe	0.963	0.091	0.110	0.001
Ca	0.933	0.148	0.225	0.056
Na	0.409	0.033	0.508	0.540
K	0.803	0.491	0.129	0.196
Mg	0.959	0.063	0.159	0.055
S	0.303	0.869	0.127	0.042
Ti	0.951	0.133	0.162	0.103
Mn	0.947	0.197	0.172	0.088
Ba	0.943	0.185	0.209	0.100
Sr	0.819	0.138	0.225	0.291
Zn	0.116	0.829	0.140	0.058
V	0.886	0.117	0.312	-0.040
Cr	0.576	0.191	0.147	0.306
Pb	0.302	0.648	0.034	0.570
Cu	0.496	0.732	0.173	0.175
Ni	0.652	0.186	0.219	0.240
Co	0.574	-0.014	0.174	0.573
Mo	-0.069	0.248	0.078	-0.641
Cd	-0.112	0.502	-0.095	0.666
Eigenvalue	14.8	4.6	1.8	1.2
Variance(%)	52.8	16.4	6.6	4.4
Cumulative(%)	52.8	69.1	75.7	80.1

## 8. 풍향별 농도 비교

대기오염물질은 대기 중에서 기류에 따라 이동이 가능하기 때문에 각 성분의 농도 변화를 풍향에 따라 비교할 경우 그 성분의 유입 경로를 유추할 수 있다. 이를 위해 제주도 고산 지역과 1100 고지에서 2001년부터 2004년까지 각각 208개 시료들에 대한 수용성 성분과 중금속 성분의 농도 변화를 풍향별로 비교하여 Figure 21 ~ Figure 24에 나타내었다. 이 때 풍향은 00 UTC, 850 hPa 즉, 고도 약 1500 m 내외의 고층기상 자료를 사용하였다. 제주 지역의 연간 풍향을 보면 주로 봄철에는 북서풍계열의 바람이 많이 불고, 여름철에는 이와 반대로 남동풍 계열이 우세한 것으로 나타나고 있다. 또 가을철에는 북동풍 계열의 바람이 많으며, 겨울철에는 북풍 계열의 바람이 많이 부는 것으로 알려져 있다. 그리고 연간 전체적으로 편서풍의 영향으로 북서풍 계열의 가장 많은 것으로 조사되고 있다(Carmichael *et al.*, 1997).

우선 고산 지역을 보면, 수용성 성분들은  $nss-Ca^{2+}$ 의 경우  $240^{\circ} \sim 300^{\circ}$ 의 서풍 계열 풍향일 때 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 이와 비슷하게  $NO_3^-$  성분 역시 서풍 계열의 바람이 불 때 그 농도가 훨씬 높은 것으로 조사되었다. 그리고  $nss-SO_4^{2-}$  성분 역시 주로  $210^{\circ} \sim 310^{\circ}$ 의 북서풍 계열 일 때가 남풍 ~ 동풍 계열의 풍향에 비해 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 대기 에어로졸의 주요 금속 성분들에 대해 풍향별 농도를 비교해 본 결과 토양의 주요 성분인 Al, Fe, Ca 등이 주로 대부분  $210^{\circ} \sim 330^{\circ}$ 의 서풍 계열의 풍향일 때 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 그리고 Pb, Zn, Cu, S, Cr, Cd 성분들 역시 대체적으로 남동풍의 풍향일 때 비해 서풍 계열일 때 높은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다.

또한 1100 고지에서 수용성 성분들의 풍향별 농도를 보면,  $nss-Ca^{2+}$ 의 경우  $240^{\circ} \sim 300^{\circ}$ 의 서풍 계열 풍향일 때 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 이와 비슷하게  $NO_3^-$  성분 역시 서풍 계열의 바람이 불 때 농도가 훨씬 높은 것으로 조사되었다. 그리고  $nss-SO_4^{2-}$  성분 역시 주로  $220^{\circ} \sim 340^{\circ}$ 의 북서풍 계열일 때 남풍 ~ 동풍 계열에 비해 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 또 에어로졸의 주요 금속 성분들에 대해 풍향별 농도를 비교해 본 결과 토양의 주요 성분인 Al, Fe, Ca 등은 대부분  $200^{\circ} \sim 340^{\circ}$ 의 서풍 계열일 때 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 그리고 Pb, Zn, Cu, S, Cr, Cd 성분들 역시 대체적으로 남동풍일 때에 비해 서풍 계열일 때 높은 농도를 나타내

는 것으로 확인되었다.

이러한 결과들을 기초로 대기에어로졸 성분들의 풍향별 농도변화를 보면, 대체적으로 고산 지역과 1100 고지 모두 서풍 및 북풍 계열일 때 농도가 증가하고, 남동풍 풍향일 때 농도가 감소하는 경향을 나타내고 있다. 즉, 중국과 한반도를 포함한 대륙 쪽에서 바람이 불 때 그 농도가 증가하고, 북태평양 및 일본 쪽에서 바람이 불 때 상대적으로 농도가 감소하였다. 따라서 제주도 고산 지역에서의 대기에어로졸은 자체적인 오염보다는 타 지역에서 장거리 이동된 오염물질들이 상당량 대기 중에 유입되고 있을 가능성이 큰 것으로 보인다. 특히 북태평양 쪽에서 이동하는 남풍일 때에 비해 중국과 한반도의 대륙 쪽에서 이동하는 북서풍 계열일 때 여러 대기오염물질들이 장거리 이동되어 제주지역 대기질에 크게 영향을 미치는 것으로 판단된다.



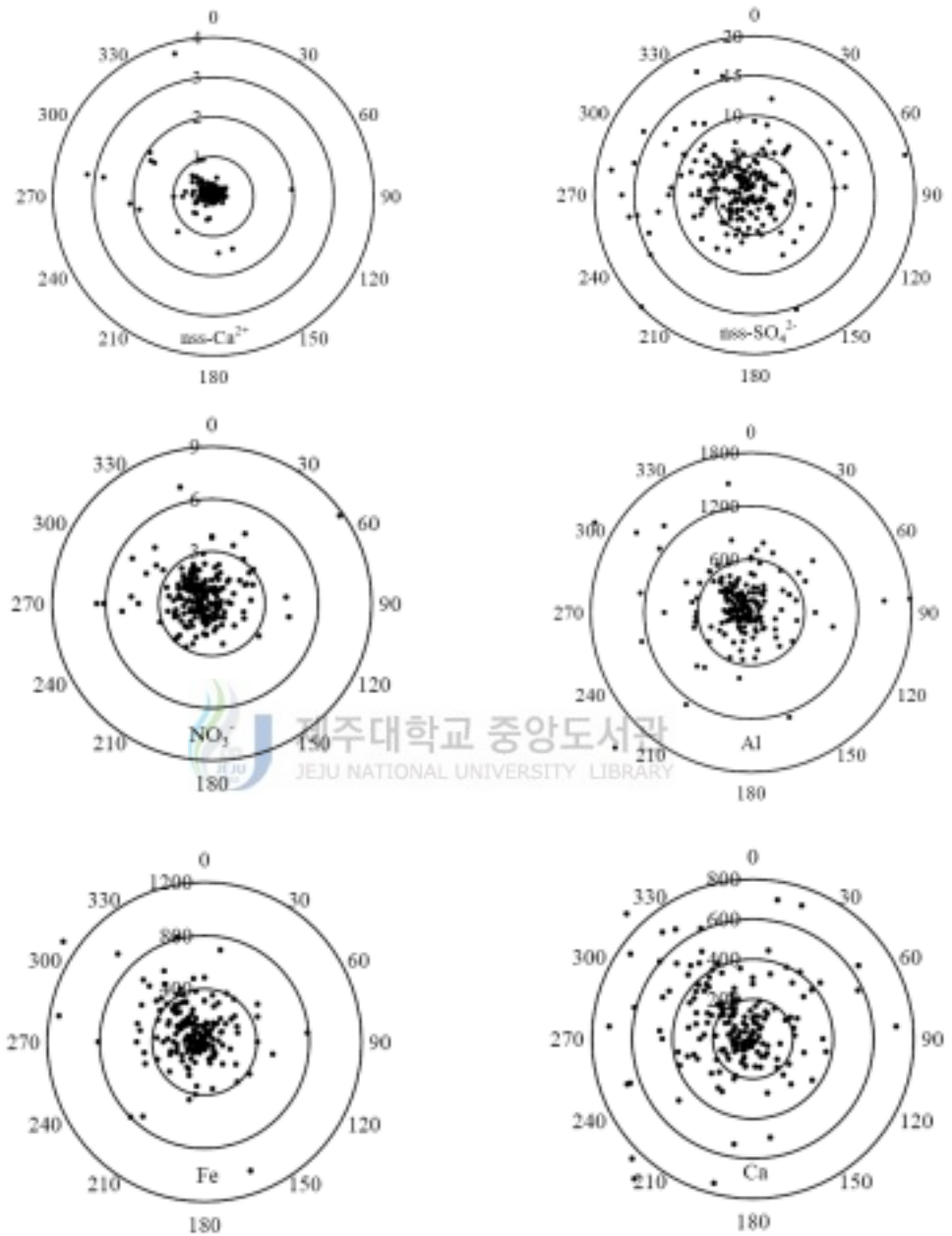


Figure 21. Variations of nss-Ca<sup>2+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Al, Fe and Ca concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) as a function of the wind direction at Gosan Site.

