

碩士學位論文

2005~2006년 고산지역 PM_{2.5}, TSP
에어로졸 성분의 발생기원 조사



濟州大學校 大學院

化 學 科

李 淳 鳳

2008年 2月

2005~2006년 고산지역 PM_{2.5}, TSP 에어로졸 성분의 발생기원 조사

指導教授 姜 昌 禧

李 淳 鳳

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2008年 2月

李淳鳳의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ ①

委 員 _____ ①

委 員 _____ ①

濟州大學校 大學院

2008年 2月

Emission Sources of PM_{2.5} and TSP Aerosol Components at Gosan Site during 2005–2006

Soon-Bong Lee

(Supervised by professor Chang-Hee Kang)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement
for the degree of Master of Science

2008. 2.

This thesis has been examined and approved.

.....
Date

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

GRADUATE SCHOOL

CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	v
ABSTRACT	vii
I. 서 론	1
II. 연구 방법	4
1. 측정소 설비 및 측정기기	4
1) 측정소 설비	4
2) 측정기기	4
2. 에어로졸 시료의 채취 및 분석	5
1) 에어로졸 시료 채취	5
2) PM _{2.5} 에어로졸 시료 채취	6
3) 질량농도 측정	6
4) 수용성 성분 분석	6
5) 금속 및 황 성분 분석	7
III. 결과 및 고찰	10
1. TSP 에어로졸의 조성	10
1) 수용성 성분의 농도	10
2) 금속 및 황 성분의 농도	14
2. PM _{2.5} 에어로졸 수용성 성분의 농도	21
3. 입경별 농도 비교	25
4. 에어로졸 성분의 계절별 농도 비교	28
1) 수용성 성분의 계절별 농도 비교	28
2) 금속 및 황 성분의 계절별 농도 비교	34

5. 대기 에어로졸의 발생기원	41
1) 성분들 간의 상관성 비교	41
2) 해양 및 토양의 영향	45
3) 에어로졸 성분의 발생기원	49
6. 역궤적 분석에 의한 대기 이동 경로 조사	53
IV. 결 론	59
V. 참 고 문 헌	61



List of Tables

Table 1. Method detection limit and RSD for IC analysis. (n=5)	7
Table 2. Instrument conditions and detection limit(ppm) for ICP-AES analysis.	9
Table 3. Concentrations of water-soluble components of TSP aerosols during the year of 2005 and 2006.	12
Table 4. Concentrations of metal elements of TSP aerosols during the year of 2005 and 2006.	17
Table 5. Concentrations of water-soluble components of PM _{2.5} aerosols during the year of 2005 and 2006.	23
Table 6. PM _{2.5} /TSP concentration ratios of ionic components of atmospheric aerosols at Gosan Site.	27
Table 7. Seasonal concentrations of water-soluble components in TSP aerosols.	31
Table 8. Seasonal concentrations of water-soluble components in PM _{2.5} aerosols.	32
Table 9. Seasonal concentrations of metal and sulfur elements in TSP aerosols.	36
Table 10. Seasonal concentration of metal elements in TSP aerosols.	37
Table 11. Seasonal concentration of metal elements in TSP aerosols.	38
Table 12. Cross correlation of TSP aerosol components.	43
Table 13. Cross correlation of PM _{2.5} aerosol components.	44
Table 14. Seasonal comparison of seawater enrichment factors for water-soluble components in TSP aerosols.	46

Table 15. Seasonal comparison of seawater enrichment factors for water-soluble components in PM _{2.5} aerosols.	46
Table 16. Seasonal comparison of soil enrichment factors for metal elements.	48
Table 17. Results of varimax factor analysis for TSP aerosol components.	51
Table 18. Results of varimax factor analysis for PM _{2.5} aerosol components.	52



List of Figures

Figure 1. Comparison of annual concentrations of water-soluble components between 2005 and 2006.	13
Figure 2. Comparison of annual mean concentrations of water-soluble components between of 2005 and 2006.	13
Figure 3. Composition of water-soluble components in TSP aerosols.	14
Figure 4. Comparison of annual concentrations of S, Al, Fe, Ca, Na, K and Mg elements between 2005 and 2006.	18
Figure 5. Comparison of annual concentrations of Ti, Mn, Ba, Zn, Sr, V and Pb elements between 2005 and 2006.	18
Figure 6. Comparison of annual concentrations of Cr, Cu, Ni, Co, Mo and Cd elements between 2005 and 2006.	19
Figure 7. Comparison of annual mean concentrations of a few metal and sulfur elements between of 2005 and 2006.	19
Figure 8. Comparison of annual mean concentrations of a few metal elements between of 2005 and 2006.	20
Figure 9. Comparison of annual mean concentration of a few metal elements between of 2005 and 2006.	20
Figure 10. Comparison of annual concentrations of water-soluble components between 2005 and 2006.	24
Figure 11. Comparison of annual mean concentration of water-soluble components between of 2005 and 2006.	24
Figure 12. Composition of water-soluble components in PM _{2.5} aerosols.	25
Figure 13. Seasonal comparison of mean concentrations of water-soluble components in TSP aerosols.	33

Figure 14. Seasonal comparison of mean concentrations of water-soluble components in PM _{2.5} aerosols.	33
Figure 15. Seasonal comparison of mean concentrations of Al, Fe, Ca, Na, K, Mg and S in TSP aerosols.	39
Figure 16. Seasonal comparison of mean concentrations of Ti, Mn, Ba, Sr, An, V and Pd in TSP aerosols.	39
Figure 17. Seasonal comparison of mean concentrations of Cr, Cu, Ni, Co, Mo and Cd in TSP aerosols.	40
Figure 18. Back trajectories corresponding to high(upper) and low(lower) 25% of calcium concentrations.	55
Figure 19. Back trajectories corresponding to high(upper) and low(lower) 25% of sulfate concentrations.	56
Figure 20. Back trajectories corresponding to high(upper) and low(lower) 25% of nitrate concentrations.	57
Figure 21. Back trajectories corresponding to high(upper) and low(lower) 25% of lead concentrations.	58

ABSTRACT

The TSP and PM_{2.5} aerosols have been sampled at Gosan site between 2005 and 2006, and their ionic and metallic components were analyzed to understand the chemical characteristics and source origins of atmospheric aerosols. The concentrations of water-soluble components of TSP aerosols were in the order of nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > Na⁺ > NO₃⁻ > Cl⁻ > K⁺ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺, and those of metal and sulfur elements were in the order of S > Na > Al > Fe > K > Ca > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ba > Cu > Ni > Sr > Cr > Co > Cd > Mo. The concentrations of ionic species in PM_{2.5} aerosols have shown the order of nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺ > Cl⁻ > K⁺ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺. From the study of size-segregated aerosol components, the concentration ratios of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ in PM_{2.5}/TSP particles were 0.6, 0.5, 0.8, respectively, and those were mostly in the fine particles (< 2.5 μm). But the ratios of nss-Ca²⁺, Na⁺, Cl⁻ and Mg²⁺ were lower than other components, and those were distributed in the coarse particles (> 2.5 μm). In the seasonal comparison, the soil components of nss-Ca²⁺, Al, Fe, Ca as well as the anthropogenic components of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, S, Zn and V showed higher concentration in spring season, when the westerly wind prevail. By the investigation of soil and seawater enrichment factors, it was found that Cl⁻ and Mg²⁺ were mostly originated from sea salt particles, and Fe, Ca, K, and Cd were delivered from soil particles. However the other components in aerosols were originated from another sources. Due to the factor analyses, the TSP aerosols in Gosan site have been found to be influenced largely by soil sources, and next by anthropogenic and marine sources. Meanwhile. the PM_{2.5} aerosols were largely influenced by anthropogenic sources, and followed by

marine and soil sources. The backward trajectory analyses showed that the concentrations of nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , Pb and nss-Ca^{2+} increased when the air masses moved from China continent to Gosan area. On the other hand, their concentrations decreased when the air masses moved from the North Pacific Ocean.



I. 서 론

대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하기 위한 연구는 주로 인접 국가들 간의 월경성(trans-boundary) 대기오염물질 영향 평가 및 관리를 위해 수행되고 있다. 이러한 연구로는 1980년대에 미국과 캐나다간의 산성비 절감을 목적으로 수행한 NAPAP, 1980년대 말에 유럽에서 수행한 EUROTRAC 등이 대표적이다. 또 1990년대에 들어서는 태평양 연안으로 이동하는 오염물질의 영향을 평가하기 위한 NASA의 PEM (Pacific Exploratory Mission), IGAC의 APARE (East Asia/North Pacific Regional Experiment) 등이 수행되었다. 그리고 2000년대에는 복사 강제력과 기후변화에 대한 대기 에어로졸의 영향을 평가하기 위한 ACE (Aerosol Characterization Experiment)와 ABC (Atmospheric Brown Clouds) 프로젝트 등이 이러한 대기오염물질 장거리 이동 연구를 목적으로 이루어졌다 (Atmospheric Brown Clouds Gosan Campaign, 2007; 문광주 등, 2006; Kim et al., 2005; Huebert et al., 2003; Tu et al., 2003; Bates et al., 2002).

최근에 이러한 월경성 대기오염물질의 관측 및 평가를 위해, 우리나라에서도 중국, 일본과 함께 동북아시아 지역에서의 장거리 이동오염물질에 대한 연구를 활발히 진행하고 있다(Hatakeyama et al., 2001, 1997). 한·중·일 장거리 이동 대기오염물질 공동연구사업(LTP, Long-range Transboundary Air Pollutants in Northeast Asia)은 동북아시아에서 대기오염물질 장거리 이동현상을 규명하고, 이를 공동으로 관리하기 위한 목적으로 수행하고 있다. 2004년 10월에 중국 샤먼에서 개최한 제7차 회의에서는 중국의 대련, 일본의 오키, 한국의 제주도 고산 등 3국이 합의한 8개 지점에서 지표 및 상층 대기오염물질(SO₂, NO₂, O₃, PM₁₀, PM_{2.5}) 측정 결과를 발표하였다. 이에 따르면 1998년 한 해 동안 우리나라에 침적되는 전체 황산화물 465,000톤 중 약 20%에 해당하는 93,500톤 정도가 중국으로부터 이동한 것으로 추정하고 있다 (국립환경연구원, 2004).

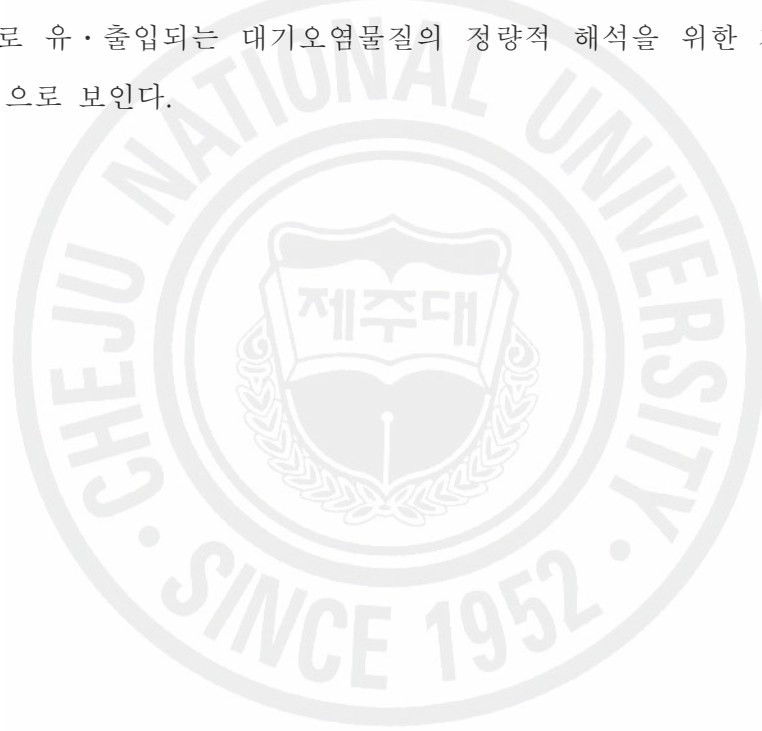
동아시아 지역에서 대기오염물질의 장거리 이동현상을 규명하기 위한 지상관측소로 국내에서는 여러 면으로 제주도가 적합한 것으로 평가되고 있다. 그 이유

는 제주도가 자체 오염원의 방해가 없는 국내 청정지역이라서 순수하게 장거리 이동되는 오염물질의 양을 측정하기에 적합하기 때문이다. 특히 중국과 일본의 중앙에 위치하고 있어서 동북아지역에서 장거리 이동되는 대기오염물질의 영향을 평가하는데 아주 유리한 조건을 갖추고 있다(Zhang et al, 2004; Carmichael et al., 1997). 최근 제주도 지역에서 대기오염물질의 장거리 이동과 관련해서 수행된 국제공동연구로는 1991년 9월의 PEM-West A, 1994년 2월의 PEM-West B, 2001년에 수행된 ACE-Asia 등이 있다(ACE-Asia Project Prospectus, 2001). 또 2005년 3월부터는 남아시아 지역에서 발생하는 대기오염물질의 장거리 이동을 연구하기 위한 ABC 프로젝트가 UNEP의 주관 하에 진행 중에 있다(Atmospheric Brown Clouds Gosan Campaign, 2007; 강창희 등, 2007; 송미정 등, 2006).

대기에어로졸은 입자크기에 따라 물리, 화학적 특성이 다르고, 대기질 및 인체 건강에 대한 영향도 다르다(김성천 등, 2000; 신훈중 등, 1996). 일반적으로 입자크기는 2.5 μm 을 기준으로 조대입자(coarse particle)와 미세입자(fine particle)로 분류된다. 조대입자는 비산된 토양입자, 해염 등과 같이 기계적 분쇄과정을 거쳐 생성되며 대부분 자연적 발생원에 의해 생성된다. 이 범위에 속하는 입자는 주로 화석연료의 불연소 성분, 광공업 시설에서 배출되는 금속 성분, 지각기원 성분, 해수 성분 등을 포함한다. 조대입자는 일반적으로 대기 중에서의 체류시간이 짧고, 호흡 시 비강에서 걸러지기 때문에 인체에 대한 피해는 상대적으로 적은 편이다. 그러나 2.5 μm 이하의 미세입자는 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 의해 생성된 물질과 기체상 물질이 입자상으로 전환되어 2차 오염물질로 구성되어 있다. 이러한 미세입자들의 화학 성분은 주로 H^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ , OC, EC 등으로, 이 중에서도 OC와 SO_4^{2-} 의 농도가 높은 것으로 알려져 있다. 특히 입경이 작은 미세입자는 폐포 모세혈관으로 유입되어 간, 골수, 심장 등으로 이동할 수 있기 때문에 기관장애를 일으키는 원인이 되기도 한다(Lighty et al., 2000). 또한 시정장애 현상 역시 입경분포와 조성에 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다. 특히 0.1~2.0 μm 의 미세입자에 포함된 황산암모늄염, 질산암모늄염 등은 빛의 산란, 흡수를 일으켜 시정장애에 영향을 미치고, 빛의 산란, 흡수, 방출을 통해 지구복사 수지에 영향을 주기도 한다. 더

육이 미세입자는 대기 중에 장기간 체류하기 때문에 발생원으로부터 수백~수천 km까지 장거리 이동(long-range transport)이 가능하다. 따라서 국지적인 오염이 주변지역으로 넓게 광역화되는 경향을 보인다(송정화, 2005; 신흠중 등, 1996).

본 연구에서는 국내의 대표적 배경농도 측정 지점인 제주도 고산 지역에서 TSP와 PM_{2.5} 대기에어로졸을 채취하고, 각종 성분들을 분석하였다. 그리고 분석 결과로부터 청정지역의 대기오염 배경농도 측정, 대기 에어로졸의 조성, 오염원의 발생기원, 대기에어로졸의 이동 경로 등을 다양하게 조사하였다. 이러한 연구 결과는 국내 청정지역의 대기오염 배경농도 측정 자료로 활용될 수 있으며, 향후 동아시아 지역의 대기질 개선을 위한 자료로도 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 또 한반도로 유·출입되는 대기오염물질의 정량적 해석을 위한 자료로 이용될 수 있을 것으로 보인다.



II. 연구 방법

1. 측정소 설비 및 측정 기기

1) 측정소 설비

본 연구를 위한 측정소는 제주도 북제주군 한경면 고산리 소재 수월봉(33°28' N, 127°17' E)에 컨테이너를 설치하여 마련하였다. 고산 측정소는 해발 72 m의 해안가 언덕에 위치하고 있고, 제주고층레이다기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어져 있다. 측정소에는 내부에 측정기기를 탑재할 수 있는 5평 크기의 컨테이너 설비를 갖추었고, 기기작동에 필요한 에어컨과 제습기, AVR 전원공급 장치가 설치되어 있다.

2) 측정기기

(1) High Volume Tape Sampler

총부유분진(TSP, total suspended particulate) 시료는 일본 KIMOTO Electric사에서 제작한 high volume tape sampler (model 195A)를 사용하여 채취하였다. 이 sampler는 roll type의 polytetrafluoroethylene (PTFE) 필터 (polytetrafluoroethylene, 100 mm × 10 m)를 사용하여 연속적으로 시료를 채취할 수 있는 자동 시스템이며, 시료의 채취시간을 임의로 조절할 수 있는 timer가 부착되어 있다. Sampler는 측정소의 컨테이너 내부에 탑재하였고, 흡입관(길이 7 m, 내경 38 mm인 flexible hose)은 컨테이너의 측면을 관통시켜 지상 6 m 높이의 에어로졸이 포집될 수 있도록 설치하였다. 이 때 흡입 공기의 유속은 초기속도가 대략 170 L/min이 되도록 조절하였다.

(2) PM_{2.5} Air Sampler

입자크기가 2.5 μm 이하인 미세입자를 채취하기 위한 PM_{2.5} air sampler는 컨테이너 옥상에 설치하였다. Cyclone은 미국 URG사의 model URG-2000-30EH

를 사용하였으며, filter pack은 테프론 3단형(Savillex Co., 47 mm)을 사용하였다. 공기의 유량은 임계 오리피스(critical orifice, BGI, DO-10)를 사용하여 초기유속이 16.7 L/min이 되도록 조절하였고, 공기흡입 펌프는 3/4마력 진공펌프(MeDO, VP0625. 40 LPm)를 사용하였다.

(3) 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.

(4) Microwave Digestion System

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

(5) Ion Chromatograph

에어로졸의 주요 양이온 및 음이온 성분들은 Metrohm사의 Modula Ion Chromatograph를 사용하여 분석하였다. 이때 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) TSP 에어로졸 시료 채취

에어로졸 시료는 high volume tape sampler와 PTFE (polytetrafluoroethylene) 필터를 사용하여 2005년 1월부터 2006년 12월까지 24시간 단위로 총 255개

를 채취하였다. 시료 채취용 필터는 테프론 재질의 롤테이프형(100 mm × 10 m)으로 한 개의 롤 테이프가 완전히 감길 때마다 sampler로부터 필터를 분리하여 그 중 반은 수용성 성분을, 나머지 반은 금속 및 황 성분을 분석하는데 사용하였다. 또한 시료 채취시 공기의 유속은 대략 170 L/min이 되도록 조절하였으며, 총 공기의 유량은 기록계의 기록지에 표시된 유속 및 시간을 대조하여 계산하였다.

2) PM_{2.5} 에어로졸 시료 채취

PM_{2.5} 에어로졸 시료는 제주도 고산 측정소에 PM_{2.5} air sampler를 설치하고 3단 filter pack과 테프론(Gelman PTFE, 47 mm, 2.0 µm) 필터를 사용하여 2005년 1월부터 2006년 7월까지 24시간 단위로 총 120개를 채취하였다. 시료 채취 시 공기의 유속은 대략 16.7 L/min이 되도록 조절하였으며, 총 공기의 유량은 ball flow meter를 사용하여 측정한 유속과 채취 시간을 비교하여 계산하였다.

3) 질량농도 측정

질량농도는 에어로졸을 채취 전과 후의 필터를 데시케이터에서 항량이 될 때까지(48~96 시간) 건조시키고, 측정 전과 측정 후의 무게 차와 측정 유량을 이용하여 질량농도를 산출하였다.

4) 수용성 성분 분석

(1) 시료의 전처리

수용성 성분 분석용 시료는 TSP 에어로졸은 에탄올 0.2 mL로 침적시킨 후 초순수 50 mL를 가하여 용출하였고, PM_{2.5} 에어로졸의 경우, 필터를 에탄올 0.2 mL로 침적시킨 후 초순수 30 mL를 가하여 용출하였다. 초순수를 가한 시료 용액은 초음파 세척기에서 30분간 초음파를 조사하여 수용성 성분을 용출하였다. 그리고 재차 진탕기(shaker)에서 1시간 동안 진탕하여 수용성 성분들을 용출하였다. 이 때 용기는 125 mL 용량의 HDPE병 (Nalgene)을 사용하였다. 용출액은 0.45 µm필터(Whatman, PVDF syringe filter, 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 및 음이온 분석용 시료로 이용하였다.

(2) 수용성 성분 분석

대기 에어로졸의 시료의 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. NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 양이온은 Metrohm Modula IC (907 IC pump, 732 IC detector)를 사용하여 Metrohm Metrosep C 2 150 column, 1.0 mL/min flow rate, 100 μL injection volume, 2.0 mM tartaric acid/1.0 mM pyridine-2,6-dicarboxylic acid eluent의 조건으로 분석하였다. 또 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 음이온은 Metrohm Modula IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-4 column, 1.0 mL/min flow rate, 20 μL injection volume, 1.8 mM NaHCO_3 /1.7 mM Na_2CO_3 eluent, 0.2% H_2SO_4 suppressor solution의 조건으로 분석하였다. 이 때 이온성분 분석을 위한 IC의 검출한계와 상대표준편차(RSD)는 Table 1과 같다.

