

博士學位論文

제주 배경농도지역 대기 에어로졸 조성의  
장기 변동 및 특성에 관한 연구



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

濟州大學校 大學院

化 學 科

申 贊 成

2003年 12月

# 제주 배경농도지역 대기 에어로졸 조성의 장기 변동 및 특성에 관한 연구

指導教授 姜 昌 禧

申 贊 成

이 論文을 理學 博士學位 論文으로 提出함



申贊成 의 理學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長

鄭 憲 商

委 員

金 原 亨

委 員

李 垣

委 員

金 仁 煥

委 員

姜 昌 禧



濟州大學校 大學院

2003 年 12 月

Long-term Variation of Compositions and  
Characteristics of Atmospheric Aerosols  
in Background Area of Korea

Chan-Seong Shin

(Supervised by professor Chang-Hee Kang)



A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement  
for the degree of Doctor of Philosophy

Department of Chemistry

GRADUATE SCHOOL

CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

List of Tables .....	iv
List of Figures .....	viii
ABSTRACT .....	xii
I. 서론 .....	1
II. 실험 .....	10
1. 측정소 설비 및 측정 기기 .....	10
1) 측정소 설비 .....	10
2) 시료 채취기(Air Sampler) .....	10
3) 분석기기 .....	14
2. 에어로졸 시료 채취 및 분석 .....	14
1) TSP 에어로졸 시료 채취 .....	14
2) PM <sub>2.5</sub> 에어로졸 시료 채취 .....	15
3) 수용성 성분 분석 .....	16
4) 금속 및 황 성분 분석 .....	18
III. 결과 및 고찰 .....	21

1. 분석 데이터 신뢰도 평가 .....	21
2. 에어로졸 분석 결과 .....	24
1) TSP 에어로졸의 수용성 성분 분석 결과 .....	24
2) TSP 에어로졸의 금속 및 황 성분 분석 결과 .....	29
3) PM <sub>2.5</sub> 에어로졸의 수용성 성분분석 결과 .....	35
3. 연도별 농도 변화 .....	41
1) 수용성 성분의 연도별 농도 변화 .....	41
2) 금속 및 황 성분의 연도별 농도 변화 .....	52
4. 계절별 농도 변화 .....	60
1) 수용성 성분의 계절별 농도 변화 .....	60
2) 금속 및 황 성분의 계절별 농도 변화 .....	67
5. 월별 농도 변화 .....	73
1) 수용성 성분의 월별 농도 변화 .....	73
2) 금속 및 황 성분의 월별 농도 변화 .....	81
6. 황사시 농도 변화 .....	87
1) 황사시 수용성 성분의 농도 비교 .....	90
2) 황사시 금속 및 황 성분의 농도 비교 .....	94
7. 대기 에어로졸의 특성 .....	101
1) 성분들간의 상관성 조사 .....	101
2) 입자 크기별 농도 특성 .....	107

8. 에어로졸 성분의 발생기원 .....	118
1) 토양 및 해양의 영향 .....	118
2) 요인 분석 .....	123
3) 풍향별 농도 변화 .....	137
 IV. 결론 .....	 145
 V. 참고문헌 .....	 149



## List of Tables

Table 1. Sampling table for TSP collection .....	15
Table 2. Sampling table for PM <sub>2.5</sub> collection .....	16
Table 3. Instrumental conditions for AAS analysis .....	17
Table 4. Sampling table of TSP aerosols for metal and sulfur analyses .....	19
Table 5. Instrumental conditions and detection limits( $3\sigma$ ) of ICP-AES for metals and sulfur analyses .....	20
Table 6. Data quality control parameters and % imbalance .....	22
Table 7. Concentrations of water - soluble components in TSP aerosols at the Gosan Site over the period of 1992 to 2002 ...	27
Table 8. Comparison of water - soluble ion concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) between Gosan and other sites .....	28
Table 9. Concentrations of metals and sulfur in TSP aerosols at the Gosan Site over the period of 1993 to 2002 .....	31
Table 10. Comparison of metal concentrations( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) between Gosan and other sites .....	34
Table 11. Concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water - soluble components in PM <sub>2.5</sub> aerosols at the Gosan Site over the period of 1997 to 2002 .....	37
Table 12. Comparison of mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water - soluble components between the Gosan Site and other remote sites in Korea .....	40