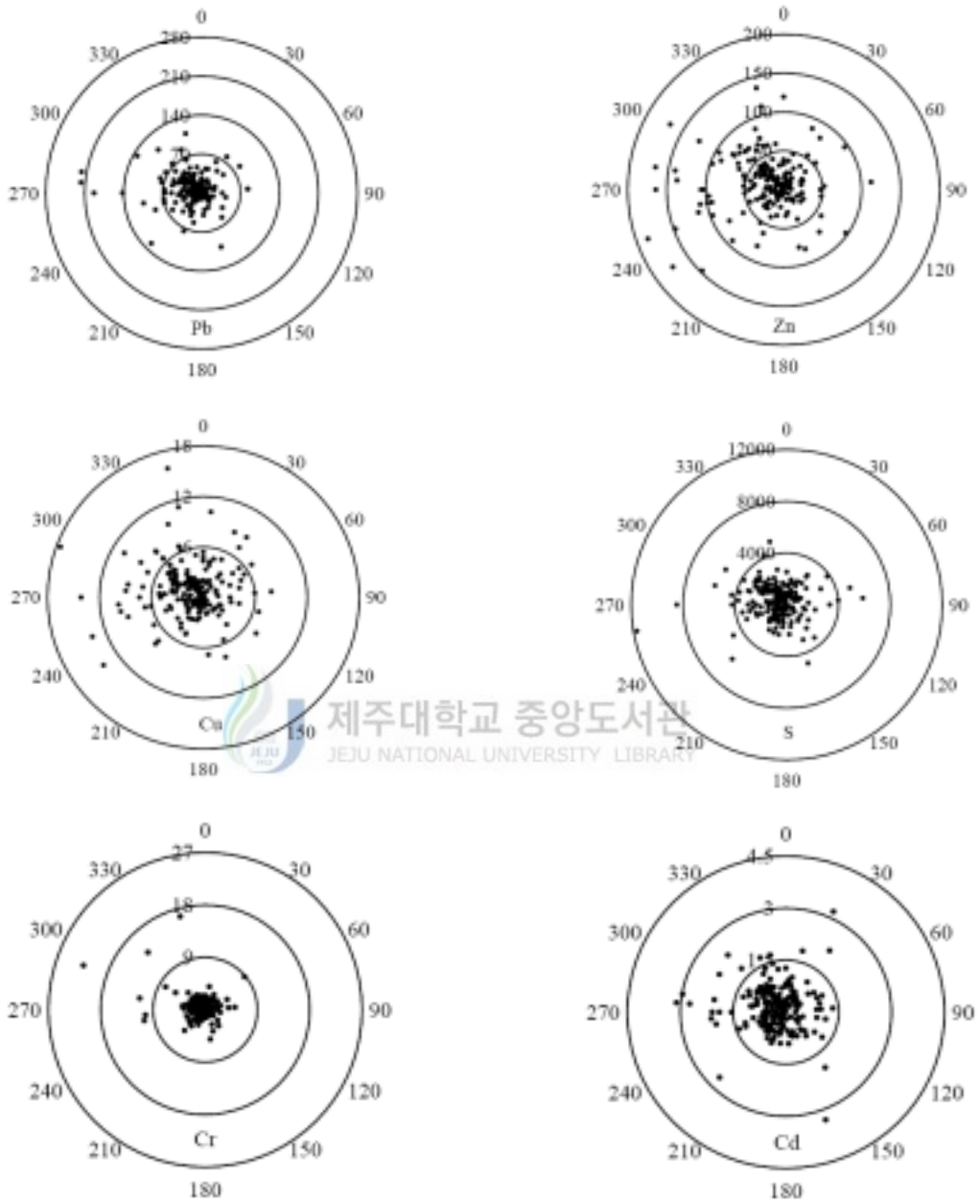


Figure 22. Variations of Pb, Zn, Cu, S, Cr and Cd concentrations( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) as a function of the wind direction at Gosan Site.

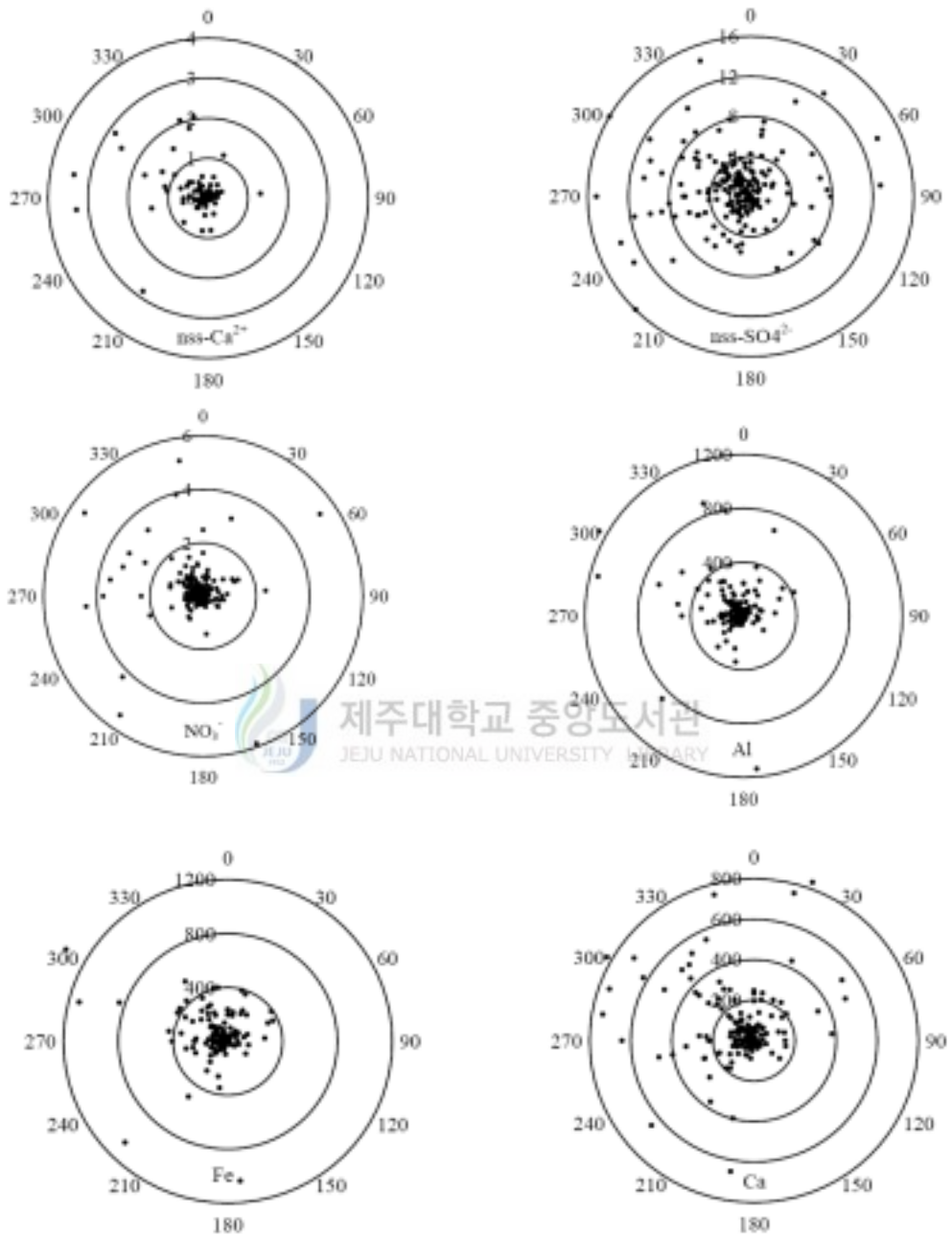


Figure 23. Variations of  $nss-Ca^{2+}$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , Al, Fe and Ca concentration ( $\mu g/m^3$ ) as a function of the wind direction at 1100 Site.