Table 1. Method detection limit and RSD for IC analysis. (n=5)

Species	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
MDL($\mu\text{g}/\text{L}$)	2.4	1.8	7.8	4.8	8.8	9.6	10.5	4.8
RSD (%)	4.3	1.6	5.4	0.9	1.4	4.9	1.6	3.8

3) 금속 및 황 성분 분석

(1) 시료의 전처리

TSP 에어로졸 시료가 채취된 필터는 비닐봉지에 밀봉하여 -20°C 냉동고에 보관하였고, 대략 3개월 간격으로 동시에 분석하였다. 에어로졸의 금속 및 황 성분은 EPA Method IO-3 (Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air)의 방법으로 마이크로파 분해장치를 사용하여 혼합산 용액으로 용출하였다. 시료가 채취된 필터를 테프론 (PFA, poly-fluoroalkoxy) 용기에 넣고 5.55% HNO_3 /16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가한 후 마이크로파를 조사(1200 W)하였다. 이 때 온도는 10분 동안 180°C 로 상승하고,

이 온도에서 10분간 유지시킨 후 서서히 상온으로 냉각하였다. 마이크로파 분해를 거친 용액에 3% HNO₃/8% HCl 혼합산 5 mL를 넣고 0.45 µm 필터로 불용성 입자를 거른 후 초순수를 사용하여 용량플라스크에서 25 mL가 되도록 희석하였다.

(2) 금속 및 황 성분 분석

전처리를 거친 에어로졸의 금속 성분들은 ICP-AES법으로 Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Zn, Pb, Mn, Ti, Ba, Cu, Sr, V, Ni, Cr, Mo, Cd, Co 등의 금속 성분과 황 성분을 분석하였다. ICP 분석 시 표준용액은 AccuStandard사의 ICP용 1000 µg/mL 용액을 초순수와 혼합 용액으로 희석하여 조제하였다. 이 때 희석용매는 매트릭스 효과를 최소화시키기 위하여 시료의 전처리 과정과 동일한 비율로 HNO₃과 HCl을 혼합한 용액을 사용하였다. 검량선 작성 시 사용한 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.01~5.0 µg/mL, 저 농도 성분들은 0.01~1.0 µg/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 for ICP-AES analysis.

Instrument: Thermo Jarrel Ash, Model IRIS-DUO					
RF power: 1150 W					
RF Frequency: 40.68 MHz					
Ar Flow: Coolant = 16.0 L/min, Auxiliary = 1.5 L/min, Nebulizer = 28-32 psi					
Pump Rate: 100 rpm					
Operation Mode: Simultaneous or Sequential Mode					
Nublizer: Ultrasonic Nublizer (CETAC Tech., U-5000AT)					
Element	Detection Wavelength (nm)	Detection Limit ($\mu\text{g/mL}$)	Element	Detection Wavelength (nm)	Detection Limit ($\mu\text{g/mL}$)
Al	396.152	~0.0015	Fe	259.940	~0.0012
Ca	396.847	~0.0006	Na	588.995	~0.0012
K	766.490	~0.0033	Mg	279.553	~0.0006
Ti	334.941	~0.0006	Mn	257.610	~0.0009
Ba	455.403	~0.0006	Sr	346.446	~0.0006
Zn	202.548	~0.0018	V	309.311	~0.0009
Cr	267.716	~0.0003	Pb	220.353	~0.0009
Cu	324.754	~0.0009	Ni	231.604	~0.0009
Co	237.862	~0.0006	Mo	202.030	~0.0006
Cd	226.502	~0.0003	S	180.731	~0.0042

III. 결과 및 고찰

1. TSP 에어로졸의 조성

1) 수용성 성분의 농도

2005년 1월부터 2006년 12월까지 총 255개의 TSP(총부유분진) 에어로졸 시료를 채취하여 수용성 성분을 분석하였다. 그리고 그 결과를 Table 3 과 Figure 1~3에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 TSP 에어로졸의 수용성 성분들의 평균 농도는 $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > Na^+ > NO_3^- > Cl^- > K^+ > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 의 순으로, $nss-SO_4^{2-}$ 가 $7.57 \mu g/m^3$ 로 가장 높은 농도를 나타내었다.

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 변화되어 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 변화시키며, 장거리 이동이 가능한 것으로 알려져 있다(Koch, 2001).

그리고 측정지점이 해안지역인 것을 고려하여 수용성 성분 중 해염입자의 농도를 제외시킨 비해염성분(non-sea salt)의 농도를 계산하였다. 이때 수용성 이온 성분 중 Na^+ 은 전적으로 해염에서 유래된다고 가정하고 이 성분을 지표물질로 이용하였다. 그리고 해수에서 각 성분들의 조성비를 이용하여 다른 성분의 비해염 농도를 계산하였다. $nss-SO_4^{2-}$ 은 비해염 SO_4^{2-} 의 농도로, SO_4^{2-} 의 총 농도에서 해염의 유입에 기인한 SO_4^{2-} 의 농도를 뺀, $[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - [Na^+] \times 0.251$ 의 식에 의해 계산된 농도이다(Ho et al, 2003). TSP 에어로졸의 수용성 성분에서 전체 SO_4^{2-} 중 $nss-SO_4^{2-}$ 이 차지하는 비율은 92.8%로 $nss-SO_4^{2-}$ 이 대부분

분을 차지하였다. 이는 고산 지역이 해안에 위치하고 있음에도 불구하고 SO_4^{2-} 에 대한 해양성분의 기여도가 아주 높지는 않은 결과이다. 그리고 고산지역에서 측정된 비해염 황산은 고산 지역이 청정지역임을 감안하면, 대부분 외부에서 유입되었을 가능성이 커 보인다. 그리고 연도별로 비교해 본 결과, 2005년에는 $6.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2006년에는 $8.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2006년에 1.2배 정도 더 높은 농도를 나타내었다. NO_3^- 은 SO_4^{2-} 과 마찬가지로 주로 인위적 요인의 발생기원을 나타내고, 1차 오염물질인 NO_x 가 산화과정을 거쳐 생성되는 2차 오염물질이다. NO_3^- 의 경우 토양 중의 NH_4^+ 성분이 질화 세균에 의해서 NO_3^- 으로 전화되어 토양입자가 대기 중으로 유입되면서 에어로졸에 유입될 수도 있다. 또 낙뢰나 산불 등에 의해 자연발생적으로 대기 중에 유입되기도 한다. 그러나 NO_3^- 의 발생은 대부분 화석 연료의 사용과 관련이 크고, 난방, 자동차, 산업 활동 등의 영향으로 발생하는 대표적인 인위적인 오염물질이다(박경윤 등, 1994). NO_3^- 의 평균 농도는 $2.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, 2005년에는 $1.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2006년에는 $2.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 조사되었다. 이 역시 nss-SO_4^{2-} 와 마찬가지로 2006년에 농도가 더 높게 나타났다. NH_4^+ 역시 평균 농도는 $2.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며, 2005년의 $1.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 2006년에 $2.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 더 높았다. K^+ 의 경우, 대체적으로 생체소각(biomass burning) 등과 같은 인위적 기원에 의해 발생되지만 부분적으로는 토양 기원을 동시에 나타낸다. 이러한 K^+ 의 평균 농도는 $0.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며, 연도별로는 2005년에는 $0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2006년에는 $0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 2006년에 더 높은 농도를 나타내었다. 이처럼 고산지역의 TSP 에어로졸의 수용성 성분들 중에서 인위적 기원의 성분들은 모두 2005년보다 2006년에 1.2~1.4배 더 높은 농도를 나타내었다.

토양 기원의 nss-Ca^{2+} 은 비해염 Ca^{2+} 의 농도로 nss-SO_4^{2-} 의 경우와 유사하게 $[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Na}^+] \times 0.04$ 의 식에 의해 계산된 농도이다(Ho et al, 2003). nss-Ca^{2+} 의 평균 농도는 $0.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 연도별로는 2005년에는 $0.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2006년에는 $0.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내어 서로 비슷한 수준을 보였다.

해양 기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 평균 농도는 각각 2.35, 1.78, $0.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 조사되었다. 연도별로는 2005년에는 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 성분이 각각 2.26, 2.12, $0.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2006년에는 각각 1.86, 1.71, $0.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 내륙지역에 비해 상대적으로 높은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다. 그리고 인위적 기원의 성분들과는 달리

2005년보다 2006년에 더 낮은 농도를 나타내었다.

이를 종합해 보면 고산지역 TSP 에어로졸의 수용성 성분은 인위적 기원 성분들은 2006년에 농도가 더 높은 반면, 해양기원 성분의 농도는 오히려 2005년에 더 높은 농도를 나타내고 있다.

또한 고산지역 TSP 에어로졸의 수용성 성분 조성을 확인해 본 결과, 인위적 기원 성분의 조성은 nss-SO₄²⁻ 44%, NH₄⁺ 14%, NO₃⁻ 12%, K⁺ 2%로, 전체 조성의 72%를 차지하였다. 반면에 토양기원 성분들의 조성은 nss-Ca²⁺ 2%, 해양기원 성분의 조성은 Na⁺ 14%, Cl⁻ 10%, Mg²⁺ 2%로 전체의 26%를 차지하였다. 따라서 수용성 성분만을 기준으로 한 고산 지역 TSP 에어로졸의 조성은 인위적 성분의 함량이 가장 높고, 다음으로 해양 기원 성분, 그리고 토양기원 성분의 순으로 높은 조성을 나타내는 것으로 조사되었다.

Table 3. Concentrations of water-soluble components of TSP aerosols during the year of 2005 and 2006.

Species	Concentrations (µg/m ³)					
	2005	2006	Mean	SD	Max	Min
NH ₄ ⁺	1.95	2.78	2.40	2.28	16.62	0.17
Na ⁺	2.62	2.12	2.35	1.51	7.71	0.13
K ⁺	0.35	0.42	0.38	0.35	1.63	BDL
nss-Ca ²⁺	0.31	0.32	0.31	0.40	2.72	BDL
Mg ²⁺	0.28	0.33	0.31	0.33	3.93	BDL
nss-SO ₄ ²⁻	6.77	8.23	7.57	6.56	40.93	BDL
NO ₃ ⁻	1.61	2.57	2.13	1.86	10.36	0.05
Cl ⁻	1.86	1.71	1.78	2.07	11.91	0.06

BDL : Below Detection Limit

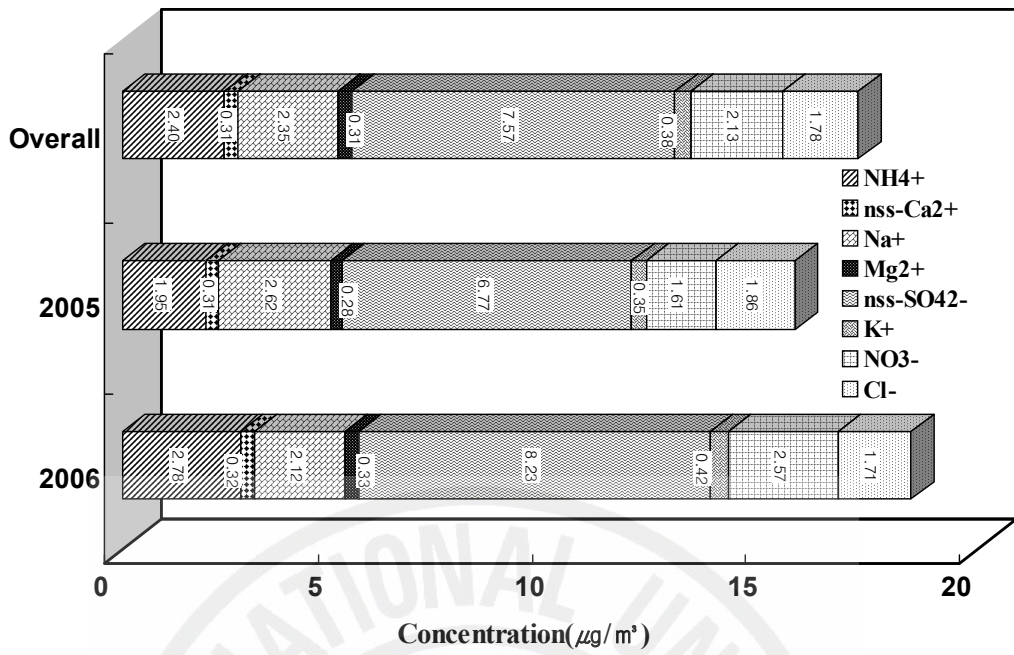


Figure 1. Comparison of annual concentrations of water-soluble components between 2005 and 2006.

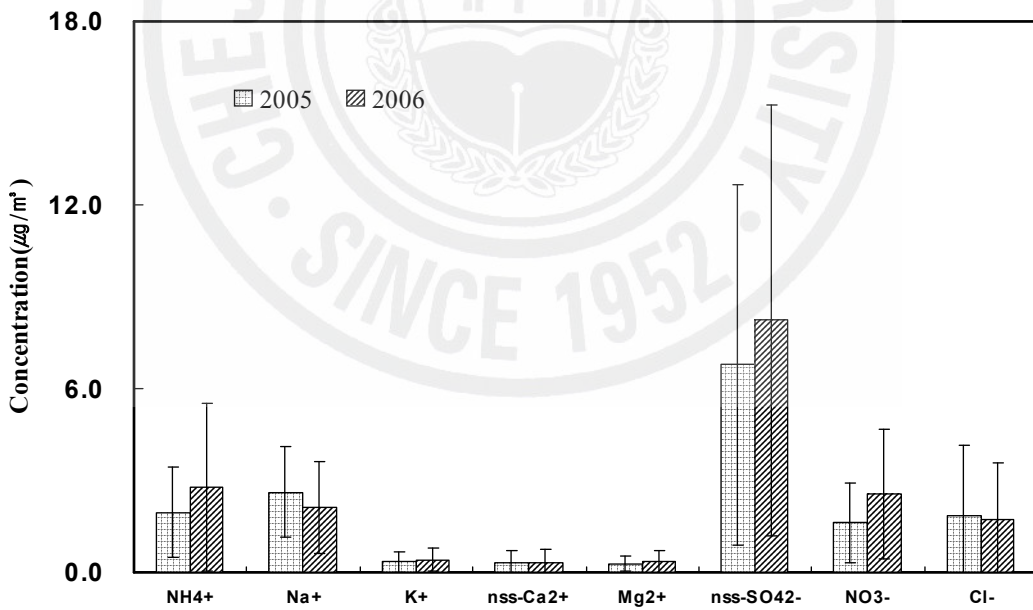


Figure 2. Comparison of annual mean concentrations of water-soluble components between of 2005 and 2006.

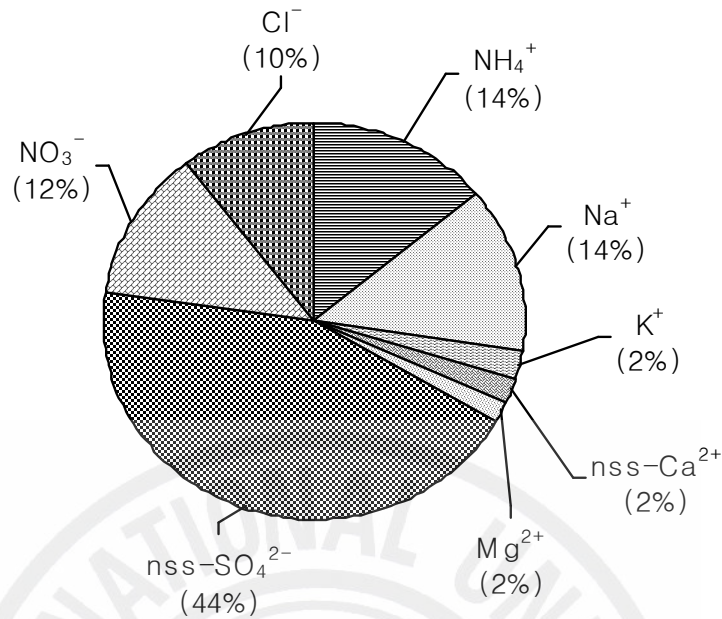


Figure 3. Composition of water-soluble components in TSP aerosols.

2) 금속 및 황 성분의 농도

금속 성분들의 발생기원을 보면, 일반적으로 Al, Ca, Fe, Zn, Mn, Mg 등은 주로 토양의 비산에 의해 대기 에어로졸에 유입된다. 또 식물의 개화 시에 화분의 비산에 의해 유입되기도 한다. 그리고 Ni, V 등은 연료의 연소 과정, Pb는 자동차의 배출가스, Cu, Cd, Zn, Cr 등은 소각 과정, Na, K, Mg 등은 해염에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다 (Fang et al., 2005; Oravitsjarvi et al., 2003; Huang et al., 1994). 반면에 Cu는 식물 및 동물의 필수원소로서 생물체내의 미량 성분으로 자연계에 널리 분포되고 있고, 토양, 천연수, 해수, 생물기원인 석탄, 석유 등에도 농축되어 있다. 또한 Cd는 특히 섬아연광(ZnS) 및 맥아연광(ZnCO₃)에 함유되어 있으며 이를 다량 섭취할 경우 신장장애와 골 연화 현상을 일으킬 수 있고, 심할 경우 폐부종이나 영구적인 폐의 손상을 입을 수도 있다(안승구 등, 2001). 그리고 Cr은 지각 중에 0.01% 정도 함유되어 있고, 자연계에는 주로 크롬 철광(FeOCr₂O₃)으로 존재한다. 크롬은 생체에서 필수 원소로서 글루코오스나 지

방질의 대사, 단백질합성에 관여하고 있으며, 단백질 분해 효소의 성분이기도 하다. Cr이 부족하면 당뇨병이 되거나 콜레스테롤 등 지방질계 물질의 혈중 농도가 높아져 혈관에 침착하여 동맥경화를 일으켜 심장병 등의 원인이 되기도 한다. 그러나 크롬을 다량으로 흡수할 경우 중독현상으로 폐, 기도부착에 의한 폐양이나 폐암, 비충격천공 등을 일으키는 것으로 알려져 있다(신찬성, 2003).

금속 물질은 대부분 수중에서는 이온으로, 대기 중에서는 증기 상태로, 그리고 암석과 흙에서는 염, 광물 등의 형태로 존재한다. 또 유기물질이나 무기물질과 결합하거나, 대기 중에서는 입자에 흡착된 상태로 존재할 수 있다. 일반적으로 유기오염물질이 주로 지방 조직에 축적되는데 반해 중금속은 단백질 조직이나 뼈에 축적되는 특성을 보인다. 특히 Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, As, Cr, Ni 등의 중금속은 인체에 허용치 이상으로 흡수되면 특정 부위에 축적되는 경향이 있다. 그 예로 카드뮴은 콩팥, 수은은 간, 납은 뼈에 축적되어 만성적 독성을 일으키게 된다(김영성, 2003). 이러한 중금속은 대기 중에 부유하고 있는 에어로졸 입자들에 흡착되어 성분, 조성이나 입자 크기에 따라 인간의 건강이나 생물의 생육에 크게 영향을 미치고 있다(Huang et al., 1994).

본 연구에서는 고산에서 채취한 총 255개의 TSP 에어로졸 시료에 대해 황과 19종의 금속 성분들을 분석하였다. 그리고 그 결과를 Table 4 과 Figure 4~9에 나타내었다. 이들 각 성분들의 평균 농도는 $S > Na > Al > Fe > K > Ca > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ba > Cu > Ni > Sr > Cr > Co > Cd > Mo$ 의 순으로 높은 농도를 보였다. 각 성분들 중에는 S 농도가 $1.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높았다. 연도별로는 2005년에 $1.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2006년에 $2.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2006년에 농도가 1.7배 더 높았다. 이러한 결과는 수용성 성분에서 nss-SO_4^{2-} 의 농도가 2006년에 1.2배 상승한 것과 유사한 추세이다.

금속 성분들 중에서 Al, Fe, Ca은 대표적인 토양기원의 성분들이다. 이들 성분들은 연구기간에 각각 $0.47, 0.29, 0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었고, 2005년에는 각각 $0.25, 0.18, 0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2006년에는 각각 $0.64, 0.38, 0.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 2006년에 1.8~2.5배 더 높은 농도를 나타내었다. S 다음으로 농도가 높은 Na은 주로 해염으로 유래되고 있고, 부분적으로는 토양입자로부터 유입되고 있다. 이러한 Na의 농도는 $1.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 다른 성분들에 비해 비교적 높은 농도를 보이고 있다. 이러

한 결과로 유추해 보면, 고산지역 TSP 에어로졸은 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다. 그 밖의 비교적 고농도의 성분들로는 K, Mg가 각각 0.28, 0.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었다. 이들 두 성분은 공통적으로 토양의 구성 성분 이면서 K은 생체 소각 등과 같은 인위적 발생에 의해서, 또 Mg은 해염의 유입에 의해 대기 에어로졸에 포함되고 있는 것으로 조사되고 있다. 이외의 나머지 성분들은 대기 에어로졸에 비교적 낮은 농도를 포함되어 있는 것으로 조사되었다. 그리고 이들 성분들 중에서도 위해성이 큰 중금속 성분들의 경우, Mn, Zn, Pb, Cr, Cu, Ni, Cd 성분이 각각 15.88, 49.19, 29.90, 1.72, 4.67, 4.51, 0.82 ng/m^3 의 농도를 나타내어, 앞의 다량 성분들보다는 농도가 훨씬 낮은 것으로 조사되었다. 이러한 중금속들은 주로 Cr, Ni이 도금 및 합금, 광석제련 과정에서 발생하는 것으로 알려져 있고, Ni, Zn, Cu는 폐기물 소각, Pb은 자동차 배출가스 등의 요인에 의해 대기로 유입되고 있는 것으로 알려져 있다(신은상 등, 2002; 최만식 등, 1999).