Table 13. Annual mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water - soluble components in TSP aerosols during the period of 1992 to 2002	47
Table 14. Annual mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water - soluble components in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols during the period of 1997 to 2002	48
Table 15. Annual mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of metal elements during the period of 1993 to 1996	56
Table 16. Annual mean concentrations( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) of metal elements during the period of 1998 to 2002	57
Table 17. Comparison of seasonal mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water - soluble components in TSP aerosols	63
Table 18. Comparison of seasonal mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water - soluble components in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols	66
Table 19. Seasonal mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of Al, Fe, Ca, Na, K, Mg and S	70
Table 20. Seasonal mean concentrations( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) of Ti, Mn, Ba Sr, Zn, and V	71
Table 21. Seasonal mean concentrations( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) of Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, and Cd	72
Table 22. Monthly mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) of water-soluble components in TSP aerosols	75
Table 23. Monthly mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) of water-soluble components in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols	79
Table 24. Monthly mean concentrations( $\text{ng}/\text{cm}^3$ ) of metals and sulfur	

in TSP aerosols .....	84
Table 25. List of Asian Dust event days.....	96
Table 26. Concentrations of TSP aerosol components between Asian Dust and Non-Asian Dust event days .....	97
Table 27. Concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of $\text{PM}_{2.5}$ aerosol components between Asian Dust and Non-Asian Dust event days .....	98
Table 28. Linear correlation coefficients between the TSP aerosol components during the year of 1992 to 2002 .....	104
Table 29. Linear correlation coefficients between the $\text{PM}_{2.5}$ aerosol components during the year of 1997 to 2002 .....	105
Table 30. Characteristics between ambient fine and coarse particles .....	111
Table 31. Concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble components upon the particle sizes for the atmospheric aerosols at the Gosan Site from April, 2001 to May, 2002	112
Table 32. Concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble components upon the particle sizes for the atmospheric aerosols at the Gosan Site in spring .....	113
Table 33. Concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble components upon the particle sizes for the atmospheric aerosols at the Gosan Site in Summer, 2001 .....	114
Table 34. Concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble components upon the particle sizes for the atmospheric aerosols at the Gosan Site in Fall, 2001.....	115
Table 35. Soil enrichment factors for metal components .....	120

Table 36. Sea - salt enrichment factors for water - soluble components -----	122
Table 37. Results of factor analysis for the TSP aerosol components between 1992 and 2002 -----	129
Table 38. Results of factor analysis for the TSP aerosol components in spring -----	130
Table 39. Results of factor analysis for the TSP aerosol components in summer -----	131
Table 40. Results of factor analysis for the TSP aerosol components in fall -----	132
Table 41. Results of factor analysis for the TSP aerosol components in winter -----	133
Table 42. Results of factor analysis for the PM <sub>2.5</sub> aerosol components between 1997 and 2002 -----	134
Table 43. Results of factor analysis for the PM <sub>2.5</sub> aerosol components in spring -----	134
Table 44. Results of factor analysis for the PM <sub>2.5</sub> aerosol components in summer -----	135
Table 45. Results of factor analysis for PM <sub>2.5</sub> aerosol components in fall. -----	135
Table 46. Results of factor analysis for the PM <sub>2.5</sub> aerosol components in winter -----	136