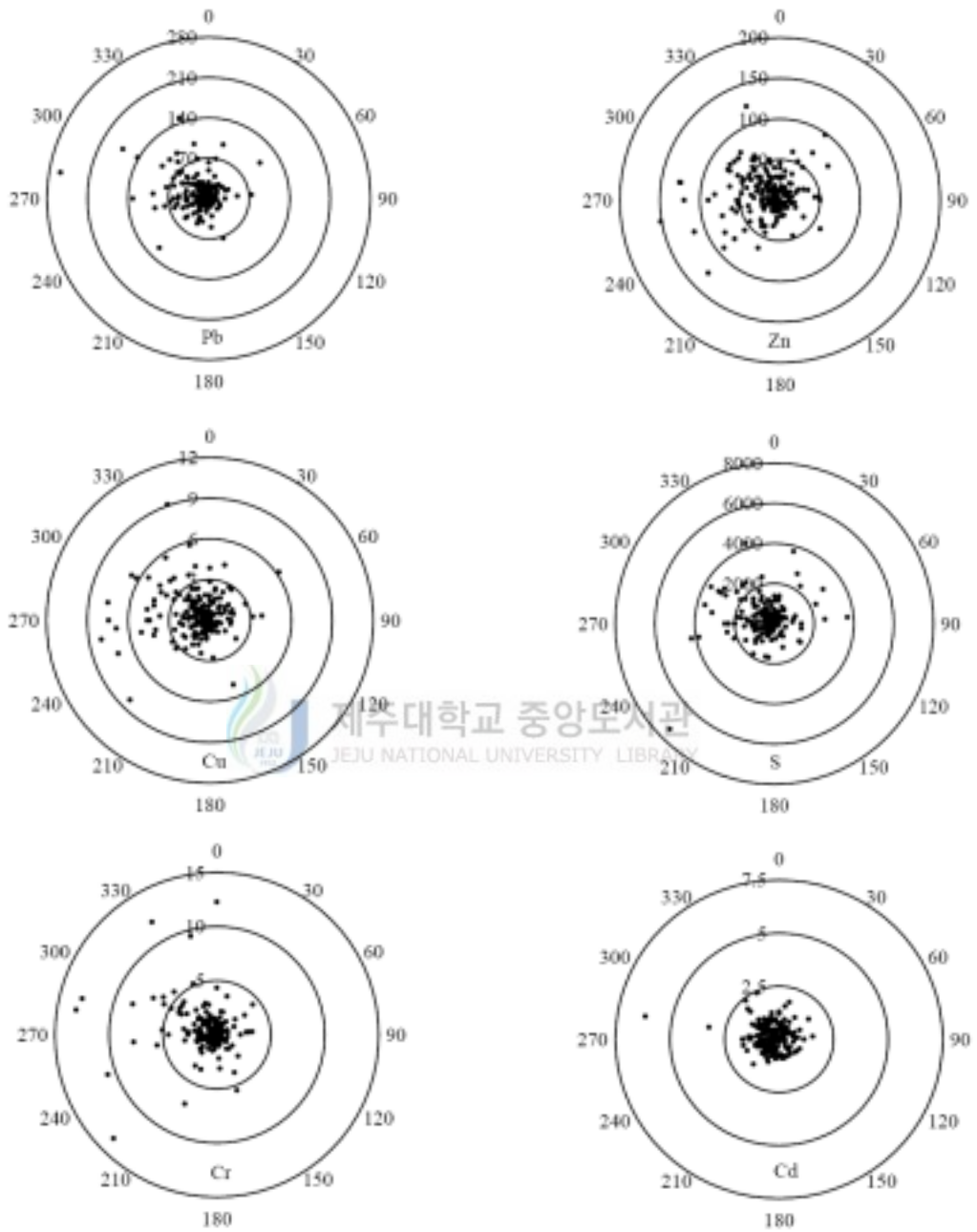


Figure 24. Variations of Pb, Zn, Cu, S, Cr and Cd concentration( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) as a function of the wind direction at 1100 Site.



## 9. 역궤적 분석

본 연구에서 분석한 대기 에어로졸 성분 중 인위적 기원인  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , S, Pb, 그리고 토양의 지표성분인 Al과 Ca을 대상으로 역궤적 분석을 실시하여 이들 성분들의 유입 경로를 추적하였다. 2001년 1월부터 2004년 6월까지 고산 지역과 한라산 1100 고지에서 채취한 208개의 시료를 대상으로 이들 성분들을 농도가 높은 상위 25 %와 농도가 낮은 하위 25 %를 선택한 후 각각에 대해 역궤적 분석을 실시하였다. 또 그 결과로부터 대기 에어로졸 성분의 농도가 가장 높은 25 %와 낮은 25 %에 대한 공기괴의 이동궤적을 추적, 비교함으로써, 이들 각 성분이 발원지에서 측정지점까지의 유입 경로를 비교하였다.

에어로졸 성분의 역궤적 분석은 출발점 고도를 850 mb 면인 1500 m로 설정하였고, 출발시간은 해당 날짜의 매 00 UTC 로 하였다. 역궤적 분석은 미국해양대기국 (NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였고, 또 역궤적 분석에 사용한 풍향, 풍속 자료 역시 NOAA의 북반구 FNL(FiNaL run at NCEP) 자료를 이용하였다. 또 역궤적 분석의 모사시간은 5일(120시간)로 설정하였다 (국립환경연구원, 2005).

연구 기간에 두 지점에서 채취한 각 208개 시료 중 농도가 상대적으로 높은 상위 25 %(52개), 또 농도가 낮은 하위 25 %(52개)의 데이터를 선정하고, 이를 기준으로 역궤적 분석을 실시하여, 그 결과를 그림 Figure 25 ~ Figure 36에 나타내었다.

또 제주도를 중심으로 주변지역을 임의로 I(중국대륙), II(한국 및 시베리아 지역), III(일본 및 북태평양지역)의 세 구역으로 나누고, 역궤적 분석 결과를 이용하여 제주도로 이동한 공기괴의 발원지를 조사하였다.

먼저 고산 지역을 살펴보면,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 상위 25 %일 때 약 84.5 %가 중국대륙에서 발원한 공기괴가 제주도 고산 지역으로 유입되었고, 8.2 %가 일본 및 북태평양지역, 7.3 %가 우리나라 및 시베리아 지역에서 발원되어 유입된 반면, 하위 25 %일 때 63.7 % 정도가 중국대륙에서, 20.4 % 정도가 일본지역과 북태평양지역에서, 15.9 % 정도가 우리나라 및 시베리아 지역에서 발원되어 유입되었다. 또  $\text{NO}_3^-$ 의 경우를 보면, 고농도 시 약 87.1 % 정도가 중국대륙에서 발원된 공기괴가 제주지역으로 이동하였고,

7.9 %가 일본 및 북 태평양지역, 5.0 %가 우리나라 및 시베리아 지역에서 발원되어 제주지역으로 이동한 반면, 저농도 시에는 약 62.5 % 정도가 중국대륙에서 발원된 공기가 제주지역으로 이동하였고, 22.8 %가 일본 및 북태평양지역, 14.7 %가 우리나라 및 시베리아 지역에서 발원되어 제주지역으로 이동하였음을 알 수 있었다.

토양 기원의 Ca 역시 고농도 시 88.9 % 정도가 중국대륙지역으로부터 공기괴가 유입 되었고, 4.6 %가 일본 및 북태평양지역, 6.5 % 정도가 우리나라 및 시베리아 지역으로부터 이동하였다. 그러나 저농도 시에는 62.9 % 정도가 중국대륙에서, 20.6 % 정도가 일본 및 북태평양지역, 16.5 % 정도가 우리나라 및 시베리아지역에서 발원되어 제주지역으로 유입되었음을 알 수 있었다. Al의 경우에도 다른 성분들보다는 적은 차이를 나타내지만 고농도 시 78.4 % 정도가 중국대륙지역으로부터, 10.6 %가 일본 및 북태평양지역, 11.0 % 정도가 우리나라 및 시베리아 지역으로부터 발원되어 제주지역으로 이동하였다. 그러나 저농도 시 71.4 % 정도가 중국대륙에서 발원된 공기괴가 이동되었으며, 23.1 % 정도가 일본 및 북태평양지역에서, 5.5 % 정도가 우리나라 및 시베리아지역에서 발원되어 제주지역에 유입된 것으로 조사되었다.

S인 경우, 고농도 시 89.2 % 정도가 중국대륙지역, 4.7 % 정도가 일본 및 북태평양지역, 6.1 % 정도가 우리나라 및 시베리아지역으로부터 이동한 반면, 저농도 시에는 60.7 % 정도가 중국대륙지역, 24.8 % 정도가 일본 및 북태평양지역, 14.5 %가 우리나라 및 시베리아지역에서 발원되어 제주지역에 유입되었음을 알 수 있었다. 마찬가지로 Pb의 경우에도 고농도 시 88.6 % 정도가 중국대륙지역, 5.9 % 정도가 일본 및 북태평양지역, 5.5 % 정도가 우리나라 및 시베리아지역에서 유입된 반면, 저농도 시에는 59.9 % 정도가 중국대륙지역, 23.4 % 정도가 일본 및 북태평양지역, 16.7% 정도가 우리나라 및 시베리아지역에서 발원되어 제주지역으로 이동하였음을 알 수 있었다.