또한 TSP 에어로졸에서 이러한 황과 금속 성분들의 조성을 비교해 본 결과, S은 41%이었고, Al, Fe, Ca이 각각 12, 7, 6%로 전체 조성의 25%를 차지하여 이들 네 가지 성분이 전체의 66%를 차지하였다. 그리고 그 다음으로는 Na이 23%의 함량을 보여, TSP 에어로졸은 인위적 기원, 토양 기원, 해양기원 성분들이 주류를 이루고 있는 것으로 조사되었다.

Table 4. Concentrations of metal elements of TSP aerosols during the year of 2005 and 2006.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, ng/m^3) ¹⁾					
	2005	2006	Mean	SD	Max	Min
Al	0.25	0.64	0.47	0.62	5.12	0.01
Fe	0.18	0.38	0.29	0.39	3.20	BDL
Ca	0.18	0.32	0.25	0.26	1.48	BDL
Na	1.11	1.04	1.07	0.75	4.50	0.01
K	0.18	0.37	0.28	0.31	2.08	0.01
Mg	0.18	0.26	0.22	0.22	1.95	BDL
S	1.36	2.26	1.85	1.68	10.82	0.18
Ti	25.38	23.76	24.49	29.61	167.01	BDL
Mn	14.19	17.28	15.88	18.06	153.97	BDL
Ba	2.55	6.76	4.85	6.34	39.49	BDL
Sr	1.90	3.60	2.83	3.02	20.77	BDL
Zn	45.98	51.87	49.19	54.99	489.81	BDL
V	5.80	8.00	7.00	8.96	74.74	BDL
Pb	15.86	41.62	29.90	50.93	526.53	0.18
Cr	1.24	2.11	1.72	2.19	18.38	BDL
Cu	3.82	5.38	4.67	6.92	98.48	BDL
Ni	6.22	3.09	4.51	12.80	156.32	BDL
Co	0.61	1.47	1.08	1.57	12.55	BDL
Mo	0.65	0.67	0.66	0.69	4.77	BDL
Cd	0.70	0.92	0.82	0.66	3.67	BDL

1) Units; $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - NH_4^+ , Na^+ , K^+ , nss-Ca^{2+} , Mg^{2+} , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, S
 ng/m^3 - Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd

BDL : Below Detection Limit

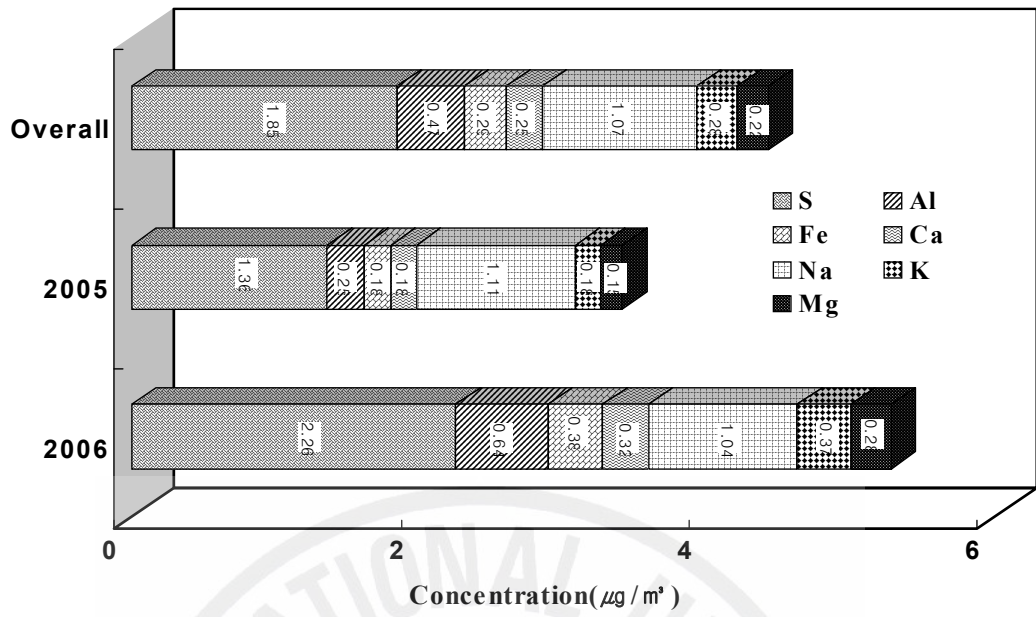


Figure 4. Comparison of annual concentrations of S, Al, Fe, Ca, Na, K and Mg elements between 2005 and 2006.

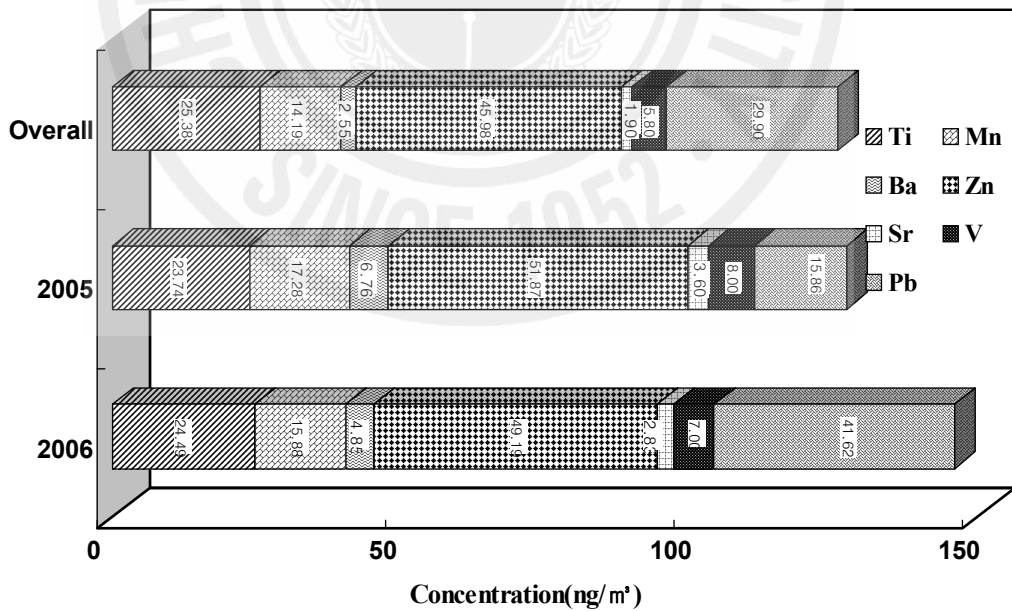


Figure 5. Comparison of annual concentrations of Ti, Mn, Ba, Zn, Sr, V and Pb elements between 2005 and 2006.

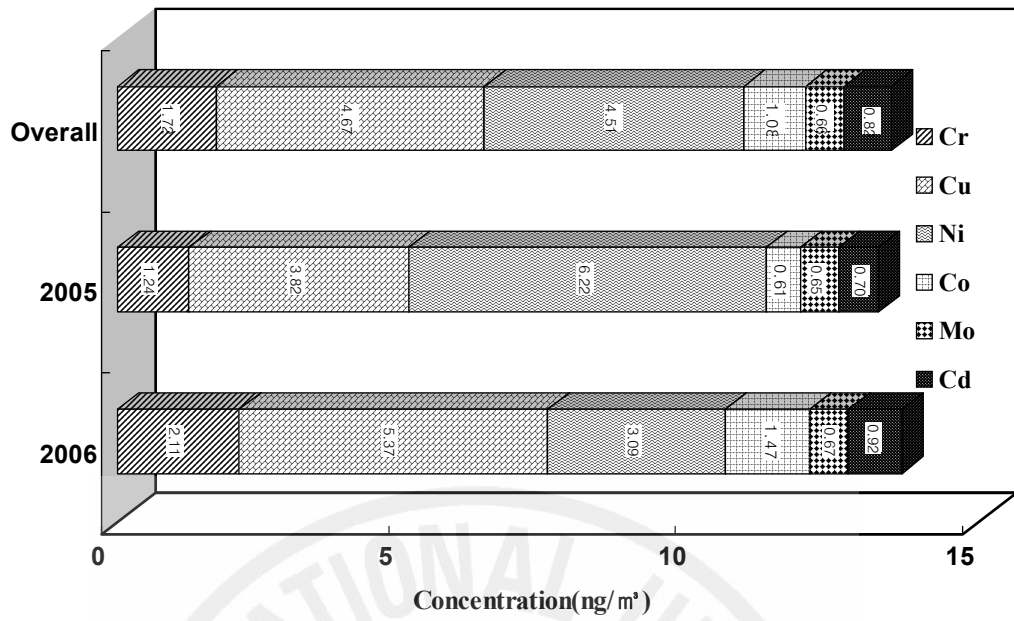


Figure 6. Comparison of annual concentrations of Cr, Cu, Ni, Co, Mo and Cd elements between 2005 and 2006.

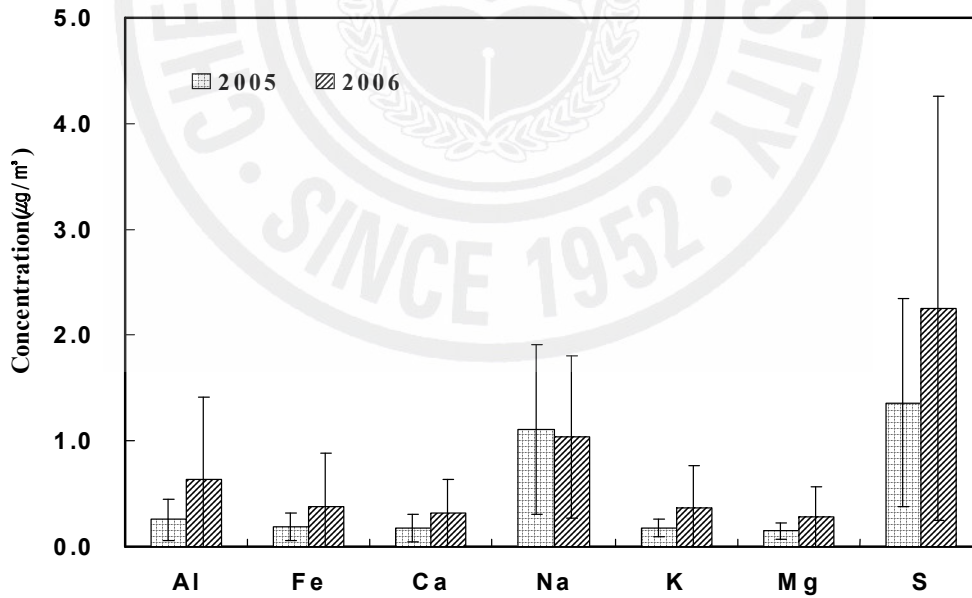


Figure 7. Comparison of annual mean concentrations of a few metal and sulfur elements between of 2005 and 2006.

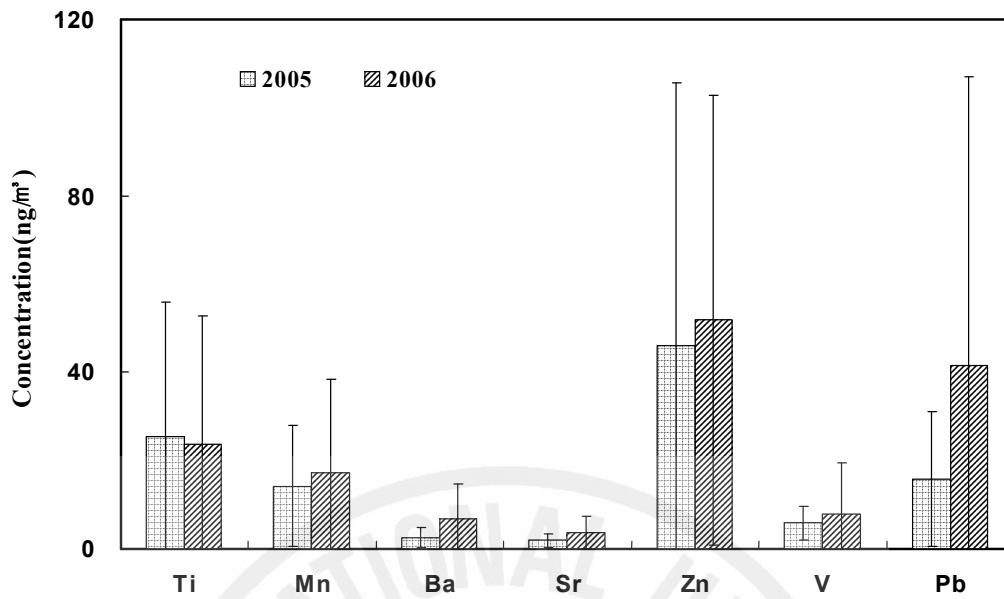


Figure 8. Comparison of annual mean concentrations of a few metal elements between of 2005 and 2006.

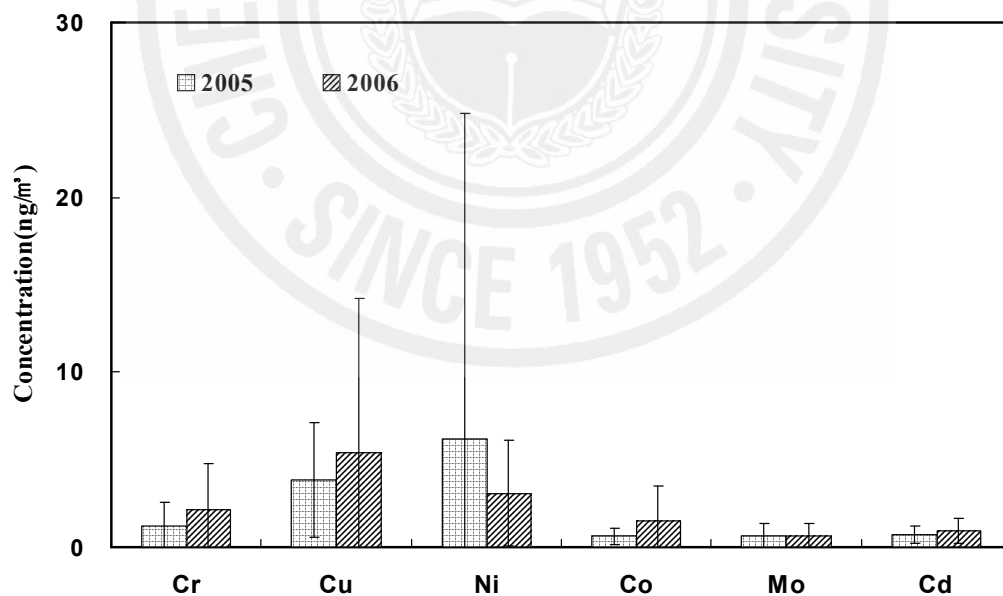


Figure 9. Comparison of annual mean concentration of a few metal elements between of 2005 and 2006.

2. PM_{2.5} 에어로졸 수용성 성분의 농도

입자 크기가 2.5 μm 이하의 미세입자는 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 의해 발생된 오염물질과 기체상 오염물질이 입자상으로 전환된 2차 오염물질로 구성되어 있다. 때문에 황산(SO_4^{2-}), 질산(NO_3^-), 암모늄(NH_4^+), 원소탄소(EC), 유기탄소(OC)등 인위적 기원 성분들의 농도가 상대적으로 높아 주요 위해성 대기 오염물질로 지목되고 있다 (Lee and Kang, 2001). 그리고 이러한 미세입자는 폐렴, 폐 기능 손실, 천식 등 호흡기 질환뿐만 아니라 심장혈관, 암발생과도 크게 관련이 있는 것으로 보고 되고 있다. 이처럼 미세입자는 인체에 대한 위해도가 조대입자에 비해 매우 높을 뿐 아니라 먼 거리까지 이동하여 넓은 지역으로 확산되는 경향을 보인다. 또 시정장애에도 영향을 미치는 것으로 보고 되고 있다. 대기 중에서 시정장애에 주로 영향을 미치는 입자는 0.1~1.0 μm 인 미세입자로 입자에 함유된 황산염, 질산염 및 탄소성분이 시정장애에 크게 기여하는 것으로 보고 되고 있다(윤순창과 이강웅, 1998; 백남준 등, 1996; Conner et al., 1991).

고산에서 2005년 1년부터 2006년 7월까지 채취한 총 120개의 PM_{2.5} 에어로졸 시료에 대해 주요 수용성 성분의 농도를 분석한 결과를 Table 5 과 Figure 10~12 에 나타내었다. 분석 결과를 보면, 전체적으로 PM_{2.5} 수용성 성분들의 평균 농도는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 의 순으로 높게 나타났다. 이 중 nss-SO_4^{2-} 의 평균 농도가 4.33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 TSP 에어로졸의 경우와 마찬가지로 가장 높은 결과를 보였다. 그리고 연도별로는 2005년에는 3.94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 2006년에는 4.66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 2006년에 농도가 1.2배 더 높았다. 또 PM_{2.5} 에어로졸에서 전체 SO_4^{2-} 중 nss-SO_4^{2-} 이 차지하는 비율이 97.3%로, 해염에서 유래된 SO_4^{2-} 의 양은 미미한 것으로 확인되었다. 이는 TSP 에어로졸에 비해 훨씬 더 낮은 해염 기여도를 나타내는 결과이다. 그리고 TSP 에어로졸 보다 PM_{2.5} 에어로졸에서 nss-SO_4^{2-} 가 차지하는 비율이 더 높은 것은 오염기원의 비해염 황산염이 조대입자에 비해 미세입자에서 상대적으로 더 높은 분포비를 나타내고 있음을 의미한다. 또한 NH_4^+ 의 평균 농도는 2.10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, 연도별로는

2005년에는 $1.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2006년에는 $2.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2006년에 1.3배 더 높은 농도를 보여 nss-SO₄²⁻의 농도와 거의 유사한 상승률을 나타내었다. NO₃⁻의 농도 역시 평균 농도 $1.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, 2005년에는 $1.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2006년에는 $1.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 2006년에 1.1배 정도 더 높은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. K⁺의 농도도 평균 $0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2005년과 2006년에 각각 0.15 , $0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, K⁺ 역시 2006년에 농도가 1.3배 상승하였다.

nss-Ca²⁺은 TSP 에어로졸에서와 마찬가지로 방법으로 계산한 비해염 Ca²⁺의 농도를 나타낸 것이다. nss-Ca²⁺은 대표적인 토양기원 성분으로 주로 토양입자의 유입에 의해 대기 에어로졸에 유입된다. nss-Ca²⁺의 평균 농도는 $0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며, 2005년과 2006년에 각각 0.11 , $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 보였다. 그리고 2005년에 비해 2006년에 농도가 1.7배 더 높았고, 이러한 상승률은 앞의 인위적 기원의 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, K⁺ 성분들의 상승률보다 더 높은 결과이다.

Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺의 평균 농도는 각각 0.47 , 0.23 , $0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 내륙지방에 비해 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. 연도별로는 2005년에는 각각 0.60 , 0.36 , $0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2006년에는 각각 0.25 , 0.22 , $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2006년에 농도가 감소하였다.

또한 PM_{2.5} 수용성 성분들의 조성을 살펴보면, 인위적 기원 성분의 조성은 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, K⁺이 각각 48, 24, 15, 2%로, 이들 성분들은 전체적으로 약 89%를 차지하는 것으로 조사되었다. 반면에 토양기원의 nss-Ca²⁺은 약 2%, 그리고 해양기원의 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺은 각각 5, 3, 1%로, 전체의 9% 정도를 차지하는 것으로 나타났다. 이처럼 PM_{2.5} 에어로졸에서는 인위적인 성분의 조성이 가장 높고, 다음으로 해양기원 성분, 그 다음으로 토양기원 성분들이 높은 조성을 나타내고 있는 것으로 조사되었다.