## List of Figures

Fig. 1. Location of Gosan station .....	11
Fig. 2. View of Gosan measurement station .....	12
Fig. 3. Structural view of high volume tape sampler.....	12
Fig. 4. Photograph of PM <sub>2.5</sub> air sampler .....	13
Fig. 5. Correlations between [Cation] <sub>eq</sub> and [Anion] <sub>eq</sub> for water-soluble components of aerosols .....	23
Fig. 6. Mean concentration of water-soluble components in TSP aerosols .....	27
Fig. 7. Mean concentrations of Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, and S in TSP aerosols.....	32
Fig. 8. Mean concentrations of Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, and Pb in TSP aerosols .....	32
Fig. 9. Mean concentrations of Cr, Cu, Ni, Co, Mo, and Cd in TSP aerosols .....	37
Fig. 10. Mean concentrations of water-soluble components in PM <sub>2.5</sub> aerosols .....	42
Fig. 11. Yearly mean concentrations of water-soluble components in TSP aerosols .....	49
Fig. 12. Trend of annual mean concentrations of nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> in TSP aerosols .....	50
Fig. 13. Trend of annual mean concentrations of NO <sub>3</sub> in TSP aerosols .....	50

Fig. 14. Yearly mean concentrations of water-soluble components in PM <sub>2.5</sub> aerosols .....	51
Fig. 15. Yearly mean concentrations of Al, Fe, Ca, Na, Mg, and, S during the period of 1993 to 2002 .....	58
Fig. 16. Yearly mean concentrations of Sr, Ba, V, Mn, Ti, Pb, and Zn during the period of 1993 to 2002.....	58
Fig. 17. Yearly mean concentrations of Co, Mo, Cd, Cu, and, Ni during the period of 1993 to 2002 .....	59
Fig. 18. Seasonal comparison of water-soluble ion concentrations in TSP aerosols .....	63
Fig.19. Seasonal comparison of water-soluble ion concentrations in PM <sub>2.5</sub> aerosols .....	66
Fig. 20. Seasonal comparison of Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, and S concentrations .....	70
Fig. 21. Seasonal comparison of Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, and V con- centrations .....	71
Fig. 22. Seasonal comparison of Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, and Cd concentrations .....	72
Fig. 23. Variations of monthly mean concentrations of water-soluble components in TSP aerosols .....	76
Fig. 24. Variations of monthly mean concentrations of water-soluble components in PM <sub>2.5</sub> aerosols .....	80
Fig. 25. Variations of monthly mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) of Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V and Cr .....	85

Fig. 26. Variations of monthly mean concentrations of Pb, Cu, Ni, Co, Mo, and Cd .....	86
Fig 27. Comparison of water-soluble component concentrations of TSP aerosols between Asian Dust and Non-Asian Dust days.....	98
Fig. 28. Comparison of water-soluble component concentrations of PM <sub>2.5</sub> aerosols between Asian Dust and Non-Asian Dust Days .....	99
Fig. 29. Comparison of Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S concentrations between Asian Dust and Non-Asian days.....	99
Fig. 30. Comparison of Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Pb, Cr, Cu, Ni, Mo, Co, and Cd concentrations between Asian Dust and Non-Asian days .....	100
Fig. 31. Size-segregated concentrations of aerosol components from April, 2001 to May, 2002.....	116
Fig. 32. Size-segregated concentrations of aerosol components in spring .....	116
Fig. 33. Size-segregated concentrations of aerosol components in summer, 2001 .....	117
Fig. 34. Size-segregated concentrations of aerosol components in fall, 2001 .....	117
Fig. 35. Variation of NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , and Ca <sup>2+</sup> concentrations (μg/m <sup>3</sup> ) as a function of the wind direction .....	139
Fig. 36. Variation of Mg <sup>2+</sup> , nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , and Cl <sup>-</sup> concentrations (μg/m <sup>3</sup> ) as a function of the wind direction .....	140
Fig. 37. Variation of Al, Fe, Ca, Na, K, and Mg concentrations	