한편 1100 고지에서는  $nss-SO_4^{2-}$ 의 상위 25 %일 때 약 80.5 %가 중국대륙지역으로부터 유입된 반면, 10.7 %가 일본 및 북태평양지역, 8.8 % 정도가 우리나라 및 시베리아 지역으로부터 이동하였다. 그러나 하위 25 %일 때 62.4 % 정도가 중국대륙에서, 20.9 % 정도가 일본 및 북태평양지역에서, 16.7 % 정도는 우리나라 및 시베리아 지역으로부터 이동되었음을 알 수 있었다. 이 밖의 성분들도 이와 유사한 유입 경로를 거쳐 제주지역으로 유입된 것으로 조사되었고, 고산 지역과 비슷한 양상을 보였다.

이러한 역궤적 분석 결과를 종합해 보면, 고산 지역과 1100 고지 모두에서 인위적

기원의  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , S, Pb 성분, 토양기원의 Al 및 Ca 성분들은 전체적으로 공기  
피가 대륙에서 발원하여 제주지역으로 유입될 때 상대적으로 더 높은 농도를 나타낸  
반면, 북태평양에서 발원하여 제주지역으로 유입될 때 더 낮은 농도를 나타내고 있음  
을 알 수 있었다.



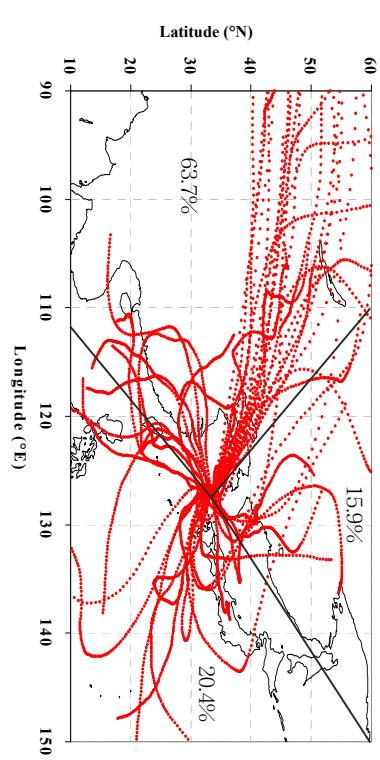
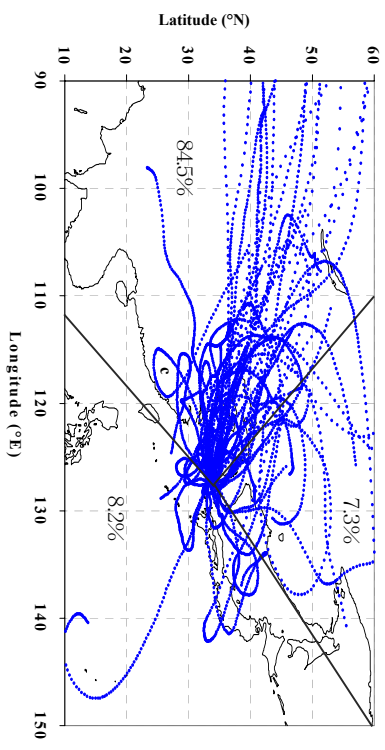
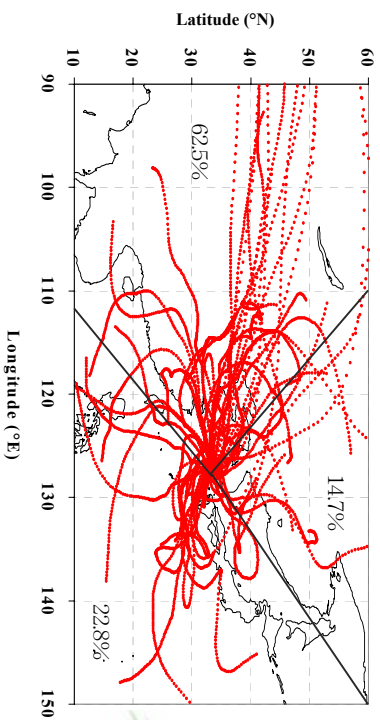
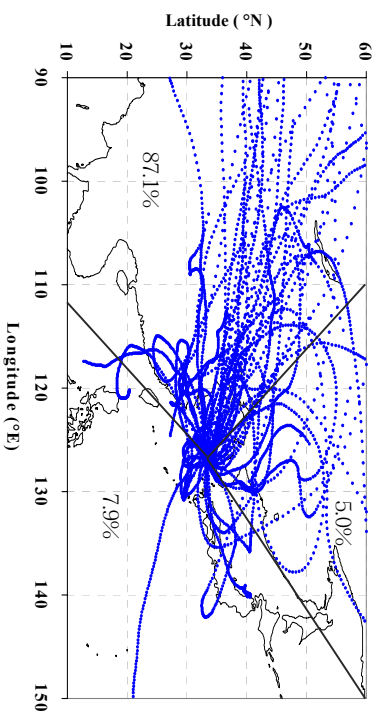


Figure 25. Back trajectories corresponding to high(upper) and low (lower) 25 % of  $\text{NO}_3^-$  concentrations at Gosan Site.

Figure 26. Back trajectories corresponding to high(upper) and low(lower) 25 % of  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations at Gosan Site.

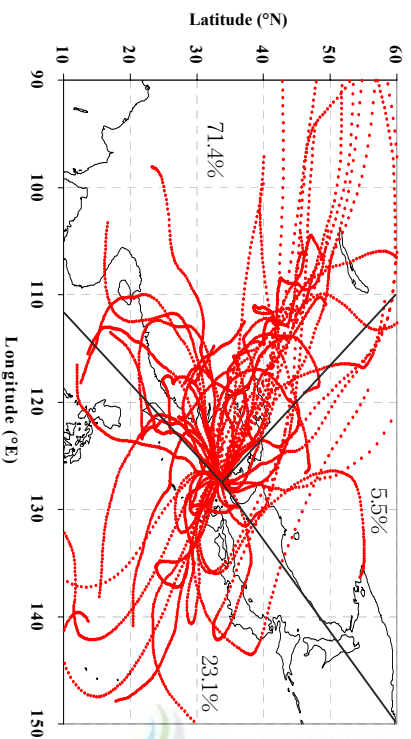
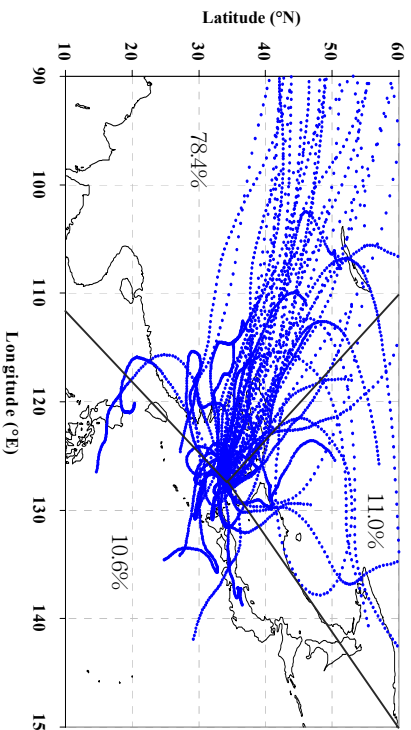


Figure 27. Back trajectories corresponding to high(upper) and low(lower) 25 % of Al concentrations at Gosan Site.

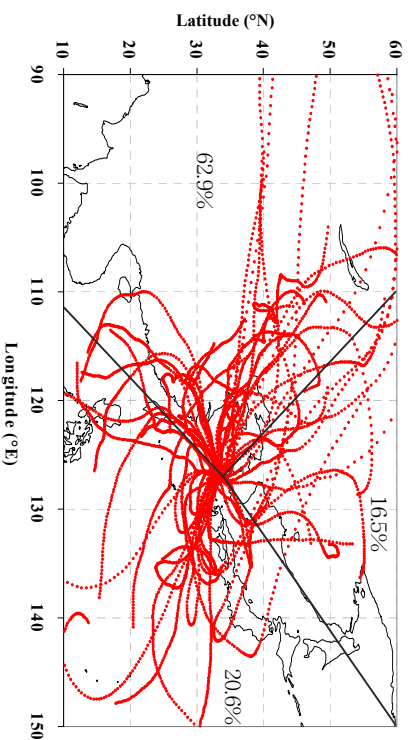
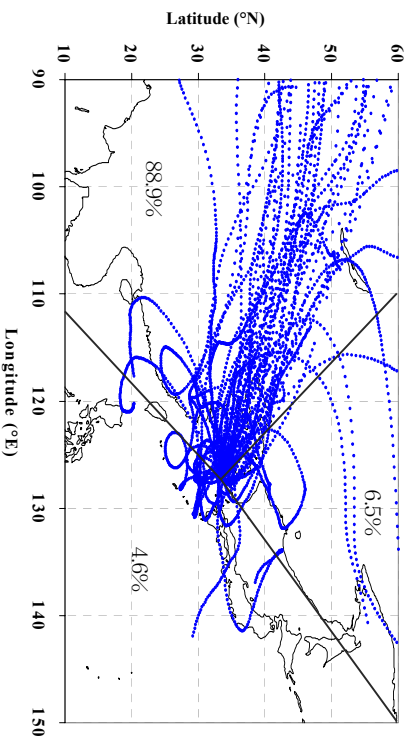


Figure 28. Back trajectories corresponding to high(upper) and low(lower) 25 % of Ca concentrations at Gosan Site.