또 PM_{2.5} 에어로졸의 질량농도에 대한 수용성 성분의 비율을 조사해 본 결과, 전체적으로 39.7%를 차지하였다. 그리고 대표적인 2차 생성물질인 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻의 비율은 34.8%로 이들 성분들이 PM_{2.5} 에어로졸에서 차지하는 비율이 가장 큰 것으로 확인 되었다. 이중에서도 특히 nss-SO₄²⁻이 차지하는 비율은 19.4%로 모든 성분들 중에서 가장 높은 기여율을 나타내었다. 또 NH₄⁺과 NO₃⁻ 역시 전체적으로 각각 9.4%, 5.9%의 비율로 비교적 높은 비율을 나타내고 있다. 이를 국내 타 배경 측정소와 비교해보면, 수용성 성분들이 질량농도에 미치는 비

율이 강화도는 41%, 태안은 60%로 나타나고 있다. 또 인위적 기원 성분인 nss-SO_4^{2-} 의 경우, 강화도는 16.1%, 태안은 18.3%의 비율을 보이고 있다. NH_4^+ 은 강화도에서 8.3%, 태안에서 17.4%, NO_3^- 은 강화도에서 12.0%, 태안에서 15.5%정도이다(국립환경연구원, 2005). 이를 고산 지역과 비교해 보면, 강화도와 태안에 비해 nss-SO_4^{2-} 이 NH_4^+ , NO_3^- 보다 상대적으로 높은 비율을 나타내고 있다(최민규 등, 2005). 반면에 도시 지역인 서울의 $\text{PM}_{2.5}$ 조성을 보면, 질량농도에 대한 SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 의 비율이 각각 17.4, 7.8, 12.9%, 청주에서는 각각 21.5, 8.0, 5.3%로 나타내고 있다(이학성 등, 1999). 따라서 고산 측정소는 도시지역인 서울에 비해 nss-SO_4^{2-} 과 NH_4^+ 은 높은 비율을 나타지만 NO_3^- 은 낮은 비율을 보이고 있다. 또 청주 지역에 비해서는 nss-SO_4^{2-} 는 낮은 반면, NH_4^+ , NO_3^- 은 더 높은 비율을 나타내고 있다. 일반적으로 nss-SO_4^{2-} 는 석탄이나 경유 등에 포함된 황화합물이 연소되어 SO_2 를 생성하고, 이 SO_2 가 다시 산화된 2차 오염물질이다. 반면에 NO_3^- 은 주로 높은 불꽃 상에서 공기 중의 질소가 산화되어 질소산화물을 생성하고, 이 질소산화물이 재차 산화과정을 거친 2차 오염물질이다. 이처럼 서울과 청주와 같은 도시지역이 고산에 비해 상대적으로 NO_3^- 의 비율이 더 높은 것은 자동차, 산업체, 취사 등과 같은 에너지 사용량과 관련이 있는 것으로 사료된다.

Table 5. Concentrations of water-soluble components of PM_{2.5} aerosols during the year of 2005 and 2006.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
	2005	2006	Mean	SD	Max	Min
Mass	23.73	21.01	22.27	20.54	150.53	1.26
NH ₄ ⁺	1.77	2.38	2.10	1.68	8.75	BDL
Na ⁺	0.60	0.36	0.47	0.46	3.17	BDL
K ⁺	0.15	0.19	0.17	0.19	0.80	BDL
nss-Ca ²⁺	0.11	0.20	0.16	0.20	1.29	BDL
Mg ²⁺	0.08	0.06	0.07	0.07	0.37	BDL
nss-SO ₄ ²⁻	3.94	4.66	4.33	3.73	21.88	BDL
NO ₃ ⁻	1.22	1.39	1.34	1.63	8.54	BDL
Cl ⁻	0.25	0.22	0.23	0.31	1.58	BDL

BDL : Below Detection Limit

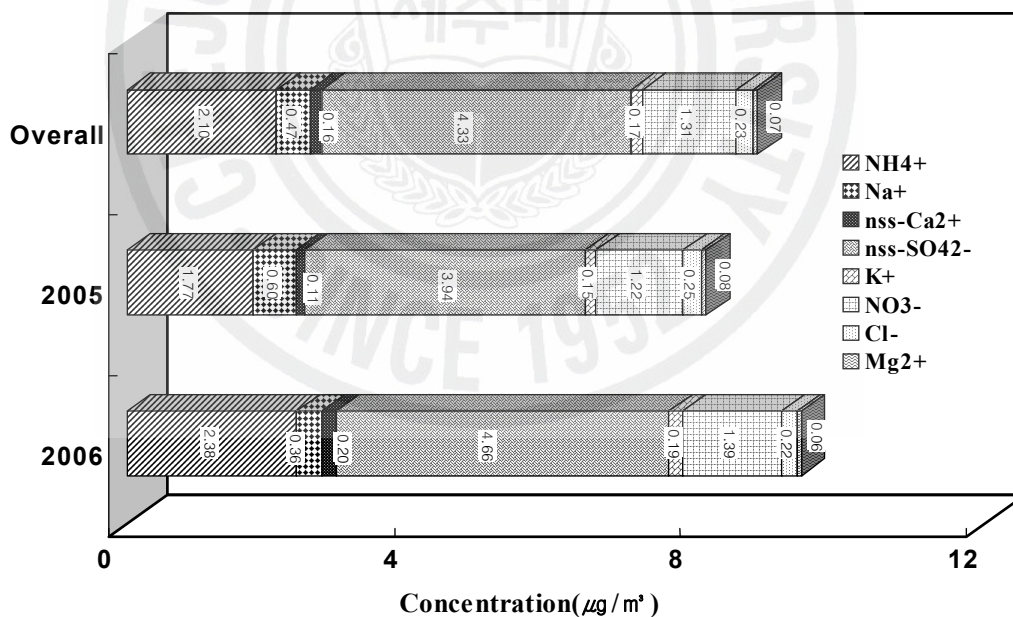


Figure 10. Comparison of annual concentrations of water-soluble components between 2005 and 2006.

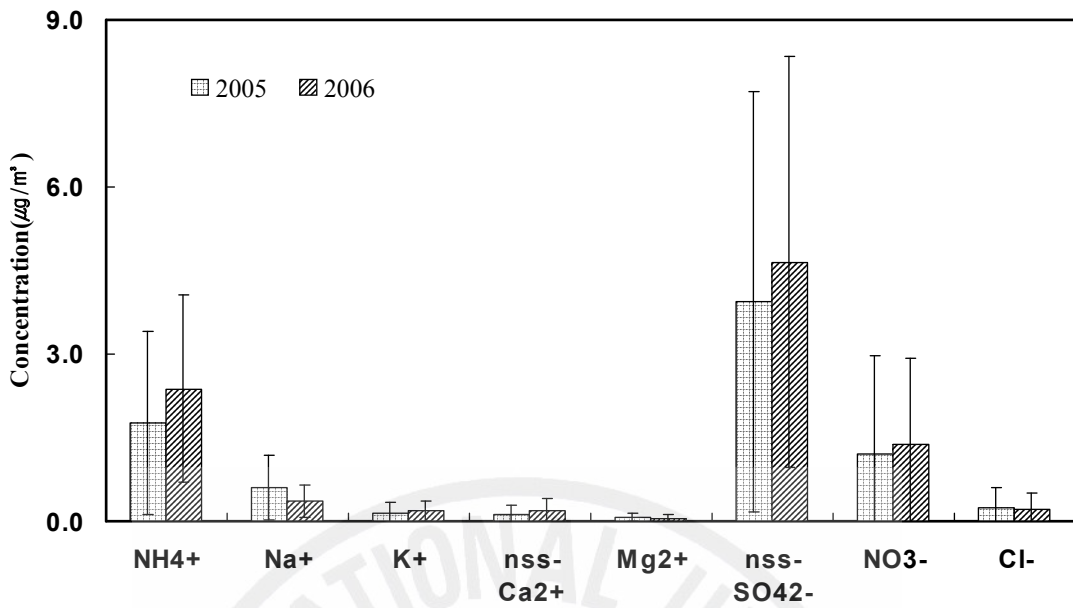


Figure 11. Comparison of annual mean concentrations of water-soluble components between of 2005 and 2006.

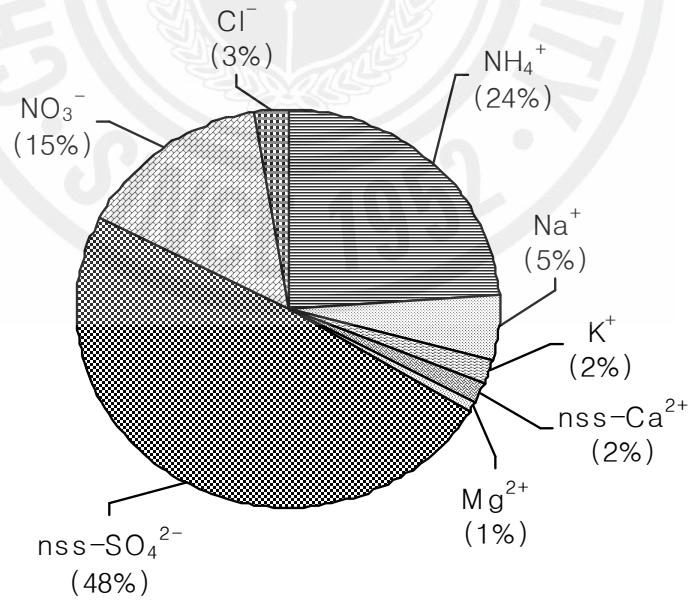


Figure 12. Composition of water-soluble components in PM_{2.5} aerosols.

3. 입경별 농도 비교

TSP(총부유분진)와 PM_{2.5}(미세입자) 간의 수용성 성분 농도를 비교하여 각 에어로졸 성분들의 입경별 분포를 조사하였다. 이를 위해 각 성분의 PM_{2.5}/TSP 농도비를 Table 6에 수록하였다. 표에서 보인 바와 같이 각 성분들의 PM_{2.5}/TSP 농도비는 각각 NH₄⁺ 0.8, Na⁺ 0.2, K⁺ 0.4, nss-Ca²⁺ 0.4, Mg²⁺ 0.2, nss-SO₄²⁻ 0.6, NO₃⁻ 0.5, Cl⁻ 0.1로, Cl⁻이 가장 낮고 NH₄⁺이 가장 높은 농도비를 나타내었다. 여기서 농도비가 작을수록 이들 성분들은 TSP, 즉 조대입자에 많이 분포하고 있고, 농도비가 클수록 미세입자에 더 많이 분포하고 있음을 의미한다.

우선 인위적 기원 성분들의 PM_{2.5}/TSP 농도비를 보면, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 농도비가 각각 0.6, 0.5, 0.8로 이들 성분들은 대체적으로 조대입자보다는 미세입자에 분포하고 있는 것으로 나타났다. 그러나 K⁺은 PM_{2.5}/TSP 농도비가 0.4로, 미소한 차이지만 조대입자에서 더 많이 분포하는 경향을 보이고 있다. 그리고 NO₃⁻ 역시 nss-SO₄²⁻과 NH₄⁺에 비해 상대적으로 조대입자에 더 많이 분포하는 경향을 보이는 것으로 조사되었다. 또한 이차 오염물질인 nss-SO₄²⁻과 NO₃⁻의 전구물질인 SO₂와 NO_x의 배출원은 서로 다르기 때문에 두 성분의 미세입자에 대한 상대 기여도를 함께 고려할 필요가 있다. 선행 연구를 보면, SO₄²⁻/NO₃⁻의 성분비는 국내 도시지역인 서울, 청주, 광주에서 각각 1.65, 1.51, 1.16 정도를 조사되고 있다 (이보경 등, 2005; Park and Kim, 2004), 또 중국 베이징과 상하이에서는 SO₄²⁻/NO₃⁻의 성분비가 각각 1.38, 1.74로 나타나고 있다 (Wang et al., 2006, 2005a). 이를 본 연구 결과와 비교하면, 고산지역에서는 SO₄²⁻/NO₃⁻의 비가 TSP와 PM_{2.5}에서 각각 3.24, 3.57이었다. 이러한 결과로 보면, 고산 지역이 대도시 지역에 비해 SO₄²⁻/NO₃⁻의 성분비가 훨씬 더 높게 나타나고 있는데, 이는 에너지 사용에 따른 인위적 오염물질의 비율에 도시지역에 비해 고산이 훨씬 낮기 때문인 것으로 추정된다. 일반적으로 도시지역에서 SO₄²⁻/NO₃⁻의 성분비가 낮은 것은 특히 자동차 운행에 따른 NO_x의 배출이 높기 때문이다. 그리고 질산염이 황산염에 비해 쉽게 휘발되기 때문에 기온이 높은 여름에 질산염의 농도가 감소하여 SO₄²⁻/NO₃⁻가 증가하는 경향을 보인다(Minoura et al., 2006; Wakamatsu et al., 1996). 또 NO₃⁻이 NH₄⁺, SO₄²⁻에 비해 더 큰 PM_{2.5}/TSP 농도

비를 나타내는 것은 가스상의 질산 등이 조대 입자에 존재하는 알칼리성 토양 성분들과 중화반응을 일으키기 때문이다. 중화된 NO_3^- 은 Ca^{2+} , Mg^{2+} 등과 염을 생성하기 때문에 이 경우, NO_3^- 은 미세입자보다는 비교적 조대입자에 분포하게 된다 (Kerminen et al., 1997).

반면에 토양기원의 nss-Ca^{2+} 은 $\text{PM}_{2.5}/\text{TSP}$ 농도비가 0.4로, 토양입자들은 대체적으로 조대입자에 분포하는 경향을 보였다. 또 해염기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 성분들의 농도비는 각각 0.2, 0.1, 0.2의 값으로 대부분 조대입자에 분포하고 있는 것으로 확인되었다.

Table 6. $\text{PM}_{2.5}/\text{TSP}$ concentration ratios of ionic components of atmospheric aerosols at Gosan Site.

Species	Concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		$\text{PM}_{2.5}/\text{TSP}$
	$\text{PM}_{2.5}$	TSP	
NH_4^+	2.10	2.47	0.8
Na^+	0.47	2.33	0.2
K^+	0.17	0.43	0.4
nss-Ca^{2+}	0.16	0.37	0.4
Mg^{2+}	0.07	0.31	0.2
nss-SO_4^{2-}	4.33	7.72	0.6
NO_3^-	1.31	2.55	0.5
Cl^-	0.23	1.66	0.1

4. 에어로졸 성분의 계절별 농도 비교

1) 수용성 성분의 계절별 농도 비교

TSP와 PM_{2.5} 에어로졸의 수용성 성분 농도를 계절별로 비교하여 그 결과를 Table 7, 8과 Figure 13, 14에 나타내었다. 결과에서 보듯이 nss-SO₄²⁻은 TSP와 PM_{2.5} 에어로졸 모두에서 가장 높은 농도를 나타내었고, 계절별로는 TSP 에어로졸에서 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 7.97, 7.72, 7.11, 7.37 µg/m³로 봄과 여름철에 더 높은 농도를 나타내었다. PM_{2.5} 에어로졸에서 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 4.77, 5.26, 2.93, 3.81 µg/m³로, TSP 에어로졸과는 달리 봄철에 비해 여름철에 더 높은 농도를 나타내었다. SO₄²⁻은 대부분 화석연료의 연소에 의해 발생한 SO₂가 대기 중 화학반응을 통해 SO₄²⁻형태로 산화되며, 일사량 및 유기산화물, 탄소, 암모니아 등의 타 오염물질의 농도에 따라 영향을 받는다(강병욱, 1998). 오염 지역의 경우 화석 연료 사용에 의해 겨울철에 nss-SO₄²⁻의 농도가 가장 상승하는 것이 일반적인 경향이다. 그러나 청정지역인 고산 지역 대기에어로졸의 경우 봄, 여름철에 비슷한 경향을 보여, 도시지역과는 다른 경향을 보이고 있다. 이처럼 봄철에 농도가 상승하는 것은 편서풍이 우세한 봄철에 중국의 영향을 많이 받기 때문인 것으로 추정된다. 또 여름철에 nss-SO₄²⁻의 농도가 상승하는 것은 해양 영향과 빠른 2차입자로의 전환과 관계가 있는 것으로 보인다. 해수 중에는 DMS가 상당량 함유되어 있으며 자연적 발생원에 의해 방출되는 전체 황의 90~95% 이상을 차지하고 있고, 이렇게 해수면에서 방출되는 DMS는 광화학 반응으로 SO₄²⁻을 생성하며 특히 자외선 양이 많은 여름철에 농도가 크게 증가한다(김기현 등, 1997; Pio et al., 1996; Berresheim et al., 1991). 본 연구 결과 nss-SO₄²⁻의 농도가 여름철에 높게 나타나는 것은 이러한 이유에 기인하는 것으로 보이며, 특히 월별로는 6월에 가장 높은 농도를 보이고 있는데, 이 시기에 빈도가 높은 박무(mist) 현상과 온도 상승으로 인해 대기 중의 SO₂ 가스가 2차 입자로의 활발한 전환되기 때문인 것으로 판단된다.

NH₄⁺의 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 TSP 에어로졸에서 각각 2.43, 2.22, 2.49, 2.49 µg/m³이고, PM_{2.5} 에어로졸 에서 각각 2.23, 2.09, 1.30, 2.60 µg/m³로, 다른 성분들에 비해 비교적 계절별로 큰 차이를 보이지 않았다. 그리고 미소한 차

이이지만 겨울철에 NH_4^+ 의 농도가 다소 높게 나타나고 있다. 겨울철의 경우 봄과 여름철에 비해 NH_4^+ 의 농도가 낮은 경향을 보이는 것이 일반적이다. 그러나 L. Zhung과 B. J. Huebert의 연구 결과에 의하면, 상당량의 NH_3 이 해양에서 발생하고 있고 대기 암모니아 중 상당량이 바닷물에 유래된다고 주장하고 있다. 이는 암모늄 에어로졸과 암모니아가 해양의 질소고정(nitrogen fixing) 사이클에 중요한 역할을 하고 있고, 이러한 질소는 해양의 광플라크톤(Photoplankton) 생성에 결정적인 영양소가 되는 것으로 알려져 있기 때문이다(Zhung and Huebert, 1996). 이러한 점을 감안하면 사계절 중 해양의 영향을 가장 많이 받고 있는 겨울철에 NH_4^+ 의 농도가 증가하는 이유를 어느 정도 설명할 수 있으나 이를 보다 정확히 규명하기 위해서는 더 장기적인 연구가 필요한 것으로 판단된다. 겨울철 다음으로는 봄과 여름철에 높은 농도를 나타내었다. 이처럼 봄과 여름철에 농도가 높은 이유는 계절적 요인으로 비료의 사용량 증가 및 높은 기온과 관련이 있는 것으로 보인다. NH_3 의 발생량을 결정하는 가장 중요한 인자는 생물학적 활성(biological activity)과 온도이다(Pio, et al., 1996). 일반적으로 NH_3 은 비료의 사용량 증가에 따른 인위적 영향으로 봄철에 높은 농도를 나타낸다(Carmichael et al., 1996). 반면에 여름철의 경우 동물의 배설물이나 식물의 부패가 높은 기온의 영향으로 활발히 이루어지면서 NH_3 의 발생량이 증가하는 것으로 판단된다.

NO_3^- 의 계절별 평균 농도는 TSP 에어로졸에서 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 3.18, 1.10, 1.86, 2.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보였고, $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸에서 각각 1.59, 0.52, 1.07, 2.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타내었다. 이러한 NO_3^- 의 농도 변화 역시 nss-SO_4^{2-} 과 유사하게 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었다. 이러한 봄철의 농도 상승은 편서풍에 의한 중국의 오염 영향을 직접적으로 받기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 다음으로 겨울철에 농도가 상승하였다. 겨울철에 NO_3^- 의 농도가 상승하는 것은 난방 연료 등의 에너지 사용량과 관련이 큰 것으로 보인다.

nss-Ca^{2+} 의 평균 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 TSP 에어로졸에서 각각 0.56, 0.11, 0.26, 0.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸에서 각각 0.18, 0.10, 0.20, 0.16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 훨씬 높은 농도를 나타내었다. 봄철의 농도는 여름철에 비해서 TSP는 4.9배, $\text{PM}_{2.5}$ 는 1.8배 정도 상승하였다. 제주지역의 계절별 주 풍향을 보면 대체적으로 봄철에는 북서 계열의 풍향이 주류를 이루고 있고, 여름철에는 남동 계열,

가을철에는 북동 계열, 그리고 겨울철에는 북풍이 주류를 이루고 있다. 주로 북서 계열의 풍향이 우세한 봄과 겨울철에 이처럼 $nss-Ca^{2+}$ 농도가 증가하는 것은 이러한 풍향과 상관성이 큰 것으로 보인다. 특히 황사 영향을 크게 받는 봄철에 이와 같이 $nss-Ca^{2+}$ 농도가 증가하는 것은 제주지역의 대기질이 중국의 영향을 크게 받고 있음을 의미하며, 봄철에 중국에서 발생한 황사가 다량으로 제주 지역 대기 부유분진에 유입되고 있음을 잘 뒷받침해 주고 있다(박민하 등, 2001; Chun et al., 2001; Husar et al., 2001; Kotamarthi and Carmicheal, 1993; Iwasaka et al., 1988).



Table 7. Seasonal concentrations of water-soluble components in TSP aerosols.

Season	Statistics	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
		NH_4^+	Na^+	K^+	$\text{nss}_{\text{Ca}^{2+}}^-$	Mg^{2+}	$\text{nss}_{\text{SO}_4^{2-}}^-$	NO_3^-	Cl^-
Spring	Mean	2.43	2.85	0.48	0.56	0.37	7.97	3.18	2.54
	S.D.	1.91	1.66	0.35	0.53	0.45	5.55	2.35	2.58
	Median	1.79	2.56	0.41	0.40	0.31	6.41	2.38	1.55
	Max	12.49	7.71	1.58	2.72	3.93	38.27	10.36	11.91
	Min	0.64	0.13	BDL	BDL	BDL	1.10	0.19	0.14
Summer	Mean	2.22	2.11	0.23	0.11	0.22	7.72	1.10	1.22
	S.D.	2.05	1.48	0.28	0.15	0.15	7.34	1.01	1.50
	Median	1.67	1.71	0.13	0.08	0.18	5.85	0.80	0.51
	Max	9.00	7.02	1.26	0.78	0.78	32.53	5.49	5.99
	Min	0.17	0.28	BDL	BDL	0.01	BDL	0.05	0.06
Fall	Mean	2.49	2.11	0.34	0.26	0.34	7.11	1.86	1.59
	S.D.	3.08	1.37	0.36	0.35	0.34	7.96	1.28	1.95
	Median	1.40	1.80	0.20	0.16	0.26	4.23	1.43	0.94
	Max	16.62	7.60	1.63	2.07	2.45	40.93	8.76	10.03
	Min	0.27	0.44	BDL	BDL	0.03	BDL	0.40	0.09
Winter	Mean	2.49	2.24	0.49	0.29	0.29	7.37	2.29	1.62
	S.D.	1.83	1.31	0.35	0.31	0.21	4.56	1.74	1.68
	Median	1.93	2.00	0.42	0.19	0.26	5.87	1.73	1.13
	Max	8.30	6.68	1.55	1.32	1.21	18.78	8.08	9.44
	Min	0.64	0.19	0.01	BDL	0.04	1.30	0.29	0.10

BDL : Below Detection Limit

Table 8. Seasonal concentrations of water-soluble components in PM_{2.5} aerosols.