	(ng/m <sup>3</sup> ) as a function of the wind direction .....	141
<b>Fig. 38.</b>	<b>Variation of S, Ti, Mn, Ba, Sr, and Zn concentrations</b>	
	(ng/m <sup>3</sup> ) as a function of the wind direction .....	142
<b>Fig. 39.</b>	<b>Variation of V, Cr, Pb, Cu, Ni, and Co concentrations</b>	
	(ng/m <sup>3</sup> ) as a function of the wind direction .....	143
<b>Fig. 40.</b>	<b>Variation of Mo and Cd concentrations(ng/m<sup>3</sup>) as a function</b>	
	<b>of the wind direction .....</b>	<b>144</b>



## Abstract

The 1,757 TSP aerosol samples from March, 1992 to May, 2002 and the 325 PM<sub>2.5</sub> aerosol samples from October, 1997 to June, 2002 have been collected at the Gosan Site in Jeju island, and their metal elements as well as water soluble components have been analyzed.

The mean concentrations of water soluble components of TSP aerosols were in the order of  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Cl} > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ , and the concentrations of  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  were  $6.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , and  $0.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectively. The mean concentrations of sulfur and metals were in the order of  $\text{S} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Mo} > \text{Co}$ , and the concentrations of S, Al, Fe, and Ca were  $1953.4 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $826.2 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $725.5 \text{ ng}/\text{m}^3$ , and  $831.9 \text{ ng}/\text{m}^3$ , respectively. The concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  in PM<sub>2.5</sub> fine aerosols were  $4.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectively. The mass ratio of  $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$  was about 0.24 in average, so that it is assumed to be affected by stationary pollution sources rather than mobile pollution sources.

From the yearly comparison of TSP aerosol compositions, the concentration of  $\text{NO}_3^-$  increases gradually, whereas that of  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  is almost at a steady level. The seasonal variation of TSP aerosol compositions has shown that the concentrations of  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  are in the order of  $\text{spring} > \text{winter} > \text{fall} > \text{summer}$ , especially the concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NO}_3^-$  have increased sharply in spring. The seasonal concentrations of most metal components were in the order of  $\text{spring} > \text{winter} > \text{fall} > \text{summer}$ , and

the soil originated Al, Ca, Fe concentrations were, respectively, as high as 3.7, 7.1, 7.7 times in spring compared to those in summer. On the comparison of the monthly concentrations, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in March is 1.9 times higher than that in August, and that of NO<sub>3</sub> in March is 3.5 times higher than in July. Also the concentration of Ca<sup>2+</sup> in April is 7.8 times higher than in July. The soil originated Al, Fe, Ca have, respectively, as 11.2, 16.5, 6.0 times high concentrations in March.

The concentrations of Ca<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in TSP aerosol on Asian Dust days have increased, respectively, as 7.0, 2.8, 1.4 times as those on Non-Asian Dust days. And those in PM<sub>2.5</sub> have increased, respectively, as 10, 1.8, 1.2 times. Also Al, Ca, and Fe have increased, respectively, as 10.4, 8.4, 9.1 times.

The correlation of the aerosol components has shown that there are high correlation coefficients of Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, and NO<sub>3</sub>/Ca<sup>2+</sup>. The soil originated Ca<sup>2+</sup> component has high correlation with Al, Ba, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Sr, Ti, and V each other. On the basis of aerosol particle size, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, and K<sup>+</sup> are mostly distributed at the fine particles below 2.1 μm, but NO<sub>3</sub> is distributed largely at the particles between 2.1 ~ 4.7 μm with bimodal shape. On the other hand, Ca<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> are distributed at the coarse particles above 2.1 μm.

The soil enrichment factor suggests that K, Ti, Ba, Sr, Co, Cd as well as Fe and Ca are mostly originated from soil sources, whereas the seasalt enrichment factor suggests Mg<sup>2+</sup> and Cl are from seasalt. The factor analysis has shown that the TSP aerosols at Gosan area are affected by the order of soil > anthropogenic > seawater, however the PM<sub>2.5</sub> fine particles are

affected by the order of anthropogenic > seawater > soil. From the study of the concentration variations by wind direction, the concentrations of most components increase in northerly and westerly winds, but decrease in southeasterly wind. Especially, the soil originated metal components and anthropogenic S, Zn, V, Pb components show high concentrations in westerly wind.