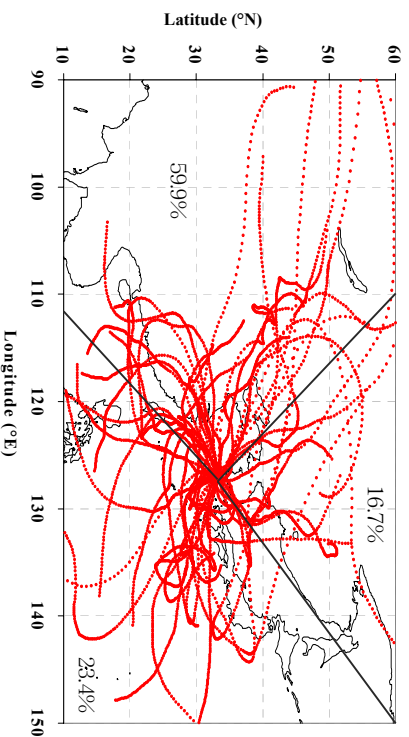
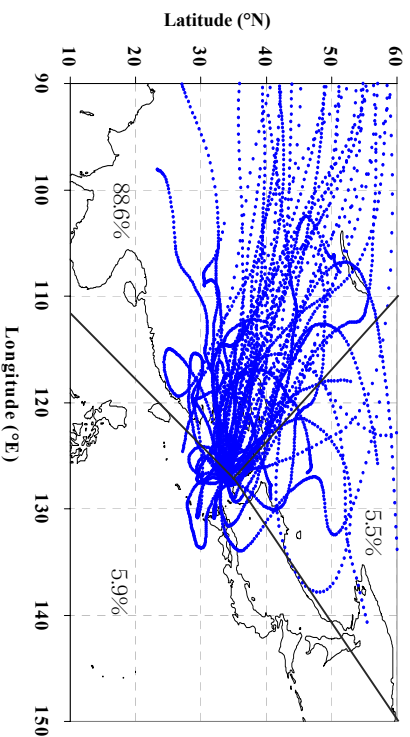
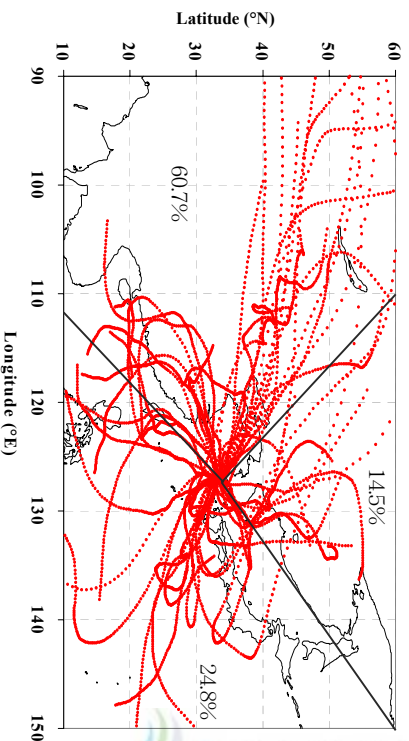
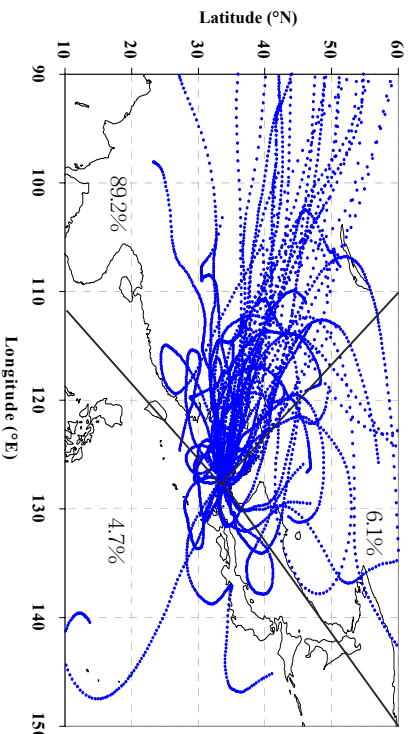


Figure 29. Back trajectories corresponding to high(upper) and low(lower) 25% of S concentrations at Gosan Site.

Figure 30. Back trajectories corresponding to high(upper) and low(lower) 25% of Pb concentrations at Gosan Site.

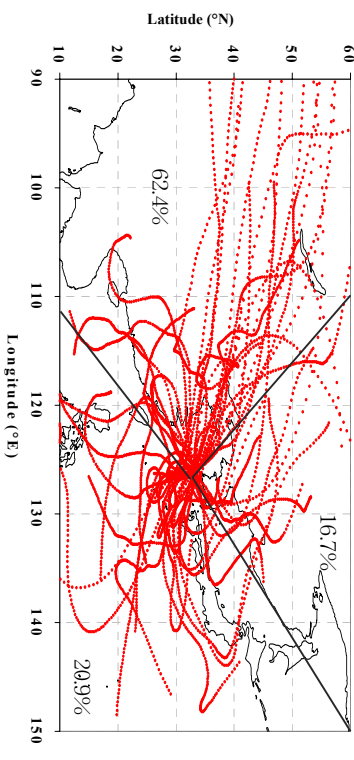
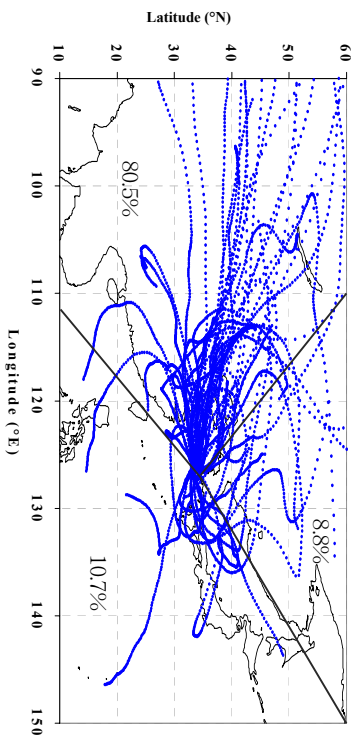
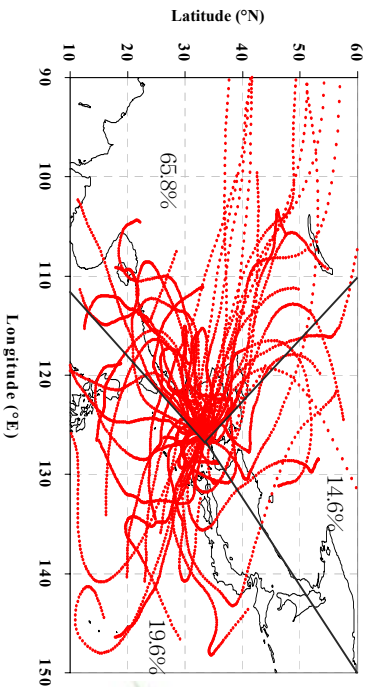
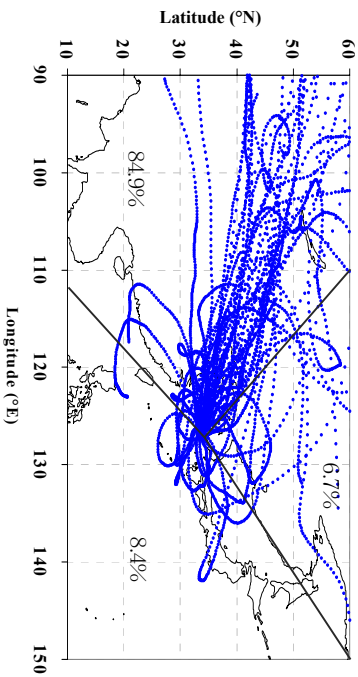


Figure 31. Back trajectories corresponding to high(upper) and low(lower) 25 % of  $\text{NO}_3^-$  concentrations at 1100 site.

Figure 32. Back trajectories corresponding to high(upper) and low (lower) 25 % of  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations at 1100 site.