Season	Statistics	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
		NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss _{Ca} ²⁺	Mg ²⁺	nss _{SO₄} ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
Spring	Mean	2.43	2.85	0.48	0.56	0.37	7.97	3.18	2.54
	S.D.	1.91	1.66	0.35	0.53	0.45	5.55	2.35	2.58
	Median	1.79	2.56	0.41	0.40	0.31	6.41	2.38	1.55
	Max	12.49	7.71	1.58	2.72	3.93	38.27	10.36	11.91
	Min	0.64	0.13	BDL	BDL	BDL	1.10	0.19	0.14
Summer	Mean	2.22	2.11	0.23	0.11	0.22	7.72	1.10	1.22
	S.D.	2.05	1.48	0.28	0.15	0.15	7.34	1.01	1.50
	Median	1.67	1.71	0.13	0.08	0.18	5.85	0.80	0.51
	Max	9.00	7.02	1.26	0.78	0.78	32.53	5.49	5.99
	Min	0.17	0.28	BDL	BDL	0.01	BDL	0.05	0.06
Fall	Mean	2.49	2.11	0.34	0.26	0.34	7.11	1.86	1.59
	S.D.	3.08	1.37	0.36	0.35	0.34	7.96	1.28	1.95
	Median	1.40	1.80	0.20	0.16	0.26	4.23	1.43	0.94
	Max	16.62	7.60	1.63	2.07	2.45	40.93	8.76	10.03
	Min	0.27	0.44	BDL	BDL	0.03	BDL	0.40	0.09
Winter	Mean	2.49	2.24	0.49	0.29	0.29	7.37	2.29	1.62
	S.D.	1.83	1.31	0.35	0.31	0.21	4.56	1.74	1.68
	Median	1.93	2.00	0.42	0.19	0.26	5.87	1.73	1.13
	Max	8.30	6.68	1.55	1.32	1.21	18.78	8.08	9.44
	Min	0.64	0.19	0.01	BDL	0.04	1.30	0.29	0.10

BDL : Below Detection Limit

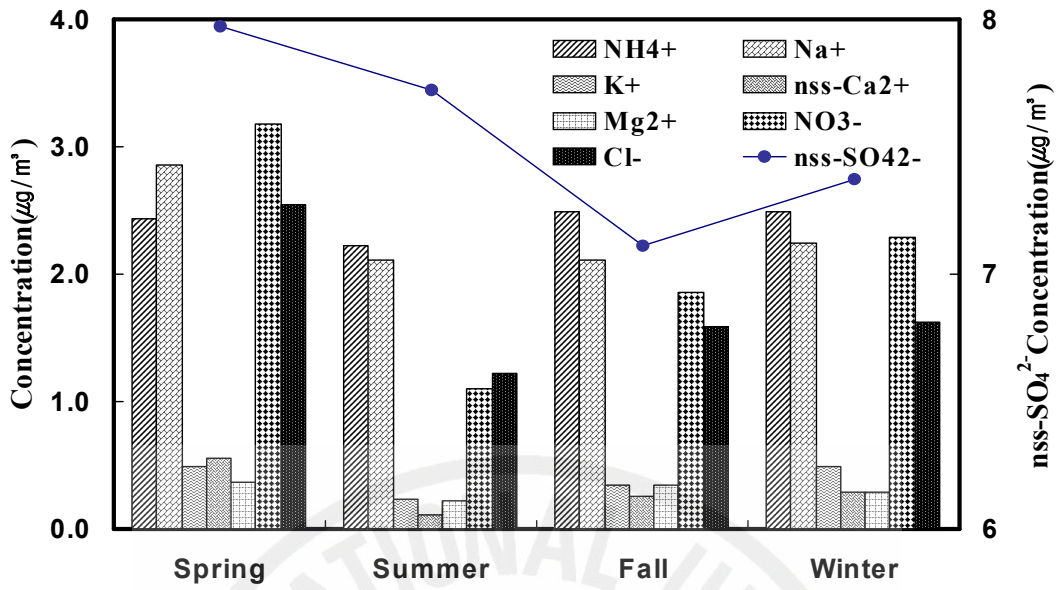


Figure 13. Seasonal comparison of mean concentrations of water-soluble components in TSP aerosols.

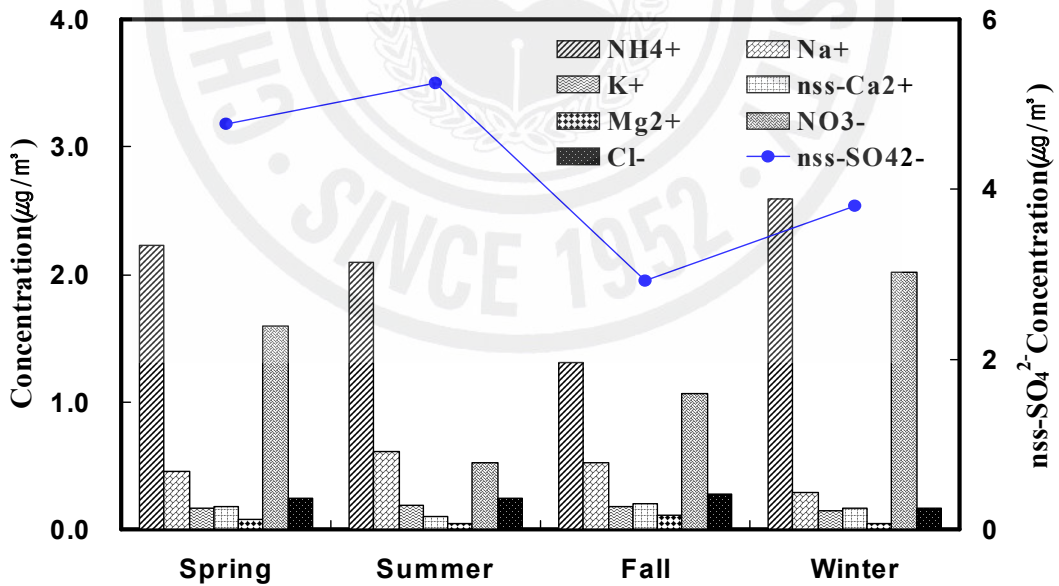


Figure 14. Seasonal comparison of mean concentration of water-soluble components in PM_{2.5} aerosols.

2) 금속 및 황 성분의 계절별 농도 비교

TSP 에어로졸에 대해 19종의 주요 금속 성분과 황 성분의 농도를 계절별로 비교하였다. 그리고 그 결과를 Table 9~11와 Figure 15~17에 나타내었다. 전체적으로 각 성분들 중에서는 S가 가장 높은 농도를 보였으며, 다음으로 Na, Al, Ca, Fe, K, Mg 등이 비교적 높은 농도를 나타내었다. 그리고 이외의 다른 성분들은 이들에 비해 상대적으로 낮은 농도를 나타내고 있다.

먼저 인위적 기원의 성분들에 대한 계절별 변화를 보면, S의 농도가 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 2.10, 1.65, 1.88, 1.69 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 봄철이 가장 높고 여름철에 가장 낮은 농도를 보이고 있다. 또 Pb의 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 20.13, 18.92, 42.29, 42.30 ng/m^3 로 토양 성분들과는 달리 오히려 겨울철에 가장 높은 농도를 보였다. 그리고 부분적으로 인위적 영향을 받고 있는 Zn의 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 66.01, 28.01, 44.48, 58.32 ng/m^3 로 나타났다. 그리고 V은 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 13.35, 5.00, 3.10, 5.38 ng/m^3 로 봄철에 가장 높은 농도를 보였다. 이처럼 인위적 기원의 성분들은 대체적으로 4계절 중 봄철에 가장 높은 경향을 보이고 있다. 그러나 나머지 기간에는 수용성 성분들과는 달리 뚜렷한 계절적 특징을 보이지 않고 있다. 그리고 Pb의 경우, 다른 성분들과는 달리 겨울과 가을철에 상대적으로 더 높은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다.

또한 토양기원 성분들의 농도를 계절별로 비교해 보면, Al은 봄, 여름, 가을, 겨울철에 평균 농도가 각각 0.83, 0.33, 0.27, 0.35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 가장 높은 값을 보였으며, 다른 계절에 비해 봄철에 2.4~3.2배 정도 더 큰 농도를 나타내었다. Ca은 봄, 여름, 가을, 겨울철의 평균 농도가 각각 0.38, 0.13, 0.19, 0.32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 여름철에 비해 봄철의 농도가 3.0배 더 높은 것으로 조사되었다. 또 Fe 역시 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 0.51, 0.17, 0.16, 0.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 여름철에 비해 봄철의 농도가 3.1배 더 높은 것으로 조사되었다. 이 외에 토양 기원의 Ti, Sr, Ba 등도 모두 봄, 여름, 가을, 겨울철의 평균 농도가 각각 43.84, 11.21, 16.6, 23.63 ng/m^3 , 4.56, 1.75, 2.10, 2.62 ng/m^3 , 8.15, 3.53, 2.88, 4.28 ng/m^3 로 모두 봄철에 가장 높고 여름철에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 이처럼 봄철에 토양 성분들의 농도가 크게 증가하는 것은 황사 영향으로 추정된다. 황사입자를 구성하고 있는 황토

입자의 주성분은 장석, 석영 등으로 주로 SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , Na_2O , CaCO_2 등을 포함하고 있다. 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 것이며, 대기 에어로졸에 토양입자가 다량으로 유입되고 있음을 잘 뒷받침해 주고 있다(국립환경연구원, 2005).

인체에 대한 위해성이 큰 중금속 성분인 Cr , Cd 의 계절별 농도를 보면, Cr 은 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 2.20, 0.98, 1.43, 2.35 ng/m^3 , Cd 은 각각 1.02, 0.69, 0.69, 0.88 ng/m^3 의 농도를 나타내었다. 그리고 두 성분 모두 봄과 겨울철에 높은 농도를 보였고 여름에 낮은 농도를 나타내었다. 이러한 결과들로 유추해 보면, 중금속 성분들 역시 그 차이는 상대적으로 낮지만 황사가 영향을 미치는 봄철에 다른 성분들과 함께 농도가 상승하는 것으로 판단된다. 그리고 겨울철의 농도 상승은 건조한 대기 상태, 화석연료 사용량, 이 시기에 주류를 이루고 있는 북서풍 풍향 등의 요인에 의한 것으로 사료된다.

Table 9. Seasonal concentrations of metal and sulfur elements in TSP aerosols.

Season	Statistics	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						
		Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S
Spring	Mean	0.84	0.51	0.38	1.32	0.45	0.36	2.10
	S.D.	0.95	0.60	0.32	0.92	0.43	0.35	1.62
	Median	0.60	0.27	0.28	1.18	0.29	0.22	1.62
	Max	5.12	3.20	1.48	4.50	2.08	1.95	9.50
	Min	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.01	0.27
Summer	Mean	0.33	0.17	0.13	0.95	0.17	0.15	1.65
	S.D.	0.31	0.22	0.13	0.60	0.22	0.10	1.38
	Median	0.27	0.09	0.10	0.81	0.10	0.13	1.19
	Max	1.86	1.22	0.83	2.65	1.07	0.54	5.03
	Min	0.01	BDL	BDL	0.01	0.01	BDL	0.18
Fall	Mean	0.27	0.16	0.19	1.01	0.21	0.16	1.88
	S.D.	0.23	0.10	0.11	0.75	0.21	0.09	2.22
	Median	0.23	0.16	0.17	0.80	0.17	0.14	1.03
	Max	1.35	0.48	0.50	3.55	1.08	0.47	10.82
	Min	0.02	BDL	0.04	0.12	0.04	0.05	0.22
Winter	Mean	0.35	0.30	0.32	0.93	0.27	0.19	1.69
	S.D.	0.36	0.27	0.32	0.75	0.22	0.12	1.20
	Median	0.21	0.23	0.21	0.72	0.22	0.16	1.41
	Max	1.75	1.35	1.32	3.64	1.08	0.59	5.78
	Min	0.03	0.04	BDL	0.14	0.01	0.03	0.33

BDL : Below Detection Limit

Table 10. Seasonal concentrations of metal elements in TSP aerosols.

Season	Statistics	Concentration (ng/m ³)						
		Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Pb
Spring	Mean	43.84	25.06	8.15	4.56	66.01	13.35	20.13
	S.D.	39.02	19.51	8.09	4.04	56.57	13.58	17.89
	Median	31.50	18.96	5.42	3.52	45.73	9.66	14.46
	Max	167.01	101.59	39.49	20.77	328.37	74.74	108.28
	Min	0.46	0.59	0.07	0.05	3.42	BDL	2.81
Summer	Mean	11.21	6.61	3.53	1.75	28.01	5.00	18.92
	S.D.	12.81	7.59	6.73	2.40	36.45	4.26	23.13
	Median	7.99	4.37	1.28	1.16	14.03	3.47	8.34
	Max	59.12	39.30	39.30	15.42	188.21	15.67	109.74
	Min	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	0.18
Fall	Mean	16.61	13.47	2.88	2.10	44.48	3.10	42.29
	S.D.	16.35	20.41	2.88	1.77	43.70	2.23	59.33
	Median	10.52	7.70	1.66	1.45	33.75	2.59	17.49
	Max	83.10	153.97	12.36	7.82	236.45	11.87	277.28
	Min	0.53	0.25	BDL	0.38	BDL	BDL	1.04
Winter	Mean	23.63	17.61	4.28	2.62	58.32	5.38	42.30
	S.D.	28.88	15.51	4.05	2.14	74.69	4.71	83.69
	Median	12.87	14.12	2.73	2.01	46.41	3.34	20.36
	Max	139.88	67.04	17.86	9.05	489.81	21.42	526.53
	Min	1.83	0.41	0.24	0.02	6.21	0.40	0.98

BDL : Below Detection Limit

Table 11. Seasonal concentrations of metal elements in TSP aerosols.

Season	Statistics	Concentration (ng/m ³)					
		Cr	Cu	Ni	Co	Mo	Cd
Spring	Mean	2.20	5.72	3.93	2.08	0.95	1.02
	S.D.	2.81	4.26	2.85	2.45	0.75	0.67
	Median	1.34	4.32	3.06	1.07	0.74	0.83
	Max	17.20	24.57	14.13	12.55	2.75	3.14
	Min	BDL	1.03	0.63	0.20	BDL	0.02
Summer	Mean	0.98	3.30	8.80	0.66	0.49	0.69
	S.D.	0.85	3.70	24.42	0.57	0.77	0.50
	Median	0.71	2.35	2.04	0.46	0.25	0.70
	Max	4.58	27.67	156.32	1.86	4.77	1.83
	Min	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Fall	Mean	1.43	4.92	2.11	0.58	0.50	0.69
	S.D.	1.67	11.83	2.07	0.62	0.39	0.58
	Median	1.03	3.09	1.61	0.32	0.35	0.45
	Max	11.83	98.48	11.63	2.74	1.89	2.80
	Min	BDL	0.47	BDL	BDL	BDL	BDL
Winter	Mean	2.35	4.51	3.01	0.81	0.68	0.88
	S.D.	2.65	3.29	4.15	0.92	0.69	0.84
	Median	1.76	3.65	2.13	0.51	0.37	0.68
	Max	18.38	18.91	28.52	4.21	2.86	3.67
	Min	0.02	0.73	0.31	BDL	BDL	BDL

BDL : Below Detection Limit

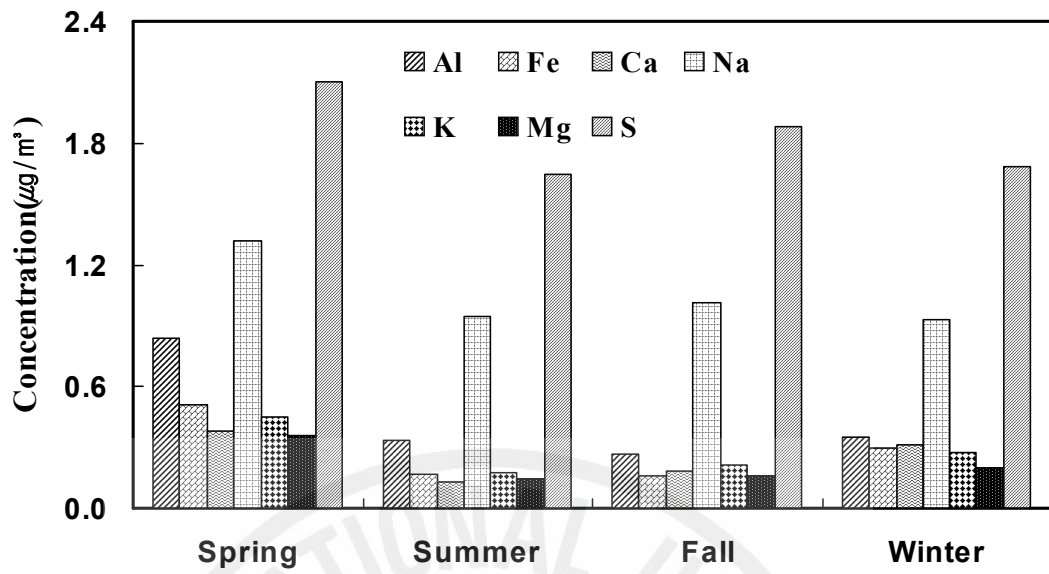


Figure 15. Seasonal comparison of mean concentrations of Al, Fe, Ca, Na, K, Mg and S in TSP aerosols.

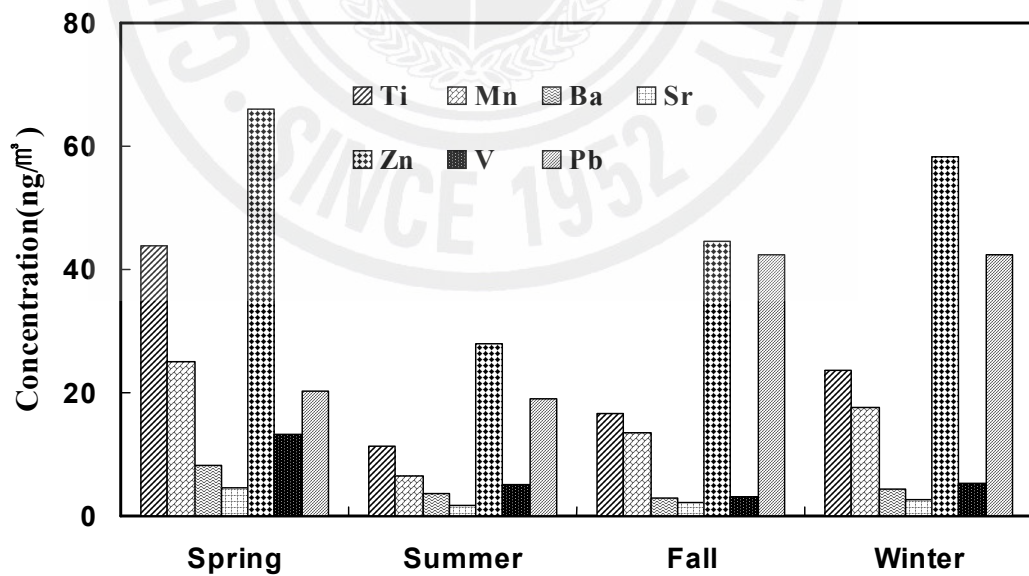


Figure 16. Seasonal comparison of mean concentrations of Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V and Pb in TSP aerosols.

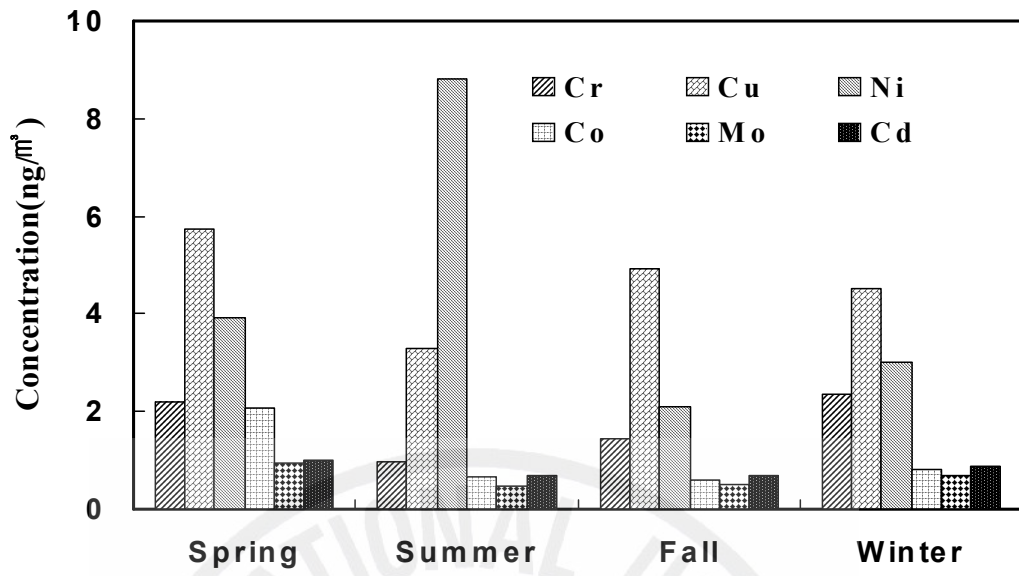


Figure 17. Seasonal comparison of mean concentrations of Cr, Cu Ni, Co, Mo and Cd in TSP aerosols.

5. 대기 에어로졸의 발생기원

1) 성분들 간의 상관성 비교

회귀분석법에 의해 에어로졸의 각 성분들 간에 상관성을 조사하였고, 이를 바탕으로 에어로졸 주요 성분들의 발생기원을 확인하였다. 이러한 TSP와 PM_{2.5} 에어로졸 성분들 간의 상관계수를 Table 12 와 Table 13 에 나타내었다.

먼저 TSP 에어로졸의 수용성 성분들에 대한 상관관계를 보면, NH₄⁺은 nss-SO₄²⁻과의 상관계수(r)가 0.94로 가장 높은 상관성을 보였고, 다음으로는 K⁺과의 상관계수가 0.65로 비교적 큰 값을 나타내었다. 이처럼 NH₄⁺과 nss-SO₄²⁻이 높은 상관성을 나타내는 것으로 보아 이들 두 성분은 (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄ 등과 같은 염 상태로 대기 에어로졸에 존재하고 있는 것으로 추정된다. 또 nss-Ca²⁺은 NO₃⁻과의 상관계수가 0.61로 가장 높은 상관성을 보였다. 일반적으로 nss-Ca²⁺은 대표적인 토양 기원의 성분이지만 NO₃⁻은 주로 인간 활동에 기인한 인위적 기원의 성분으로 두 물질의 발생기원은 전혀 다르다. 그러나 이처럼 발생기원이 전혀 다른 두 성분이 큰 상관성을 나타내는 것은 두 성분이 동일한 경로로 대기 중에 유입되고 있음을 의미한다. 따라서 이는 중국에서 발생한 질소산화물이 이동 중에 산화되어 산성물질을 생성하고, 이러한 산성물질이 염기성 토양성분과 반응하여 Ca(NO₃)₂과 같은 질산염을 생성했을 가능성이 큰 것으로 추정된다(Ro et al., 2001). 또한 해양기원의 Na⁺은 Cl⁻, Mg²⁺과 각각 0.82, 0.58의 상관성을 보였고, 이들 성분들은 대체적으로 해염의 영향에 의해 유입된 것으로 판단된다.

또한 금속원소 성분들 간의 상관계수를 살펴보면, 토양기원의 특성을 나타내는 Al, Fe, Ca, K, Mg, Ti, Ba, Sr 성분들 상호 간의 상관계수가 0.57~0.93의 범위로 비교적 큰 상관성을 보였다. 또 nss-Ca²⁺과 이들 성분들과의 상관계수도 0.62~0.75의 양호한 상관성을 나타내어 이들 성분들이 모두 토양에서 유래되고 있음을 유추할 수 있다. 그러나 이들 중 Mg은 토양과 해염 기원을 동시에 나타내기 때문에 그 기여도를 상호 비교해 볼 필요가 있다. 이를 위해 Mg과 대표적 토양기원 성분인 Al, Fe, Ca과의 상관관계를 비교해 본 결과, 상관계수는 각각 0.89, 0.87, 0.79로 높게 나타났다. 반면에 Mg과 해염 기원의 Na과의 상관계수는 0.62로 상대적으로 낮은 값을 보였다. 이러한 결과로 보아 Mg은 상대적으로 토

양입자에서 많이 유래되고 있고, 이에 비해 해양기원에 의한 유입은 더 낮은 것으로 추정된다. 반면에 S는 nss-SO_4^{2-} 과의 상관계수가 0.85로 가장 높고, 다음으로는 NH_4^+ , K^+ , Pb 간에 각각 0.84, 0.62, 0.59의 상관계수를 나타내었다. 이들 S, nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Pb 성분들은 모두 대표적인 인위적 기원의 성분들로, 이처럼 이들 성분들 간에 높은 상관성을 나타내는 것은 이들이 동일한 기원으로 대기 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다.

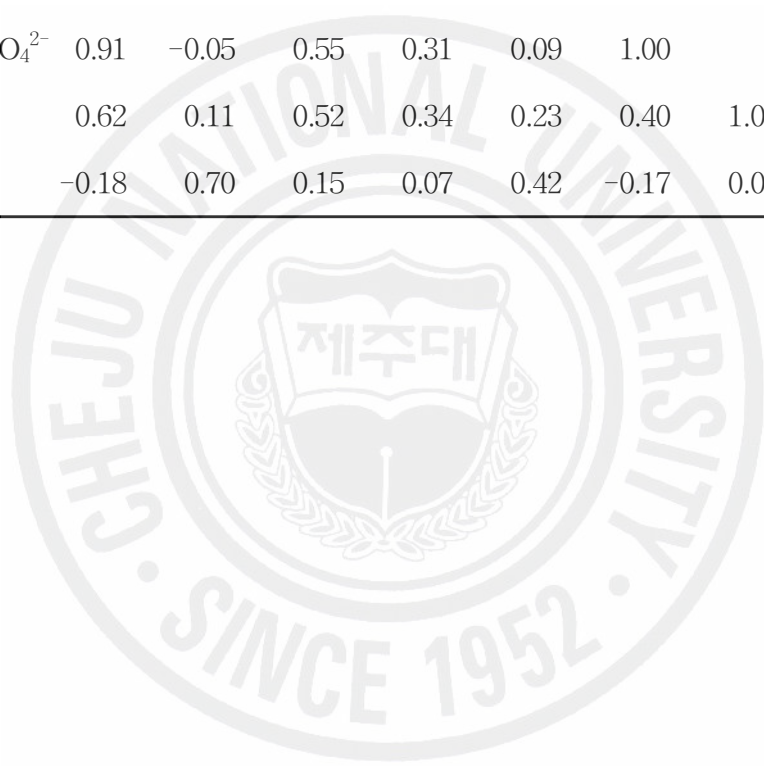
또한 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸 수용성 성분들 간의 상관성을 보면, NH_4^+ 과 nss-SO_4^{2-} 의 상관계수가 0.91로 가장 높은 상관성을 보였다. 그리고 NH_4^+ 과 NO_3^- 은 상관계수가 0.62, 또 NH_4^+ 과 K^+ 의 상관계수는 0.55로, TSP 에어로졸에서와 마찬가지로 이들 인위적 성분들 간의 상관성이 비교적 큰 것으로 조사되었다. 또 K^+ 에 대한 다른 인위적 기원 성분들의 상관성을 보면, nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 과의 상관계수가 0.55, 0.57, 0.52로, 비교적 높은 경향을 보여, 이들 성분들은 상호 상관성이 크고, 유사한 기원으로 유래되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다. 반면에 토양기원의 nss-Ca^{2+} 은 Mg^{2+} 과의 상관계수가 0.65로 비교적 큰 값을 나타내어 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸에서 Mg^{2+} 은 부분적으로 토양에서 유래되었을 가능성이 있는 것으로 추정된다. 또한 해양 기원의 Na^+ 은 Cl^- 와의 상관계수가 0.70로 가장 높은 값을 나타내었고, 이들 두 성분은 해양으로부터 유입되고 있음을 알 수 있었다.

Table 12. Cross correlation of TSP aerosol components.

Species	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Co	Mo	Cd		
NH ₄ ⁺	1.00																													
Na ⁺	-0.08	1.00																												
K ⁺	0.65	0.20	1.00																											
nss-Ca ₂ ⁺	0.27	0.29	0.62	1.00																										
Mg ⁺	0.22	0.58	0.33	0.29	1.00																									
nss-SO ₄ ²⁻	0.94	-0.01	0.67	0.30	0.25	1.00																								
NO ₃ ⁻	0.25	0.52	0.55	0.61	0.50	0.19	1.00																							
Cl ⁻	-0.17	0.82	0.06	0.31	0.49	-0.22	0.46	1.00																						
Al	0.33	0.23	0.42	0.68	0.49	0.33	0.56	0.27	1.00																					
Fe	0.32	0.23	0.49	0.68	0.49	0.31	0.56	0.24	0.93	1.00																				
Ca	0.45	0.26	0.67	0.75	0.50	0.43	0.63	0.24	0.80	0.80	1.00																			
Na	-0.01	0.82	0.28	0.37	0.62	0.05	0.54	0.72	0.38	0.37	0.40	1.00																		
K	0.54	0.25	0.68	0.67	0.50	0.51	0.62	0.22	0.87	0.87	0.87	0.41	1.00																	
Mg	0.22	0.48	0.39	0.62	0.61	0.23	0.65	0.46	0.89	0.87	0.79	0.62	0.84	1.00																
S	0.84	0.08	0.62	0.35	0.50	0.85	0.34	-0.07	0.57	0.56	0.62	0.26	0.75	0.53	1.00															
Ti	0.20	0.36	0.44	0.62	0.44	0.22	0.47	0.37	0.64	0.70	0.57	0.43	0.57	0.57	0.36	1.00														
Mn	0.37	0.24	0.62	0.71	0.45	0.40	0.53	0.19	0.69	0.70	0.74	0.34	0.72	0.62	0.55	0.66	1.00													
Ba	0.39	0.21	0.59	0.65	0.45	0.42	0.57	0.18	0.85	0.83	0.77	-0.37	0.87	0.74	0.60	0.57	0.68	1.00												
Sr	0.39	0.34	0.62	0.72	0.57	0.40	0.65	0.32	0.86	0.85	0.84	0.52	0.91	0.84	0.65	0.66	0.74	0.88	1.00											
Zn	0.46	0.16	0.65	0.46	0.32	0.52	0.42	-0.02	0.39	0.43	0.51	0.23	0.54	0.34	0.54	0.42	0.59	0.51	0.56	1.00										
V	0.28	0.22	0.35	0.58	0.43	0.30	0.47	0.20	0.87	0.89	0.67	0.31	0.76	0.83	0.50	0.58	0.57	0.67	0.72	0.35	1.00									
Pb	0.50	-0.07	0.40	0.03	0.32	0.47	0.12	-0.13	0.17	0.16	0.38	0.05	0.39	0.15	0.59	0.06	0.33	0.30	0.33	0.39	0.03	1.00								
Cr	0.22	0.03	0.28	0.33	0.22	0.19	0.29	0.09	0.42	0.47	0.39	0.17	0.42	0.36	0.34	0.32	0.35	0.41	0.44	0.32	0.40	0.22	1.00							
Cu	0.48	0.05	0.42	0.30	0.24	0.46	0.25	0.00	0.38	0.38	0.40	0.11	0.49	0.31	0.58	0.27	0.39	0.38	0.41	0.40	0.31	0.40	0.27	1.00						
Ni	0.06	0.02	0.04	-0.01	0.02	0.08	-0.02	-0.03	0.03	0.14	0.00	-0.03	0.05	-0.01	0.10	0.02	0.03	0.00	0.01	0.05	0.10	0.05	0.12	0.21	1.00					
Co	0.19	0.28	0.39	0.69	0.48	0.18	0.61	0.32	0.88	0.88	0.71	0.40	0.76	0.86	0.40	0.62	0.61	0.71	0.78	0.36	0.87	-0.01	0.39	0.28	-0.02	1.00				
Mo	0.32	-0.01	0.40	0.12	0.08	0.36	0.12	-0.12	0.20	0.23	0.24	0.04	0.39	0.12	0.38	0.14	0.25	0.44	0.32	0.35	0.22	0.32	0.15	0.24	0.05	0.04	1.00			
Cd	0.55	0.13	0.64	0.40	0.38	0.54	0.46	0.00	0.49	0.51	0.62	0.21	0.67	0.43	0.64	0.37	0.57	0.62	0.63	0.61	0.41	0.50	0.32	0.41	0.09	0.44	0.43	1.00		

Table 13. Cross correlation of PM_{2.5} aerosol components.

Species	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
NH ₄ ⁺	1.00							
Na ⁺	-0.07	1.00						
K ⁺	0.57	0.24	1.00					
nss-Ca ²⁺	0.32	-0.04	0.35	1.00				
Mg ²⁺	0.04	0.35	0.15	0.65	1.00			
nss-SO ₄ ²⁻	0.91	-0.05	0.55	0.31	0.09	1.00		
NO ₃ ⁻	0.62	0.11	0.52	0.34	0.23	0.40	1.00	
Cl ⁻	-0.18	0.70	0.15	0.07	0.42	-0.17	0.09	1.00



2) 해양 및 토양의 영향

(1) 해양의 영향

대기 에어로졸들의 구성 성분은 발생기원에 따라 차이가 있지만 해염, 토양 및 오염기원 입자들로 나눌 수 있다. 그리고 이러한 입자들이 어떤 기원 입자에 속하는지를 판단하는 방법은 각 기원의 농축인자(enrichment factor, EF)를 계산하여 각 기원에 대해 상대적인 농축 정도를 갖고 판단하는 것이다. 또한 각 기원의 지시성분과의 상관 계수를 살펴봄으로써 가능하다. 에어로졸 입자에는 일반적으로 해염성분이 상당량 함유되어 있으며, 제주지역 에어로졸의 경우 그 영향이 클 것으로 예상된다. 이를 보다 정량적으로 확인하기 위하여 Na^+ 을 지표성분으로 하여 주요 수용성 성분들에 대하여 해양농축계수를 다음의 식에 의해 계산하였다(김원형, 2003).

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

식에서 $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ 는 해수 중 Na^+ 와 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 의 농도비이고, $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}}$ 는 에어로졸 중의 Na^+ 와 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 의 농도비이다. 이렇게 계산된 농축인자는 그 값이 1에 가까울수록 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 성분들이 해염으로부터 유입되고, 1보다 클수록 이들 성분들이 해염보다는 다음 요인에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다. 그러나 EP 값이 지표성분에 따라 다소 차이를 보이기 때문에 대체적으로 EF 값이 3~5 이하의 원소들은 지표성분과 같은 기원을 갖고 그 이상의 값을 나타내면 다른 기원에 의해 유래된 원소라고 해석하고 있다(최만식 등, 1989). 이 식에서 계산된 해양농축계수를 Table 14, 15에 수록하였다. 본 연구의 경우 Cl^- , Mg^{2+} 의 농축계수는 TSP 에어로졸에서 각각 0.3~0.4, 1.0~1.8의 범위를 보였고, $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸에서 각각 0.1~0.4, 1.4~4.7로 작은 값을 나타내었고, 이 성분들은 주로 해염입자로부터 유래되고 있는 것으로 판단된다. 반면에, SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ 의 EF 값은 그 범위가 각각 TSP 에어로졸에서 22.6~24.5, 3.4~7.8, 4.4~8.4로 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸에서 43.3~268.6, 4.7~31.8, 11.0~21.3로 비교적 큰 값을 나타내었다. 이 성분들 중에서도 SO_4^{2-} 는 TSP와 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 EF 값이 가장 높게 조사되었고, SO_4^{2-} 성분은 해염에

서 유래되기보다는 다른 요인 즉 인위적 배출원에 의한 영향이 큰 것으로 판단된다.

Table 14. Seasonal comparison of seawater enrichment factors for water-soluble components in TSP aerosols.

X	Crust ratio	$(C_x/C_{Na^+})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{Na^+})_{\text{Seawater}}$				
		Annual	Spring	Summer	Fall	Winter
K ⁺	0.04	5.7	5.4	4.4	5.4	8.4
Mg ²⁺	0.12	1.4	1.3	1.0	1.8	1.6
Cl ⁻	1.80	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4
Ca ²⁺	0.04	5.1	7.8	3.4	4.4	5.6
SO ₄ ²⁻	0.25	23.6	23.4	24.4	22.6	24.5

Table 15. Seasonal comparison of seawater enrichment factors for water-soluble components in PM_{2.5} aerosols.

X	Crust ratio	$(C_x/C_{Na^+})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{Na^+})_{\text{Seawater}}$				
		Annual	Spring	Summer	Fall	Winter
K ⁺	0.04	16.7	13.5	19.1	11.0	21.3
Mg ²⁺	0.12	2.2	1.4	1.9	4.7	2.0
Cl ⁻	1.80	0.3	0.2	0.1	0.4	0.4
Ca ²⁺	0.04	18.6	12.4	4.7	31.8	26.9
SO ₄ ²⁻	0.25	107.3	68.3	268.6	43.3	106.1

(2) 토양의 영향

대기 에어로졸은 주로 토양, 해염, 검댕, 비산재 등이 주성분이며, 이외에 각종 성분들이 흡착 또는 반응된 상태로 대기 중에 부유된다. 이 중 토양의 영향은 토양의 주요 성분인 Al, Ca, Fe을 기준으로 토양농축인자를 구하여 확인할 수 있다. 본 연구에서는 Al을 토양의 지표성분으로 이용하여 다음의 식으로부터 토양 농축인자를 구하였다(김원형 등, 2003).

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

식 (1)에서 $(C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$ 는 Taylor와 McLennan (1985)가 분석한 지각 성분의 조성을 기준으로 계산하였다. 이렇게 계산된 농축인자는 그 값이 1에 가까울수록 토양으로부터 유입이 큼을 의미하고 1보다 클수록 토양보다는 다른 요인에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다.

연구기간 중 각 금속 성분들의 전체 평균농도 및 계절별 평균농도로부터 구한 농축인자를 비교한 결과를 Table 16 에 나타내었다. 토양 발생기원의 Fe의 EF 값의 범위가 1.3~3.7로 나타내어 대체적으로 토양에서 유입되고 있음을 알 수 있다. Ca인 경우 1.5~2.6의 범위를 나타내었고, K와 Cd는 각각 2.1~2.6, 1.9~7.0의 범위를 나타내 이들 성분들은 모두 토양으로부터 유입가능성이 높게 나타남을 알 수 있었다. 반면, Na, Mn, Co, Ni, Zn, Pb, Cu, V등은 높은 EF 값을 보이고 있어 토양보다는 다른 요인에 의해 유입되고 있을 가능성이 큰 것으로 추정된다.

Table 16. Seasonal comparison of soil enrichment factors for metal elements.

X	Crust ratio	$(C_x/C_{Al})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$				
		Annual	Spring	Summer	Fall	Winter
Fe	0.4353	1.9	1.6	1.3	1.6	3.7
Ca	0.3731	1.9	1.6	1.5	2.3	2.6
Na	0.3595	15.9	8.0	24.1	16.8	15.5
K	0.3483	2.5	2.1	2.4	2.6	3.0
Mg	0.1654	5.2	3.3	6.7	5.9	5.3
Ti	0.0093	8.8	9.0	4.3	7.5	16.4
Mn	0.0075	6.2	5.8	2.7	6.7	10.6
Zn	0.0009	208.3	176.7	133.9	246.2	302.9
V	0.0007	38.1	56.8	32.1	22.1	39.6
Pb	0.0002	588.7	239.0	482.0	821.4	940.0
Cu	0.0003	6.0	4.7	6.7	5.9	7.3
Ni	0.0002	129.9	102.9	255.8	50.6	112.1
Co	0.0001	31.2	32.0	145.0	28.0	39.7
Cd	0.0012	3.7	1.9	7.0	2.8	3.2

3) 에어로졸 성분의 발생기원

고산지역 대기 에어로졸 성분의 발생기원 및 특성을 확인하기 위하여 통계 프로그램(SPSS)을 이용하여 요인분석(factor analysis)을 실시하였다. 요인분석은 변수들 간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대기분진 구성 물질의 기원을 분별하고 유추하는데 매우 유용하게 사용된다(Oravisjärvi et al., 2003; 강창희 등, 2003). 요인분석은 일련의 관측된 변수에 근거하여 직접 관찰할 수 없는 요인을 확인하기 위한 것이다. 또한 요인 분석은 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하는 것이 그 목적이며 구체적으로 다음과 같은 목적으로 이용된다. 첫째, 변수들의 축소로써 여러 개의 관련 있는 변수들이 하나의 요인으로 묶여지므로 많은 변수들이 적은 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 묶여져 요인을 이루고 이들 요인들은 상호 독립적인 특성을 가지게 되므로 변수들의 특성이 밝혀진다. 넷째, 측정도구의 타당성 판정으로써, 하나의 특성을 측정하기 위해 관측된 변수들은 하나의 요인으로 묶여진다. 따라서 이 같은 특성을 이용하여 묶여지지 않는 변수들은 다른 특성을 가진다고 판단된다(김나경 등, 2003, 2004). 대개 여러 변수들 간의 상관 matrix에서 인자 적재치가 클수록 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론 할 수 있다.