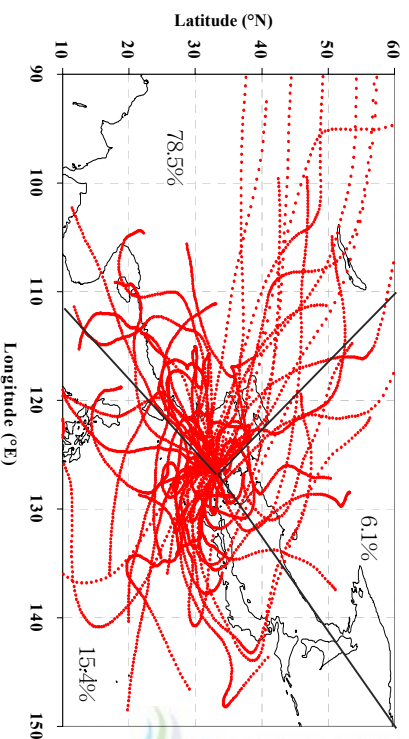
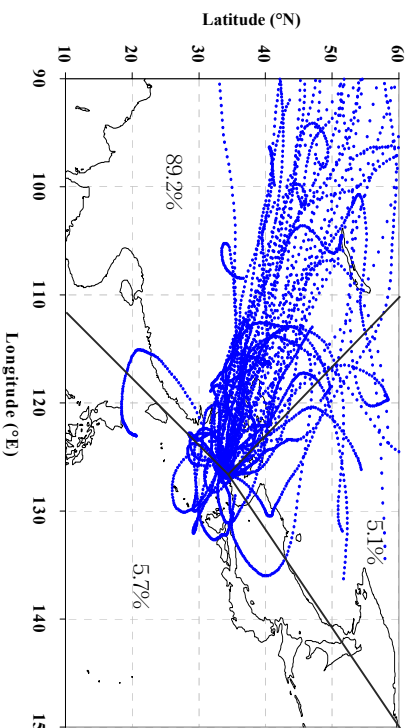


Figure 33. Back trajectories corresponding to high(upper) and low(lower) 25% of Al concentrations at 1100 site.

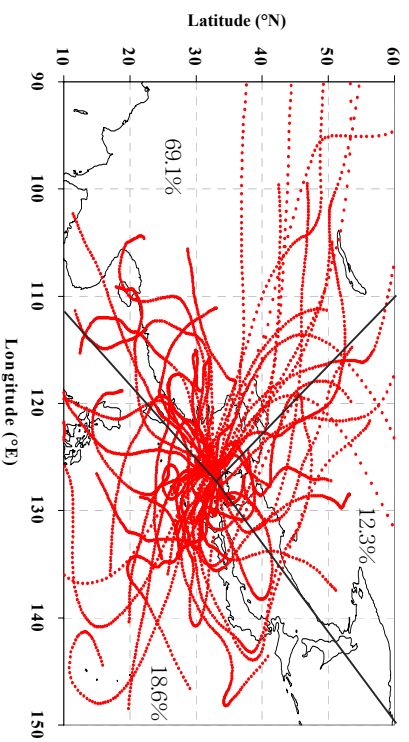
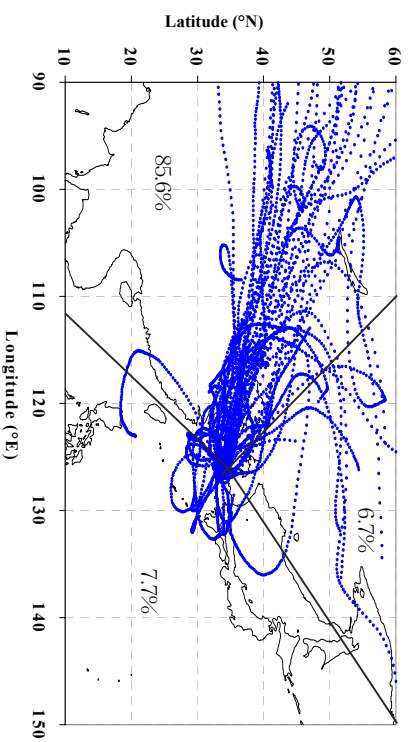


Figure 34. Back trajectories corresponding to high(upper) and low(lower) 25% of Ca concentrations at 1100 site.



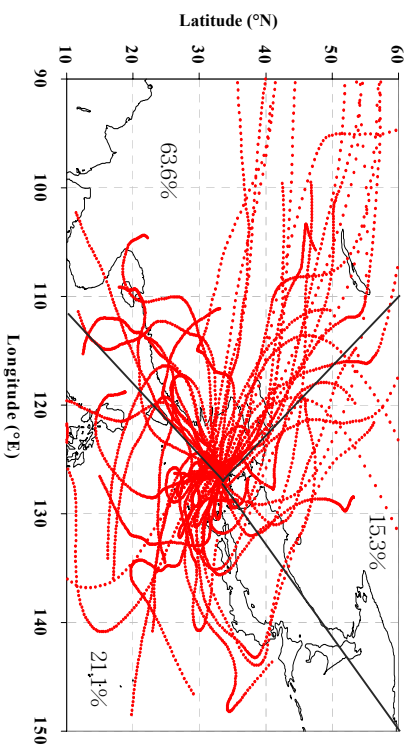
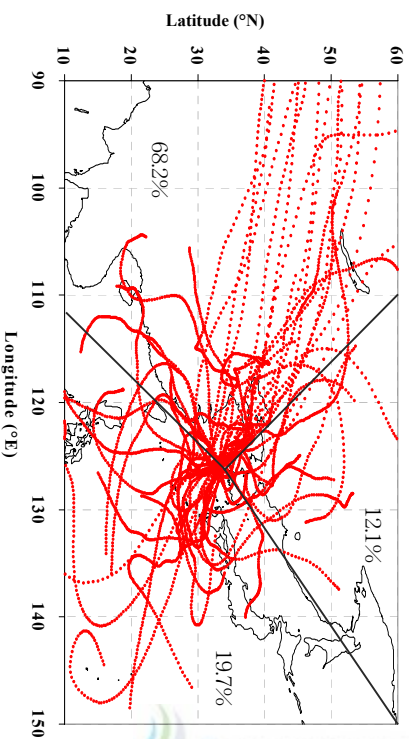
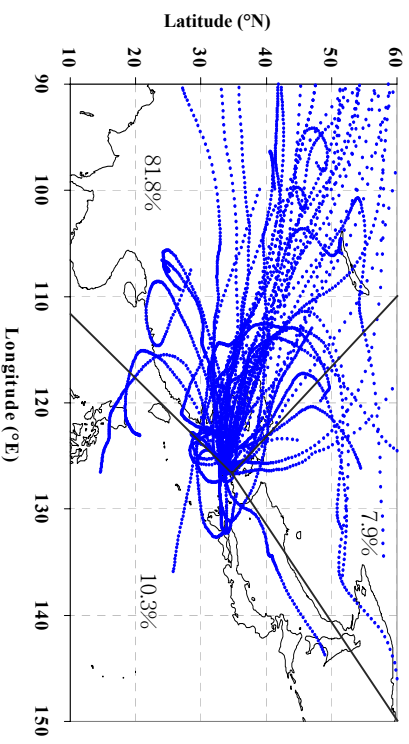
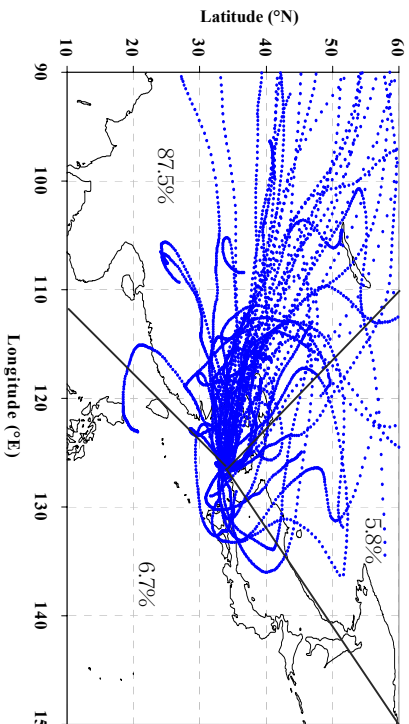


Figure 35. Back trajectories corresponding to high(upper) and low(lower) 25 % of S concentrations at 1100 site.

Figure 36. Back trajectories corresponding to high(upper) and low(lower) 25 % of Pb concentrations at 1100 site.