본 연구에서는 에어로졸 분석결과에 대해 TSP와 PM_{2.5}로 분류하여 그 각각에 대한 요인분석을 실시하였다. 이 때 최적인자의 수는 고유값(eigenvalue) 1 이상으로 각각에 대해 3개의 인자를 추출하였다. Varimax 회전법을 이용하여 산출한 요인분석 결과를 Table 17, 18 에 수록하였다. 고산 대기에어로졸에 대한 요인 분석 결과 전체 인자 중 TSP 에어로졸은 68.2%, PM_{2.5} 에어로졸은 80.4% 설명력을 보였다. 먼저 TPS 에어로졸에서의 첫 번째 인자로는 33.2%의 설명력을 보였고, nss-Ca²⁺, Al, Fe, Ca, K, Mg, Ti, Mn, Ba, Sr, V, Co 성분이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 대부분 토양입자의 구성 성분들로 고산지역 대기 에어로졸이 토양 성분들의 유입에 의해 크게 영향을 받고 있음을 의미한다. 두 번째 인자로는 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, K⁺, S, Zn, Pb, Mo, Cd 성분이 높은 적재값

을 나타내었고, 21.5%의 설명력을 보였다. 이들 성분들은 대부분 자동차, 난방연료, 산업체 등의 발생기원을 나타내는 성분들로 이는 인위적 오염의 영향이 비교적 크게 작용하고 있음을 의미한다. 세 번째 인자로는 대표적인 해염성분인 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , Na 성분이 13.6%의 설명력을 보였다.

$\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸에서의 첫 번째 인자로는 NH_4^+ , K^+ , nss-SO_4^{2-} , 그리고 NO_3^- 이 높은 적재값을 나타내며 35.6%의 설명력을 보였다. 이들 성분들은 대체적으로 자동차, 난방연료, 석탄 등의 연소에 기인하는 것으로 알려져 있고, 인위적 오염원과 밀접한 관계가 있는 것으로 해석된다. 두 번째 인자로는 Na^+ , Cl^- 성분이 높은 적재값을 나타내었고, 24.0%의 설명력을 보였다. 세 번째 인자로는 nss-Ca^{2+} , Mg^{2+} 성분이 20.7%의 적재값을 나타내었다.

이와 같이 고산의 TPS와 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸의 특징을 비교해 보면, TPS 에어로졸의 경우, 토양의 영향을 가장 크고, 다음으로 인위적 오염원, 해양 영향을 받고 있는 것으로 조사되었다. 반면에 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸에서는 인위적 요인이 가장 크고, 다음으로 해염의 영향, 그리고 토양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.

Table 17. Results of varimax factor analysis for TSP aerosol components.

Species	fator 1	factor 2	factor 3
NH ₄ ⁺	0.15	0.86	-0.06
Na ⁺	0.13	-0.06	0.93
K ⁺	0.36	0.71	0.21
nss-Ca ²⁺	0.74	0.19	0.22
Mg ²⁺	0.33	0.27	0.66
nss-SO ₄ ²⁻	0.14	0.87	-0.04
NO ₃ ⁻	0.53	0.21	0.53
Cl ⁻	0.20	-0.25	0.84
Al	0.93	0.20	0.13
Fe	0.94	0.21	0.12
Ca	0.75	0.43	0.23
Na	0.27	0.03	0.87
K	0.78	0.51	0.20
Mg	0.83	0.12	0.41
S	0.37	0.83	0.09
Ti	0.66	0.14	0.31
Mn	0.66	0.42	0.21
Ba	0.78	0.40	0.15
Sr	0.79	0.40	0.32
Zn	0.33	0.62	0.15
V	0.88	0.12	0.06
Cr	-0.03	0.74	0.06
Pb	0.47	0.21	-0.02
Cu	0.26	0.56	0.03
Ni	0.03	0.12	-0.06
Co	0.92	0.03	0.18
Mo	0.12	0.52	-0.05
Cd	0.39	0.68	0.13
Eigenvalue	9.3	6.0	3.8
Variance(%)	33.2	21.5	13.6
Cummulative(%)	33.2	54.6	68.2

Table 18. Results of varimax factor analysis for PM_{2.5} aerosol components.

Species	factor 1	factor 2	factor 3
NH ₄ ⁺	0.94	-0.18	0.06
Na ⁺	0.07	0.92	0.01
K ⁺	0.78	0.26	0.10
nss-Ca ²⁺	0.29	-0.10	0.89
Mg ²⁺	0.03	0.35	0.87
nss-SO ₄ ²⁻	0.87	-0.17	0.07
NO ₃ ⁻	0.70	0.13	0.22
Cl ⁻	-0.07	0.89	0.18
Eigenvalue	2.9	1.9	1.7
Variance(%)	35.6	24.0	20.7
Cummulative(%)	35.6	59.7	80.4

6. 역궤적 분석에 의한 대기 이동 경로 조사

역궤적 분석(backward trajectory analysis)을 실시하여 연구 기간에 채취한 대기에어로졸 성분의 유입경로를 추적하였다. 제주도는 인구밀도가 낮고 자체 오염원이 거의 없는 청정지역이다. 그러나 제주도 대기질은 외부에서 유입된 미세 입자나 여러 오염물질의 영향을 받고 있는 것으로 나타나고 있다. 따라서 측정 기간 동안에 기단의 이동 경로를 추적하면 이러한 오염물질의 장거리 이동 경로를 파악할 수 있다. 이를 위해 고산 지역의 TSP 에어로졸 분석 결과를 기초로 토양 지표 성분인 $nss-Ca^{2+}$ 과 인위적 기원의 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , Pb 성분을 대상으로 역궤적 분석을 통하여 이들 성분들의 유입 경로를 추적하였다. 이들 성분들의 분석 데이터 중 농도가 높은 상위 25%와 농도가 낮은 하위 25% 시료의 채취일을 기준으로 이 시기의 기단(air mass) 이동궤적을 추적하여 이들 성분들의 유입 경로를 추적하였다.

역궤적 분석은 미국 해양대기국(NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다. 또한 역궤적 분석에 사용한 풍향, 풍속 자료는 NOAA의 북반구 FNL (FiNaL run at NCEP) 자료를 이용하였다. FNL 자료의 수평격자는 위도와 경도 각각 190.5 km이며, 연직 구조는 지표부터 20 hPa까지 14층으로 구성되어 있다. 또 중국에서 발생한 대기오염물질의 경우 대량 4일 이내에 한반도에 도달한다는 점을 감안하여 역궤적 분석의 모사시간은 5일(120시간)로 설정하였다. 측정 지점의 좌표는 고산 (33.28 °N, 127.17 °E)을 기점으로 설정하였다(국립환경과학원, 2006).

본 연구 기간에 측정된 TSP 대기에어로졸 시료의 수는 총 255개이다. 이 중 $nss-Ca^{2+}$, $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , Pb 네 성분 각각의 농도가 높은 64개(상위 25%)와 반대로 농도가 낮은 64개(하위 25%)를 선정하였다. 그리고 이 시료의 채취일을 기준으로 역궤적 분석을 실시하였고, 그 결과를 Figure 18~21에 나타내었다. 결과에서 보듯이 토양기원의 $nss-Ca^{2+}$ 과 인위적 기원의 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , Pb 성분의 농도는 전체적으로 기단이 대륙으로부터 고산 지역으로 이동할 때 더 높은 농도를 나타낸 반면, 북태평양으로부터 고산 지역으로 이동할 때 상대적으로 낮

은 농도를 나타내고 있음을 알 수 있다.

또한 제주도를 중심으로 주변지역을 임의로 I(중국대륙), II(한반도 및 시베리아), III(일본 및 북태평양)의 세 구역으로 나누고, 역계적 분석 결과를 이용하여 제주도로 이동한 기단의 이동경로를 조사하였다. 먼저 토양기원인 $nss-Ca^{2+}$ 농도가 상위 25%일 때와 하위 25%일 때 기단의 이동경로를 비교해 보면, 상위 25%일 때는 약 84.3%가 중국대륙에서 발원한 공기가 제주도 고산지역으로 유입되었다. 반면에 하위 25%일 때에는 42% 정도가 중국대륙에서, 39% 정도는 일본 지역과 북태평양에서 발원한 공기가 고산 지역으로 유입되었다. 또한 인위적 기원의 $nss-SO_4^{2-}$ 경우를 보면, 25% 고농도 시 약 81% 정도가 중국대륙에서 발원된 공기가 고산 지역으로 이동하였고, 14% 정도가 한반도 및 시베리아 지역에서 발원하여 고산 지역으로 이동하였다. 반면에 25% 저농도 시에는 50% 정도가 중국대륙에서 발원된 공기가 제주지역으로 이동하였고, 30% 정도는 일본 및 북태평양, 나머지 20% 정도는 한반도와 시베리아 지역에서 발원되어 고산지역으로 유입된 것으로 나타났다. NO_3^- 역시 고농도 시에는 85.9% 정도가 중국대륙으로부터 기단이 유입되었다. 그러나 저농도 시에는 48% 정도가 중국 대륙, 31% 정도가 일본 및 북태평양, 20% 정도가 한반도 및 시베리아 지역에서 발원된 공기가 고산지역에 유입되었던 것으로 조사되었다. 마찬가지로 Pb의 농도를 기준으로 고농도와 저농도 시의 기단의 이동 경로를 보면, 다른 성분들과는 다소 차이가 있지만 대체적으로 고농도 시에는 77% 정도가 중국대륙으로부터, 9% 정도가 일본 및 북태평양, 14% 정도가 한반도와 시베리아 지역으로부터 이동하였다. 그러나 저농도 시에는 53% 정도가 중국대륙으로부터 이동하였고, 36% 정도는 일본 및 북태평양, 11% 정도는 한반도 및 시베리아 지역에서 기단이 고산 지역으로 유입되었음을 확인할 수 있었다.

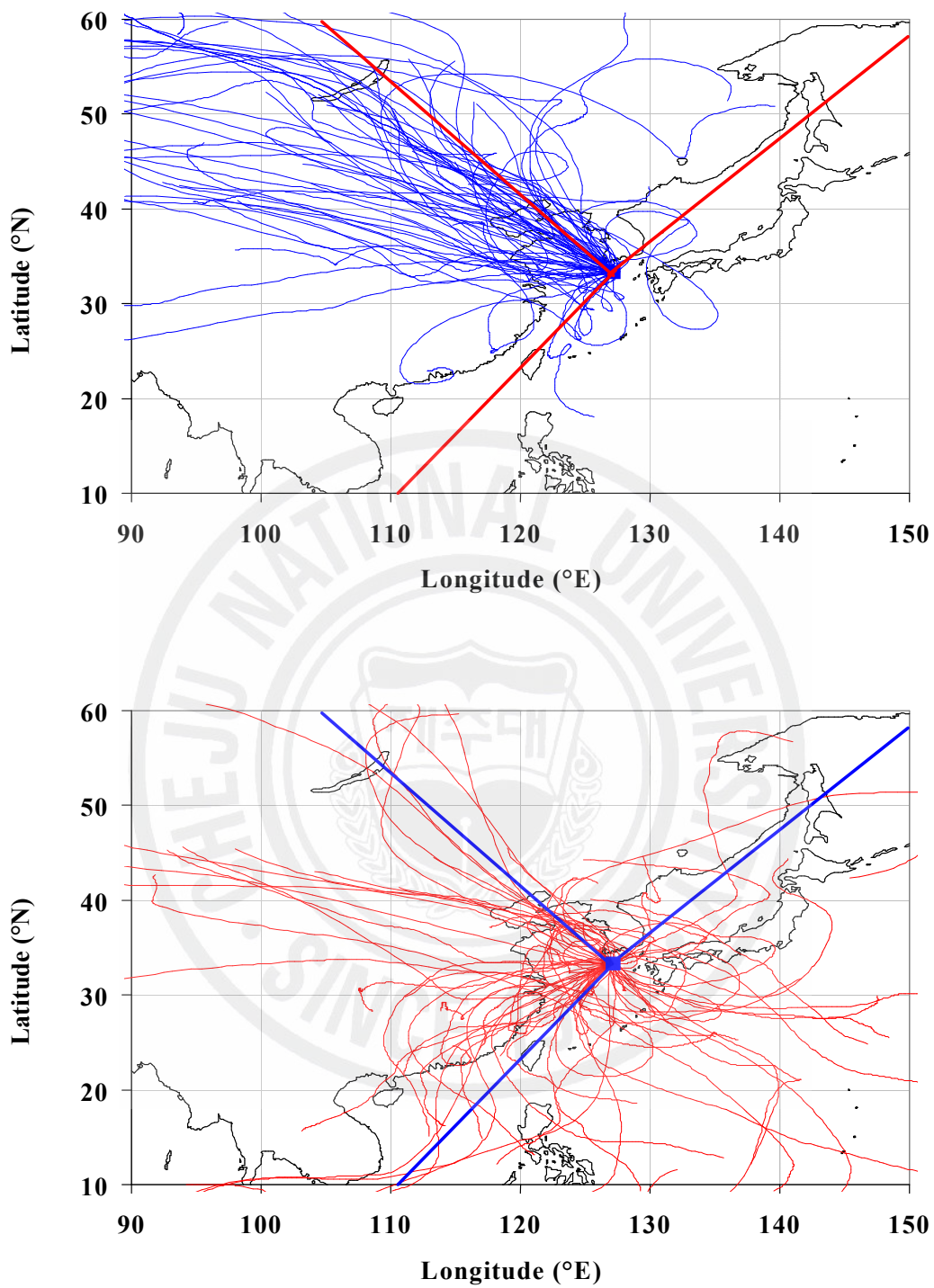


Figure 18. Backward trajectories corresponding to high (upper) and low (lower) 25% of calcium concentrations.

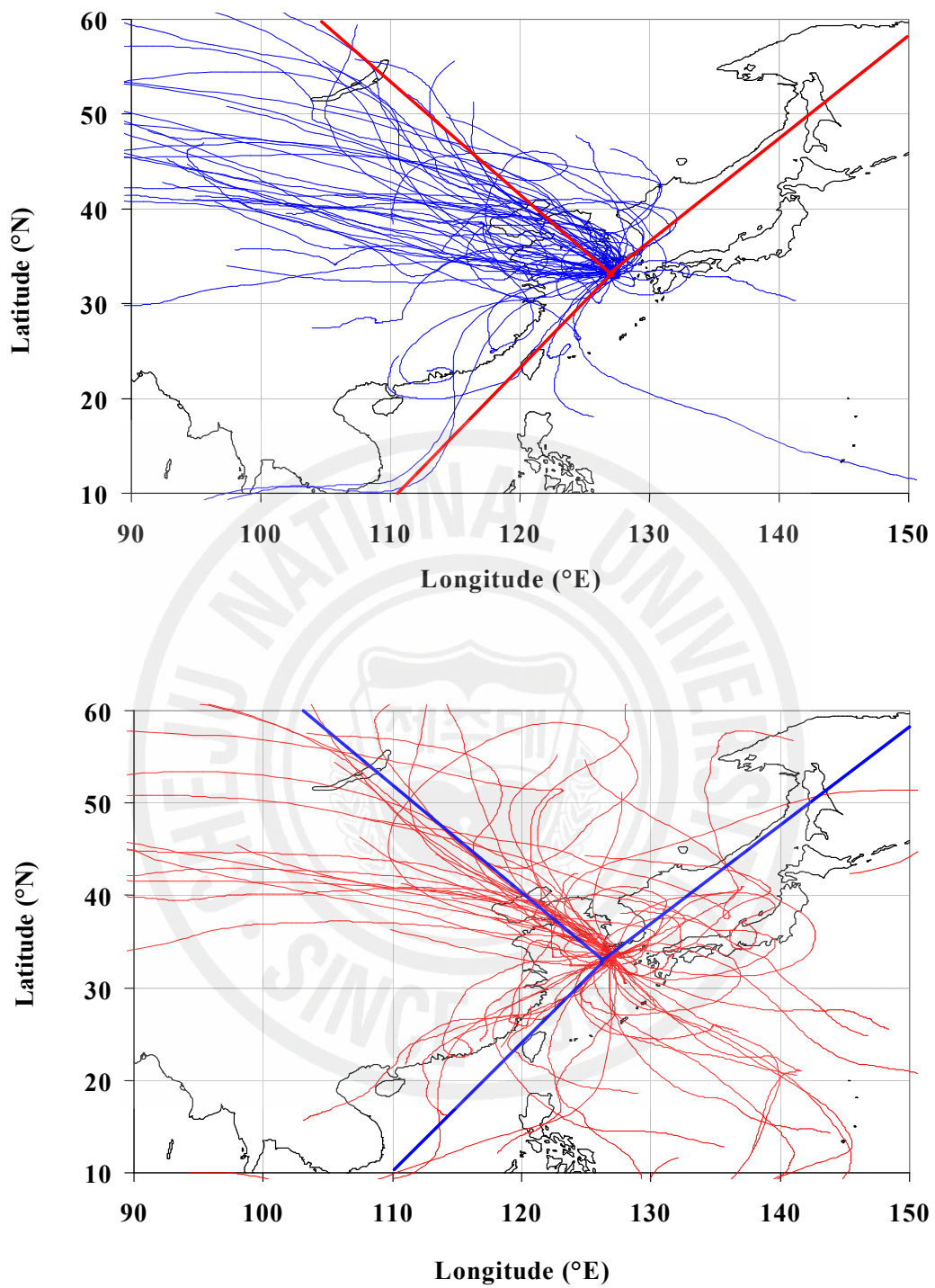


Figure 19. Backward trajectories corresponding to high (upper) and low (lower) 25% of sulfate concentrations.

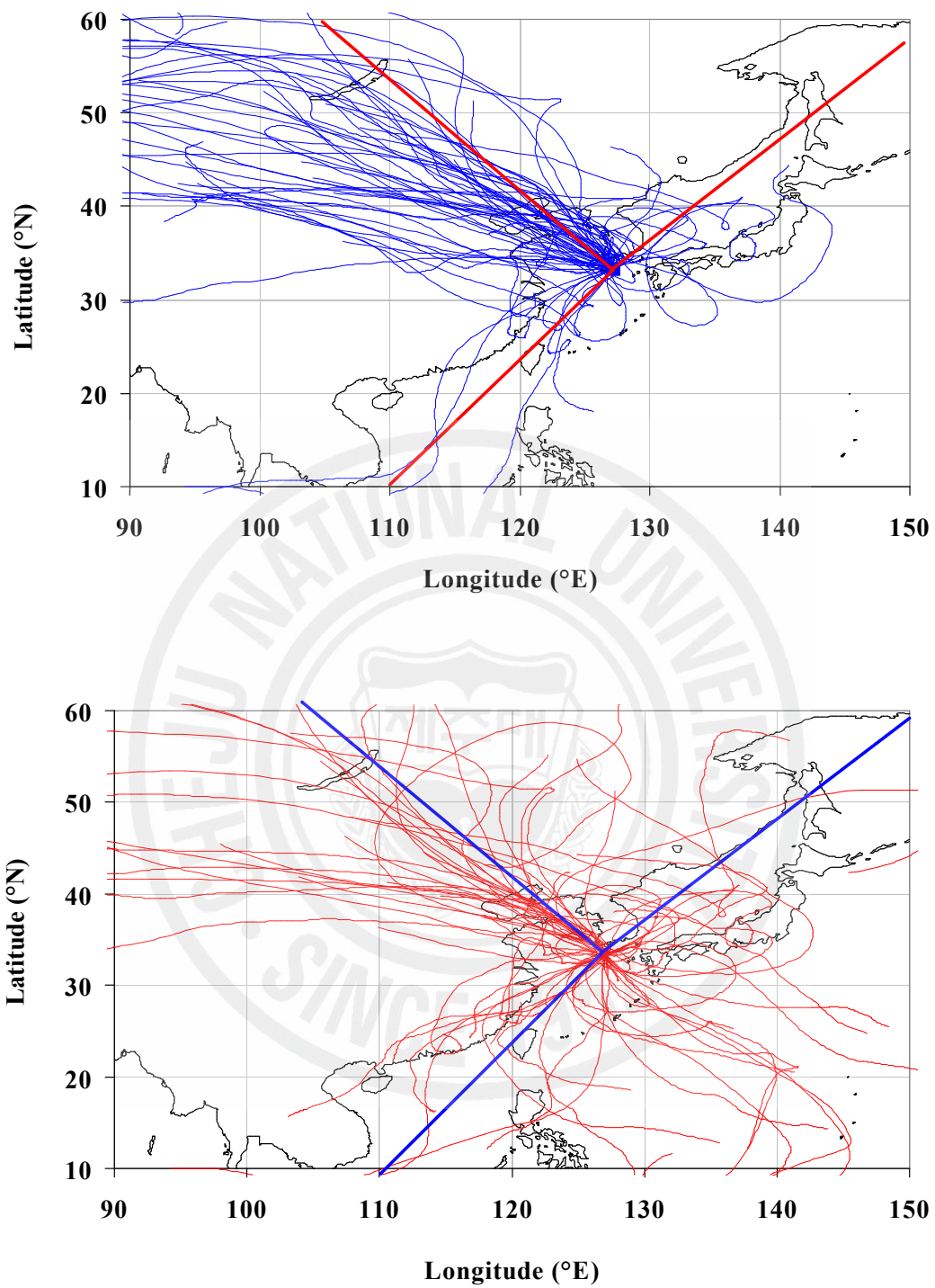


Figure 20. Backward trajectories corresponding to high (upper) and low (lower) 25% of nitrate concentrations.

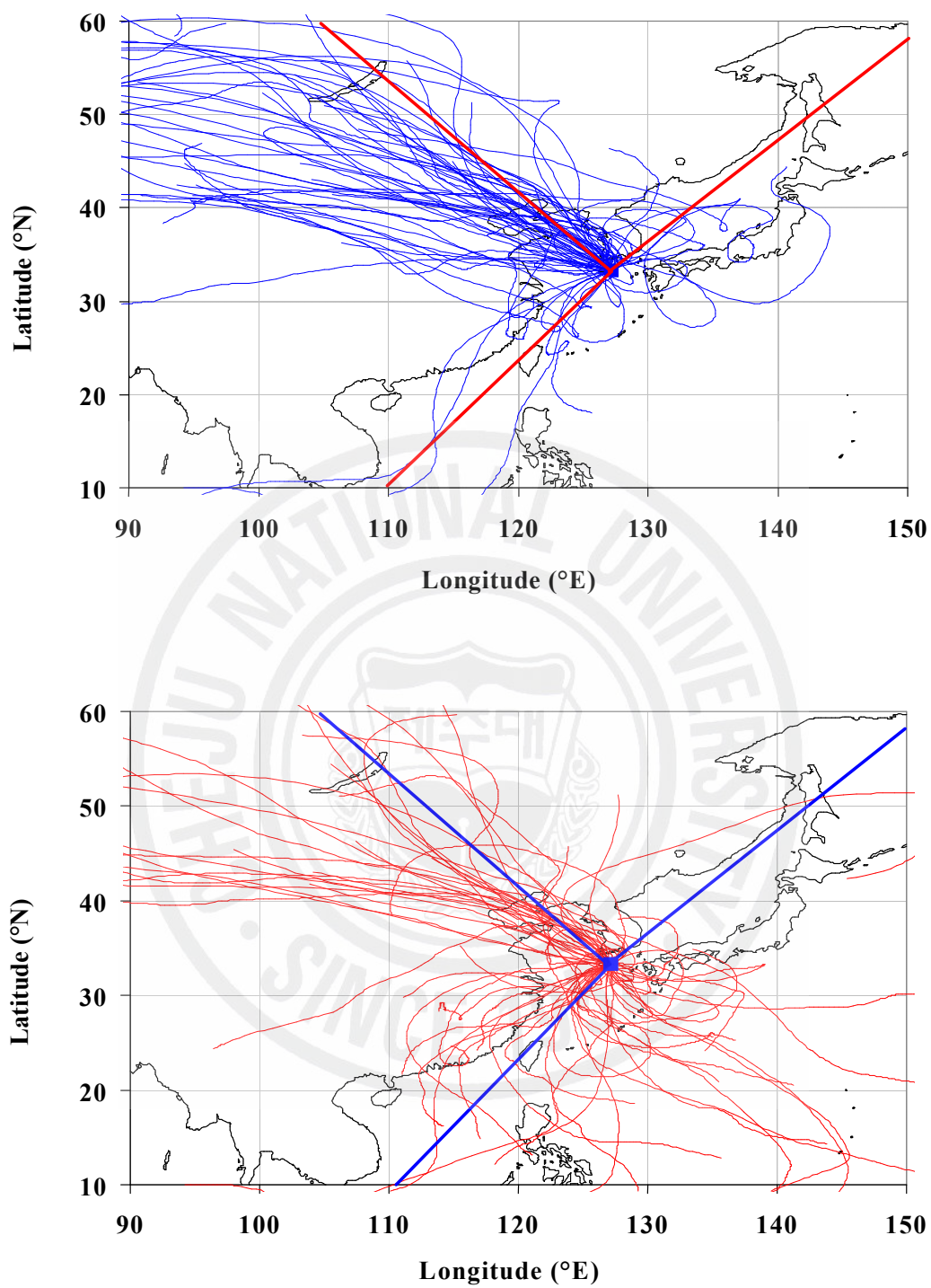


Figure 21. Backward trajectories corresponding to high (upper) and low (lower) 25% of lead concentrations.

IV. 결 론

제주도 고산 측정소에 TSP, PM_{2.5} air sampler를 설치하여, 2005년 1월부터 2006년 12월까지 총 255개의 TSP 에어로졸과 2005년 1월부터 2006년 7월까지 총 120개의 PM_{2.5} 에어로졸 시료를 채취, 분석하였다. 분석 결과로부터 대기 에어로졸의 조성 및 발생 기원을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고산 지역 대기 에어로졸의 수용성 성분의 농도는 TSP가 $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > Na^+ > NO_3^- > Cl^- > K^+ > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+}$, PM_{2.5}가 $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > Cl^- > K^+ > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 의 순으로 높은 농도를 나타내었다.
2. TSP 에어로졸의 금속 및 황 원소 성분의 농도는 $S > Na > Al > Fe > K > Ca > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ba > Cu > Ni > Sr > Cr > Co > Cd > Mo$ 의 순으로 높은 농도를 나타내었다.
3. 에어로졸 성분들의 입경별 분포를 조사해 본 결과, $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ 의 PM_{2.5}/TSP 농도비는 각각 0.6, 0.5, 0.8로 이들 성분들은 대체적으로 조대입자보다는 미세입자에 분포하고 있는 것으로 나타났다. 반면에 토양기원의 $nss-Ca^{2+}$ 은 PM_{2.5}/TSP 농도비가 0.4로, 조대입자에 분포하는 경향을 보였다. 또 해양기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 성분들의 농도비는 각각 0.2, 0.1, 0.2로 대부분 조대입자에 분포하고 있는 것으로 확인되었다.
4. 대기 에어로졸 성분의 농도를 계절별로 비교해 본 결과, $nss-SO_4^{2-}$ 은 봄과 여름철에, NO_3^- 은 봄과 겨울철에 농도가 상승하였으나, NH_4^+ 은 계절별로 큰 농도 차이를 보이지 않았다. $nss-Ca^{2+}$ 의 농도는 봄철에 훨씬 높은 농도를 나타내었고, 여름철에 비해 TSP는 4.9배, PM_{2.5}는 1.8배 정도 상승하였다. 또한 원소 성분들은 인위 기원의 S, Zn, V이 봄철에 가장 높고 Pb은 겨울철에 가장 높은 농도를 보였다. 특히 토양기원의 Al, Ca, Fe은 다른 계절에 비해 봄철에 1.2~3.2배 정도 더 큰 농도를 나타내었다.

5. TSP 에어로졸 성분들 간의 상관성은 NH_4^+ 과 nss-SO_4^{2-} , K^+ , 또 nss-Ca^{2+} 과 NO_3^- 간에 높은 것으로 나타났고, 토양기원의 특성을 나타내는 nss-Ca^{2+} , Al, Fe, Ca, K, Mg, Ti, Ba, Sr 성분들 상호 간에 상관계수가 0.57~0.93 범위로 큰 상관성을 보였다. 또 S는 nss-SO_4^{2-} 과의 상관계수가 0.85로 가장 높고, 다음으로 NH_4^+ , K^+ , Pb 등의 인위적 기원 성분들과 큰 상관성을 나타내었다. 또한 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸 성분들 간에는 NH_4^+ 과 nss-SO_4^{2-} 의 상관계수가 0.91로 가장 높고, 이외에 NH_4^+ 과 NO_3^- , K^+ , 그리고 K^+ 과 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 이 비교적 큰 상관성을 나타내었다. 또 nss-Ca^{2+} 은 Mg^{2+} 과 비교적 큰 상관성을 나타내었다.
6. 해염농축인자를 조사해 본 결과, Cl^- , Mg^{2+} 은 주로 해염입자로부터 유래되나 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ 은 다른 배출원의 영향을 받고 있었다. 또한 토양농축인자를 조사해 본 결과, Fe, Ca, K, Cd 등은 토양으로부터 유입되나 Na, Mn, Co, Ni, Zn, Pb, Cu, V 등은 다른 요인에 의해 대기 에어로졸에 유입되는 것으로 조사되었다.
7. 요인분석에 의해 고산 지역 대기 에어로졸의 발생기원을 조사해 본 결과, TPS 에어로졸의 경우, 토양의 영향을 가장 크고, 다음으로 인위적 오염원, 해양 영향을 받고 있는 것으로 조사되었다. 반면에 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸에서는 인위적 요인이 가장 크고, 다음으로 해염의 영향, 그리고 토양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.
8. 역궤적 분석을 실시하여 기단의 이동 경로에 따른 토양기원의 nss-Ca^{2+} 과 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , Pb 성분의 농도 변화를 조사하였다. 결과, 이들 성분들은 대체적으로 기단이 중국대륙으로부터 고산 지역으로 이동할 때 더 높은 농도를 나타낸 반면, 북태평양으로부터 고산 지역으로 이동할 때 상대적으로 낮은 농도를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

V. 참 고 문 헌

- 1) 강병욱 (1998) 수용모델을 이용한 $PM_{2.5}$ 의 배출원 추정-청주지역을 중심으로, 건국대학교 박사학위 청구논문.
- 2) 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997 ~ 2001년 제주도 고산지역 $PM_{2.5}$ 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
- 3) 강창희, 고희정, Wlodek Zahorowski (2007) 제주도 고산지역의 라돈 및 TSP 에어로졸 농도 특성: 2001-2004년 측정, 한국대기환경학회지, 23(5), 612-624.
- 4) 김기현, 이강웅, 허철구, 강창희(1997) 제주도 연안해역을 중심으로 한 DMS 농도의 관측, 한국대기보전학회지, 13(2), 161-170
- 5) 김성천, 강달선, 차영희 (2000) 대기 부유분진의 입경별 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 26(2), 108-115.
- 6) 김영성 (2003) 대기 중 잔류성 유기오염물질과 중금속의 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 19(2), 113-132.
- 7) 김윤신, 전형진, 이철민, 장은숙, Weihai ZHUO, Takao lida (2004) 서울시와 동해시 대기 중 라돈농도의 시계열적 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회 2004 춘계학술대회 논문집, 479-480.
- 8) 김윤신, 이철민, 김현탁, 이홍석, 박태슬 (2000) 서울시 일부 대기 중 라돈농도의 분포에 관한 연고, 환경과 산업의학, 9(1), 49-53.
- 9) 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
- 10) 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003) 고산에서 측정한 $PM_{2.5}$ 이온 농도 특성: 1998 ~ 2002년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(3), 333-343.
- 11) 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2004) 고산에서 측정한 입자상 질산염 농도 특성; 1998~2002년 $PM_{2.5}$ 와 TSP 측정자료, 한국대기환경학회지, 20(1),119-128.
- 12) 국립환경연구원 (2005) 배경농도지역 장거리 이동 오염물질 집중 조사 v, 최

중보고서, 301pp

- 13) 국립환경연구원 (2004) 우리나라에 침적되는 황산화물의 20%는 중국으로부터 도래, 국립환경연구원 보도자료, 국립환경연구원 대기연구부.
- 14) 국립환경과학원 (2006) 장거리이동 입자상 물질의 화학적 특성과 거동에 관한 연구, 국립환경화학원 보고서.
- 15) 문광주, 한진석, 공부주, 정일록, Steven S. Cliff, Thomas A. Cahill, Kelvin D. Perry (2006) PMF 분석을 이용한 ACE-Asia 측정기간 중 제주 고산지역 입자상 물질의 입경별 발생원 추정, 한국대기환경학회지, 22(5), 590-603.
- 16) 박경윤, 이호근, 서명석, 장공미, 강창희, 허철구(1994) 제주도 고산 측정소에 서의 대기오염 배경농도 측정 및 분석,
- 17) 박민하, 김용표, 강창희 (2001) 황사/비황사의 입자 조성 변화: 1993~1996년 봄철고산 측정자료, 한국대기환경학회지, 17(6), 487-492.
- 18) 백남준, 이종훈, 김용표, 문길주 (1996) 1994년 6월 서울지역 시정장애의 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 12(4), 407-419.
- 19) 신찬성(2003) 제주 배경농도지역 대기 에어로졸 조성의 장기 변동 및 특성에 관한 연구, 제주대학교 박사학위 논문
- 20) 신훈중 이태정, 김동술 (1996) 대기부유분진 중 미량 금속원소의 입경별 농도분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 12(1), 67-77.
- 21) 송미정, 이미혜, 문광주, 한진석, 김경렬, 이강웅 (2006) ABC-EAREX2005 미세 에어러솔의 화학적 특성, 한국대기환경학회지, 22(5), 604-613.
- 22) 송정화(2005) 제주시 대기부유분진의 입경별 조성 특성, 제주대학교 석사학위 논문.
- 23) 선우영, 정장표, 김종호, 김영덕, 강창희 (2005) 배경농도지역 장거리 이동 오염물질 집중 조사 V, 국립환경연구원 보고서, 301pp.
- 24) 안승구, 김경남, 김무훈, 동종인, 명소영, 박대원, 원양수, 정종태, 조완근, 차준석 (2001) 최신환경화학, 동아출판사, 277.
- 25) 이보경, 김영훈, 하재윤, 이동수 (2005) 자동연속측정시스템개발 및 이 시스템을 이용한 서울 대기 중 PM_{2.5}의 화학적 조성과 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 21(4), 439-458

- 26) 이학성, 강충민, 강병욱, 김희강 (1999) 서울지역 여름철과 겨울철 산성 오염 물질의 농도 특성에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 15(2), 113-120.
- 27) 윤순창, 이강웅 (1998) 서울지역의 시정장애 요인에 관한 연구, 한국기상학회지, 26(2), 111-120.
- 28) 최만식, 박은주 (1999) 제주도 대기 분진 중 미량금속의 농도 특성, 한국대기환경학회지, 15(6), 772-738.
- 29) 최만식, 조성록, 이동수 (1989) 서해안 대기 분진의 화학 조성 및 기원에 대한 연구(I), 한국대기보전학회지, 5(2), 72-83.
- 30) 최민규, 여현규, 임종역, 조기철, 김희강 (2000) 강화에서의 PM_{2.5} 특성, 한국대기환경학회지, 16(6), 573-583.
- 31) Atmospheric Brown Clouds (ABC) Gosan Campaign: East Asian Regional Experiment 2007 (2007) <http://abc-gosan.snu.ac.kr>.
- 32) Bates, T.S., D.J. Coffman, D.S. Covert, and P.Q. Patricia (2002) Regional marine boundary layer aerosol size distributions in the Indian, Atlantic, and Pacific Oceans; A comparison of InDoEX measurements with ACE-1, ACE-2, and Aerosols 99, J. Geophys. Res., 107, INX 25-1-25-15.
- 33) 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), 6047-6053.
- 34) 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.
- 35) Chun Youngsin, Kyung-On Boo, Jiyoung 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
- 36) Conner W. D., R. L. Bennet, W. S. Wehlers, and W. E. Willson (1991) Particulate characteristics and visual effects of the atmosphere at Research Triangle Park, J. Air Waste Manage, Assoc., 41(2), 154-160
- 37) Hatakeyama, S., K. Murano, H. Mukai, F. Sakamaki, H. Bandow, I.

- Watanbe, M. Yamato, S. Tanaka, and H. Akimoto (1997) SO₂ and sulfate aerosols over the Seas between Japan and the Asian continent, *J. Aerosol Res. Jpn.*, 12, 91–95.
- 38) Hatakeyama, S., K. Mukai, F. Sakamaki, H. Murano, H. Bandow, and Y. Komazaki (2001) Transport of atmospheric pollutants from East Asia. *Water, Air and Soil Pollution*, 130, 373–378.
- 39) 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_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Hong-Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31–39.
- 40) 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.
- 41) Huebert, B.J., T. Bates, P.B. Russell, G. Shi, Y.J. Kim, K. Kawamura, G. Carmichael, and T. Nakajima (2003) An overview of ACE-Asia: Strategies for quantifying the relationships between Asian aerosols and their climatic impacts, *J. Geophys. Res.*, 108(D23), 8633, doi:10.1029/2003JD003550.
- 42) Husar, R.B., D.M. Tratt, B.A. Schichtel, S.R. Falke, F. Li, D. Jaffe, S. Gassó, T. Gill, N.S. Laulainen, F. Lu, M.C. Reheis, Y. Chun, D. Westphal, B.N. Holben, C. Gueymard, I. McKendry, N. Kuring, G.C. Feldman, C. McClain, R.J. Frouin, J. Merrill, D. DuBois, F. Vignola, T. Murayama, S. Nickovic, W.E. Wilson, K. Sassen, N. Sugimoto, W.C. Malm. (2001) Asian dust event of April 1998, *J. Geophys. Res.*, 106(D16), 18317–18330.
- 43) Kim, Jiyoung, Soon-Chang Yoon, Anne Jefferson, Wlodek Zahorowski, and 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.
- 44) Kang, Chang-Hee, Won-Hyung Kim, Chul-Goo Hu, Yong-Pyo Kim, Shang-Gyoo Shim, Min-Sun Hong, Ki-Hyun Kim (2003) Composition

- and Characteristics of Ionic Components of Aerosols Collected at Gosan Site in Jeju Island, Korea, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, J. KOSAE, 19(E4), 177-186.
- 45) Kerminen, V.M., T.A. Parkkanen, and R.E. Hillamo (1997) Interactions between inorganic trace gases and supermicrometer particles at a coastal sites, Atmospheric Environment, 31(17), 2753-2765.
- 46) Lee H. S. and B. W. Kang (2001) Chemical characteristics of principal PM_{2.5} species in Chongju, south Korea Atmospheric Environment, 35, 739-746.
- 47) Lighty, J.S., J.M. Veranth, and A.F. Sarofim (2000) Combustion aerosols: Factors governing their size and composition and implications to human health, J. Air waste Manag. Assoc., 50, 1565-1618.
- 48) Minoura, H., K. Takahashi, J.C. Chow, and J.G. Watson (2006) Multi-year trend in fine and coarse particle mass, carbon, and ions in downtown Tokyo, Japan, Atmospheric Environment, 3
- 49) Oravisjärvi, K., K.L. Timonen, T. Wiikinkoski, A.R. Ruuskanen, K. Heinänen, J. Ruuskanen (2003) Source contributions to PM_{2.5} particles in the urban air of a town situated close to a steel works, Atmospheric Environment, 31(8), 1013-1022.
- 50) Park, S.S. and Y.Y. Kim (2004) PM_{2.5} particles and size-segregated ionic species measured during fall season in three urban sites in Korea, Atmospheric Environment, 38(10), 1459-1471.
- 51) Park, Min Ha, Yong Pyo Kim, Chang-Hee Kang, and Shang-Gyu Shim (2004) Aerosol Composition Change between 1992 and 2002 at Gosan, Korea, J. Geophys. Res., 109(D19S13), 1-7.
- 52) Pio C. A., M. A. Cerqueira, L. M. Castro, and M. L. Salgueiro(1999) Sulfur and nitrogen compounds variable marine/continental air masses at the southwest european coast, Atmos. Environ., 30(18), 3115-3127
- 53) Sirois. A. and W. Fricke (1992) Regionally representative daily air

- concentration of acid-related substances in Canada, *Atmospheric Environment*, 26A(4), 593-607
- 54) Tu, F.H., D.C. Thornton, A.R. Bandy, M.S. Kim, G.R. Carmichael, Y. Tang, L. Thornhill, and G. Sachse (2003) Dynamics and transport of sulfur dioxide over the Yellow Sea during TRACE-P, *Journal of Geophysical Research*, 108, 8790.
- 55) Wang, Y., G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen, and Z. An (2006) The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai, *Atmospheric Environment*, 40(16), 2935-2952.
- 56) Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen, and A. Zheng (2005a) The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment*, 39(21), 3771-3784.
- 57) Whittlestone S. and W. Zahorowski (1998) Baseline radon detectors for shipboard use: Development and deployment in the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1), *J. Geophys. Res.*, 103(D13), 16743-16751.
- 58) Zahorowski, Wlodek, Scott Chambers, Tao Wang, Chang-Hee Kang, Itsushi Uno, Steven Poon, Sung-Nam Oh, Sylvester Werczynski, Jiyong Kim and Ann Henderson-Sellers (2005) Radon-222 in boundary layer and free tropospheric continental outflow events at three ACE-Asia sites, *Tellus B*, 57(2), 124-140.
- 59) Zahorowski, W., Chambers S.D., Henderson-Sellers A (2004) Ground based radon-222 observations and their application to atmospheric studies, *Journal of Environmental Radioactivity*, 76, 3-33.
- 60) Zhang, M., I. Uno, Y. Yoshida, Y. Xu, Z. Wang, H. Akimoto, T. Bates, T. Quinn, A. Bandy, and 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.
- 61) Zheng, M., M. Fang, F. Wang, and K.L. To (2000) Characterization of the

solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} aerosols in Hong Kong,
Atmospheric Environment, 34, 2691-2702.



감사의 글

결코 길지도 짧지도 않았던 대학원 생활도 어느덧 종착역을 앞에 두고 있는 것 같습니다. 미흡함이 많았던 대학원 생활이었지만 꾸밈음 보다 격려의 말로 이끌어 주셨던 분들이 많았었기에 제가 이렇게나마 이 자리에 설수 있게 된 것 같습니다. 먼저 그동안 바쁘신데도 격려와 지도로 여기까지 올수 있게 이끌어주신 강창희 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 논문이 나오기까지 논문심사를 해주신 김덕수 교수님과 변종철 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 학부 생활을 비롯한 대학원 생활 동안 지식과 삶에 대한 교훈을 들려주시던 정덕상 교수님, 김원형 교수님, 이선주 교수님, 이남호 교수님께도 이 고마움을 올립니다. 또한 실험실 생활을 하는데 많은 도움을 주었던 신찬성 선생님, 홍상범 선생님, 그리고 희철형, 정민, 희정, 희곤, 민연, 은경, 봉준, 혜림 그 밖에 대학원 생활하면서 여러 도움을 주신 선배님들과 후배님에게도 고마움을 전합니다.

끝으로 이날이 있기 까지 항상 변함없는 사랑과 희생으로 모든 고통을 감내하고 계시는 제 가장 든든한 후원자이신 부모님과 큰누나, 큰매형, 형, 작은 누나, 작은 매형과 사랑하는 조카들 석훈, 예리, 태훈, 도훈, 승건, 승도에게 이 영광을 돌립니다. 그리고 항상 제 옆에서 항상 저에게 많은 도움이 되고 있는 상희와 어머니 에게도 감사의 말을 전합니다.