## IV. 결 론

배경농도 지역인 제주도 고산 측정소와 한라산 1100 고지 측정소에서 2001년부터 2004년까지 TSP 에어로졸을 채취, 분석하였다. 그 결과로부터 배경농도 지역 대기 에어로졸의 조성 및 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TSP 에어로졸의 수용성 성분 농도는 고산 지역에서  $nss-SO_4^{2-} > Na^+ > NO_3^- > Cl^- > NH_4^+ > Mg^{2+} > K^+ > nss-Ca^{2+}$ , 한라산 1100 고지에서  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Cl^- > Mg^{2+}$ 의 순으로, 고산 지역이 1100 고지에 비해  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $nss-Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ 이 각각 1.28, 1.13, 2.21, 1.07, 4.64배 더 높은 농도를 나타내었다.
2. 금속 및 황 성분의 농도는 고산 지역에서  $S > Na > Mg > Al > Ca > Fe > K > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ba > Ni > Cu > Sr > Cr > Mo > Cd > Co$ , 1100 고지에서  $S > Ca > Al > Fe > K > Na > Mg > Zn > Pb > Mn > Ti > Ni > Mo > Ba > Sr > V > Cu > Cr > Co > Cd$ 의 순이었고, 고산 지역이 1100 고지에 비해 S이 1.71배, Al, Ca, Fe이 각각 2.16, 1.42, 1.40배, Pb, Zn, Cr, Cu, Cd이 각각 1.08, 1.24, 1.02, 1.85, 1.12배, 그리고 Na이 4.78배 더 높은 농도를 나타내었다.
3. 수용성 성분의 농도를 연도별로 비교해 본 결과 대체적으로 고산 지역에서는 2002년에 농도가 가장 높고 2003년에 가장 낮았으며, 1100 고지에서는 2004년에 가장 높고 2001년이 낮게 나타났다. 그리고 금속과 황 성분은 고산 지역과 1100 고지 모두에서 2002년에 가장 높고, 2001년과 2003년에 각각 낮은 농도를 보였다. 또 계절별로는 고산과 1100 고지 모두에서  $nss-SO_4^{2-}$ 과  $NH_4^+$ 이 여름,  $NO_3^-$ 과  $nss-Ca^{2+}$ 은 봄에 높은 농도를 나타내었다. 그리고 대체적으로 금속과 황 성분들은 봄철에 가장 높고, 여름철에 가장 낮은 경향을 보였다. 특히 토양기원의 Al, Ca, Fe 등은 봄철에 농도가 크게 상승하여 황사의 영향이 크게 나타났다. 그러나 Pb, Cr, Cd 등은 대체적으로 겨울과 봄철에 농도가 상승하는 경향을 보였다. 또한 월별 비교에서는

nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 두 지역 모두에서 6월에 가장 높고, 7월에 가장 낮은 농도를 보였으며, 나머지 수용성 성분, 금속 및 황 성분의 월평균 농도는 대체적으로 3월과 4월에 가장 높고, 7월에 낮은 농도를 나타내었으며, 대부분의 성분들이 1100 고지에 비해 고산 지역에서 더 높은 농도를 나타내었다.

4. 토양 및 해염 농축인자를 조사한 결과 nss-Ca<sup>2+</sup>, Ca, Fe, Ti 등은 토양에서, 또 Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> 등은 해염에서 유래되지만, 나머지 대부분의 성분들은 토양과 해염 이외의 다른 요인에 의해 대기 에어로졸 입자에 유입되고 있음을 알 수 있었다.
5. 에어로졸 성분들 간의 상관성을 확인 해 본 결과 고산 지역과 1100 고지에서 비슷한 경향을 보였고, Na<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 간의 상관계수가 높게 나타났다. 또 금속 성분들 간에는 Al, Fe, Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr 등의 토양 성분들 간에 높은 상관성을 나타내었다.
6. 요인분석에 의해 대기 에어로졸 성분의 발생기원을 조사해 본 결과, 고산 지역과 1100 고지 지역에서 서로 유사한 경향을 보였고, 토양의 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적인 영향, 그 다음으로 해양 성분들이 영향을 미치고 있는 것으로 조사되었다.
7. 에어로졸 성분의 풍향별 농도변화를 비교해 본 결과, 고산 지역에서와 1100 고지에서 비슷한 경향을 보였고, nss-Ca<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 성분의 경우 210° ~ 310° 서풍 계열, Al, Fe, Ca 등은 210° ~ 330°의 북서풍 계열의 풍향일 때 농도가 크게 증가하였다. 또 Pb, Zn, Cu, S, Cr, Cd 성분들 역시 대체적으로 서풍 계열일 때 높고 남동풍의 풍향일 때 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다.
8. 역궤적 분석을 실시한 결과 고산 지역과 1100 고지 모두에서 인위적 기원의 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, S, Pb 성분, 토양기원의 Al 및 Ca 성분들은 전체적으로 공기과가 대륙에서 발원하여 제주지역으로 유입될 때 상대적으로 더 높은 농도를 나타낸 반면, 북태평양에서 발원하여 제주지역으로 유입될 때 더 낮은 농도를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

## V. 참고 문헌

- 1) 강병욱(1998),수용모델을 이용한 PM<sub>2.5</sub>의 배출원 추정-청주지역을 중심으로, 건국대학교 박사학위 청구논문.
- 2) 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997 ~ 2001년 제주도 고산지역 PM<sub>2.5</sub> 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
- 3) 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003) 고산에서 측정된 PM<sub>2.5</sub> 이온 농도 특성: 1998 ~ 2002년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(3), 333-343.
- 4) 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2004) 고산에서 측정된 입자상 질산염 농도 특성: 1998~2002년 PM<sub>2.5</sub>와 TSP 측정자료, 한국대기환경학회지, 20(1), 119-128.
- 5) 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
- 6) 박경윤, 이호근, 서명석, 장공미, 강창희, 허철구(1994) 제주도 고산 측정소에서의 대기오염 배경농도 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(4), 252-259.
- 7) 배경농도지역 장거리 이동 오염물질 집중 조사 v, 최종보고서, (2005) 국립환경연구원 301pp.
- 8) 안승구, 김경남, 김무훈, 동종인, 명소영, 박대원, 원양수, 정종태, 조완근, 차준석 (2001) 최신환경화학, 동아출판사, 277.
- 9) 최금찬, 빅정호, 임경택 (1994) 대기 에어로졸 중 음이온성분에 대한 입경분포의 변화 특성, 한국대기보전학회지, 10(2), 124-129.
- 10) 최만식, 박은주 (1999) 제주도 대기 분진 중 미량금속의 농도 특성, 한국대기환경학회지, 15(6), 772-738.
- 11) 환경부 (2004) 우리나라에 쌓이는 대기오염물질 20%가 중국에서 날아와, 뉴스레터, 제 23호, 2004.11.19.
- 12) 原 宏 外(1983) 大氣中の鹽化物および硝酸イオンエアロゾルの粒徑分布の季節變動, 日本化學學會誌, 8, 1221-1225.
- 13) Appel, B.R., *et al* (1978) Sulfate and nitrate data from the california aerosol

- characterization experiment(ACHEX), *Environ, Sci. & Tech*, 12(4), 418-425.
- 14) Arimoto R., X. Zhang, B.J. Huebert, C.H. Kang, D.L. Savoie, J.M. Prospero, S.K. Sage, C.A. Schloesslin, H.M. Khaing, and S.N. Oh (2004) Chemical composition of atmospheric aerosols from Zhenbeitai, China, and Gosan, South Korea, during ACE-Asia, *Journal of Geophysical Research*, 109(D19S04), 1-15 (2004, 8. 4, American Geophysical Union, Impact Factor 2.992, ISSN 0148-0227).
- 15) Arndt R. L., G. R. Carmichael, and J. M. Roorda (1998) Seasonal source-receptor relationships in asia, *Atmos. Environ.*, 32(8), 1397-1406.
- 16) Carmichael G. R., M.. S. Hong, H. Ueda. L. L Chen, K. Murano, J. K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shin (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6047-6061.
- 17) Carmichael G.R., Y. Zhang, L.L. Chen, M.S. Hong, and H. Ueda (1996) Seasonal variation of aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 30(13), 2407-2416.
- 18) Charlson, R.J., Lagner, H. Rodhe, C.B.L. Eovy, and S. G. Warren(1991) Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic aerosols, *Tellus*, 43AB, 152-163.
- 19) Chun Youngsin, Kyung- On Boo, Jiyong Kim, Soon-Ung Park, and Meehye Lee(2001) Synopsis, transport, and physical characteristics of Asian dust in Korea, *J. Geophys. Res.*, 106(D16), 18461-18469.
- 20) Foell W., C Green, M. Amann, S. Bhattacharya, G. Carmichael, M. Chadwick, S. Cinderby, T. Haugland, J. P. Hettelingh, L. Hordijk, J. Kuylenstierna, J. Shah, R. Shrestha, D. Streets, Zhao D (1995), Energy use, emissions, and air pollution reduction strategies in asia, *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 2277-2282.
- 21) Gregory R. Carmichael, Yang Zhang, Li-Ling Chen, Min-Sun Hong and Hiromasa Ueda (1996) Seasonal Variation Of Aerosol Composition At Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 30(13), 2407-2416.

- 22) Hasar et al., (2001) The Asian dust events of April 1998, J. Geophys. Res., Atmosphere, in press.
- 23) Hayami H. and Carmichael G.R. (1998) Factors influencing the seasonal variation in particulate nitrate at Cheju island, South Korea, *Atmospheric Environment*, 32(8), 1427-1434.
- 24) He. Z, Y. J. Kim, K. O. Ogunjobi, C. S. Hong (2003) Characteristics of PM<sub>2.5</sub> species and long-range transport of air masses at Taean background station, South Korea, *Atmospheric Environment* 37, 219-230.
- 25) Ho, K.F., S.C. Lee, C.K. Chan, J.C. Yu, J.C. Chow, X.H. Yao (2003) Characterization of chemical species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Hong-Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31-39.
- 26) Howells G. (1995) Acid rain and acid waters(2nd Ed.), Ellis Horwood, 110.
- 27) <http://here.cd21.net/report-94-4.html>
- 28) Huang, X., I. Olmez, N. K. Aras and G. E. Gordon(1994) Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile, *Atmos. Environ.*, 28(8), 1385-1391
- 29) Husar, R.B. et al.(2001) Asian dust event of April 1998, J. Geophys. Res., 106, 18317-18330.
- 30) Ichikawa Y., Hayami H., and Fujita S. (1998) A long-range transport model for East Asia to estimate sulfur deposition in Japan, J. Applied Meteorology, 37, 1364-1374.
- 31) Kim Jiyong, Soon-Chang Yoon,, Anne Jefferson, Wlodek Zahorowski, Chang-Hee Kang (2005) Air mass characterization and source region analysis for the Gosan super-site, Korea, during the ACE-Asia 2001 field campaign, *Atmospheric Environment*, 39(35), 6513-6523.
- 32) Koch, D(2001) Transport and direct radiative forcing of carbonaceous and sulfate aerosols in the GISSGCM, *Journal of Geophysical Research*, 106, 20311-20332.
- 33) Lee H. S. and B. W. Kang (2001) Chemical characteristics of principal PM<sub>2.5</sub>

- species in Chongju, south Korea Atmospheric Environment, 35, 739-746.
- 34) Lester, L., Spiller, E. William, Wilson (1980) Sulfuric acid aerosols and HCl release in coastal atmospheres ; Evidence of rapid formation of sulfuric acid particulates, *Atmospheric Environment*, 14(8), 165-182.
- 35) Ma C.J., S. Tohno, M. Kasahara, S. Hayakawa (2004) Properties of individual Asian dust storm particles collected at Kosan, Korea during ACE-Asia, *Atmospheric Environment*, 38, 1133-1143.
- 36) Nishikawa, M. and S. Kanamori (1991) Chemical composition of Kosa aerosol(Yellow sand dust) collected I Japan. *Analytical Science*, 7, 1127-1130.
- 37) Park M.H., Y. P. Kim, C. H. Kang (2003) Aerosol composition change due to dust storm: Measurements between 1992 and 1999 at Gosan, Korea, *Water, Air, & Soil Pollution : Focus*, 3(2)(dust workshop special issue, Kluwer Academic Publishers, Netherland), 117-128.
- 38) Park Minha, Yong Pyo Kim, Chang-Hee Kang and Shang-Gyu Shim (2004) Aerosol Composition Change between 1992 and 2002 at Gosan, Korea, *Journal of Geophysical Research*, 109(D19S13), 1-7 (2004, 8. 4, American Geophysical Union, Impact Factor 2.992, ISSN 0148-0227).
- 39) Pio C. A., M. A. Cerqueira, L. M. Castro, and M. L. Salgueiro(1996) Sulfur and nitrogen compounds variable marine/continental air masses at the southwest european coast, *Atmos. Environ.*, 30(18), 3115-3127.
- 40) Prosero, J. M. (1999) Long-term measurements of the transport of African mineral dust to the southeastern United States; Implications for regional air quality, *Journal of Geophysical Research*, 104, 15917-15927.
- 41) Shim J. M. , S. U. Park (2004) Acidic loadings in South Korean ecosystems by long-range transport and local emissions, *Atmospheric Environment*, 38(33), 5623-5636.
- 42) Sirois. A. and W. Fricke (1992) Regionally representative daily air concentration of acid-related substances in Canada, *Atmospheric Environment*, 26A(4), 593-607.

- 43) Streets D.G., N.Y. Tsai, H. Akimoto, K. Oka (2000) Sulfur dioxide emissions in Asia in the period 1985-1997, *Atmospheric Environment*, 34, 4413-4424.
- 44) Whilby, K.T.(1978) The Physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmos. Environ.*, 12, 135-159.
- 45) Yoshizumi, K., K. Asakoko (1986) Characterization of atmospheric aerosols in chichi of the Ogasawara(Bonin) Islands, *Atmospheric Enviroment*, 20(1), 151-155.
- 46) Zhang M., I. Uno, Y. Yoshida, Y. Xu, Z. Wang, H. Akimoto, T. Bates, T. Quinn, A. Bandy, B. Blomquist (2004) Transport and transformation of sulfur compounds over East Asia during the TRACE-P and ACE-Asia campaigns, *Atmospheric Environment*, 38, 6947-6959.





<ABSTRACT>

Comparison of TSP Aerosol Compositions at  
Background Sites of Jeju Island during 2001~2004

Han, Jong-Heon<sup>1)</sup>

Chemistry Education Major

Graduate School of Education, Cheju National University

Jeju, Korea

Supervised by professor Kang, Chang-Hee

TSP aerosols were collected at Gosan Site and 1100 Site of Mt. Halla in Jeju Island between 2001 and 2004. And their chemical characteristics were mainly investigated. The concentrations of water-soluble components were in the order of  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{nss-Ca}^{2+}$  at Gosan Site, and  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+}$  at 1100 Site. And the concentrations of sulfur and elements were in the order of  $\text{S} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Ba} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Sr} > \text{Cr} > \text{Mo} > \text{Cd} > \text{Co}$  at the Gosan Site, and  $\text{S} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Ti} > \text{Ni} > \text{Mo} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{V} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Cd}$  at 1100 Site. From the comparison between two sites, most aerosol components showed higher concentrations at Gosan Site than 1100 Site.

The seasonal variations of ionic species showed that  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  and  $\text{NH}_4^+$  had highest concentrations in summer season, but  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{nss-Ca}^{2+}$  in spring season, at both sites. The concentrations of sulfur and most elements increased generally

---

\* A thesis submitted to the Committee of the Graduate School of Education, Cheju National University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Education in August 2006.

in spring. Especially, the concentrations of Al, Ca and Fe, originated from soil, increased notably in spring, representing the influence of Asian Dust, but those of Pb, Cr and Cd increased generally in spring and sometimes in summer season. The monthly variation of ionic species indicated that  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  was the highest in June and the lowest in July. Meanwhile, the others were generally the highest in March or April, and the lowest July, at both sites.

From the soil and seawater enrichment factor indicated that  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Ca, Fe and Ti are were derived from soil, and  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Cl}^-$  from sea salt, but the others seemed to be enriched from another sources. In the cross correlations between aerosol components, the correlation coefficients between  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  and  $\text{NH}_4^+$  as well as  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  were high, indicating the existed  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and NaCl in TSP. Also those of Al, Fe, Ca, K, Ti, Mn, Ba and Sr were highly correlated between than due to common soil source. The factor analysis indicated the TSP aerosols in Gosan and 1100 Sites have been found to be influenced largely by soil source, anthropogenic, and marine sources.

The concentrations of  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , Al, Fe and Ca by wind direction showed high in northwesterly wind. And also those of Pb, Zn, Cu, S, Cr and Cd increased in northwesterly wind, but relatively decreased in southeasterly wind. They implied that the air quality of Jeju Island be influenced by the long-range transport of air pollutants emitted from China continent. The back trajectory analyses showed that of  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , S and Pb as well as Al and Ca increased when the air masses moved from China continent to Jeju area, on the other hand, their concentrations decreased when from the North Pacific Ocean.

## 감사의 글

대학원에 입학 한지가 엇그제 같은데 어느덧 2년 반이라는 시간이 흘러 졸업을 할 시기가 되었습니다. 짧은 대학원 기간 동안 많이 배우고 노력했지만, 저의 부족함을 세삼 느끼며 앞으로 새로운 목표를 위한 준비를 해야겠다는 다짐을 해봅니다.

우선 대학원 생활동안 저를 이끌어주시고 격려해주신 강창희 교수님께 머리 숙여 깊은 감사를 드립니다. 그리고 저에게 많은 조언과 관심을 갖고 이끌어 주신 김원형 교수님, 또 학부과정부터 대학원생활 동안 학문의 길을 이끌어 주신 한성빈 교수님, 정덕상 교수님, 김덕수 교수님, 변종철 교수님, 이선주 교수님, 이남호 교수님께 진심으로 감사를 드립니다.

또한, 저를 동생처럼 때론 선생님처럼 항상 아껴주시고 신경써주신 신찬성 선생님, 홍상범 선배님께도 감사의 말씀을 전합니다. 부족한 저 때문에 고생이 많았던 우리 실험실 친구들 희철, 희정, 순봉, 정민, 은경, 호선 그리고 장환이 형, 화숙, 승아 그밖에 대학원 생활하면서 여러 도움을 주신 선배님들과 후배님들에게도 감사의 말씀을 드립니다.

제주하이테크산업진흥원 모든 가족들께도 감사의 말씀을 전합니다. 특히 부태환 원장님을 비롯한 김기욱 박사님, 이동현 선생님, 김미량 선생님, 오유성 선생님, 김병수 선생님, 봉석이 형, 지은, 광효, 주엽 등 모든 분들께 감사를 드립니다.

마지막으로 이날이 있기까지 항상 변함없는 사랑으로 키워주신 부모님, 형, 누나 사랑하는 조카들 준, 훈, 서연, 승연 그리고 친지 분들에게 이 영광을 돌립니다. 감사합니다.

2006년 8월

한 종 현