# I. 서 론

대기오염물질은 용이한 확산성 및 장거리 이동(long-range transport)성 때문에 국지적인 오염이 결과적으로 주변지역으로 넓게 광역화되는 경향을 보인다. 이러한 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하기 위한 연구는 1970년대 후반 이후 주로 미국을 비롯한 선진국을 중심으로 진행되어 왔다. 특히 미국과 캐나다간의 산성비 절감을 위한 NAPAP(National Acid Precipitation Assessment Program), 미국 NASA가 주도한 PEM(Pacific Exploratory Mission), IGAC(International Global Atmospheric Chemistry)의 APARE(East Asia/North Pacific Regional Experiment)와 ACE(Aerosol Characterization Experiment) 등은 이러한 장거리 이동 현상을 규명하기 위한 대표적인 연구이다. 아시아 지역에서 대기오염물질 장거리 이동 현상을 집중적으로 연구하기 위하여 수행된 대표적인 국제공동연구로는 APARE/PEACAMPOT(Perturbation of East Asian Continental Air Mass to Pacific Oceanic Troposphere), PEM-West, ACE-Asia 등을 들 수 있다(Xiao and Liu 2002). 이러한 국제공동연구들 중에서 본 연구가 수행된 제주도 고산지역이 관련된 국제공동연구로는 1991년 9월부터 10월까지 수행된 PEM-West A와 1994년 2월부터 3월까지 수행된 PEM-West B, 그리고 최근 대기 에어로졸이 기후변화에 미치는 영향을 집중적으로 조사하기 위한 목적으로 수행된 'ACE-Asia' 등이 있다(Huebert and Bates, 1998).

ACE 프로젝트는 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하고 대기 에어로졸이 기후변화에 미치는 영향을 집중적으로 조사하기 위한 국제공동연구로 IGAC 주도로 이루어지고 있다. ACE-1은 1995년에 태평양과 남반구(호주, Tasmania)에서 남반구 대기 에어로졸의 특성, 에어로졸이 복사 강제력 및 기후에 미치는 영향을 조사하기 위한 목적으로 수행되었다(<http://saga.pmel.noaa>).

gov/ace1.html). 또 ACE-2는 1997년에 북대서양 지역으로 유입되는 유럽 대륙의 인위적 에어로졸과 아프리카 사막 먼지의 영향에 대한 조사를 목적으로 성공리에 수행되었다(<http://www.ei.jrc.it/ace2>).

그리고 2001년 초부터는 최근에 대기오염이 급진전되고 있는 동아시아와 북서태평양 지역에서 에어로졸의 집중 관측과 연구를 위한 ACE-Asia 연구가 수행되고 있다. ACE-Asia 국제공동연구는 동아시아에서 태평양까지의 사막먼지와 인위적인 에어로졸 유출에 초점을 맞추고 있다. 특히 동아시아와 북서태평양에서의 인위적 대기 에어로졸의 특성과 복사 강제력에 대한 관련성을 추정하기 위하여 대기 에어로졸의 물리, 화학 및 복사 특성, 그리고 구름 핵 응결 특성을 결정하고, 이들 특성간의 관련성을 연구하는데 그 목적을 두고 있다. 이를 위해 비행기, 선박을 이용한 항공 및 해상 측정이 이루어지고, 동시에 지상에 측정소를 설치하여 각종 대기오염물질의 농도를 측정하기 위한 집중적인 연구가 이루어지고 있으며, 이미 2001년 3월부터 5월까지 1차 측정을 끝낸 상태이다. ACE-Asia 프로젝트에서는 본 연구를 수행한 제주도 고산지역이 동북아시아 지상측정을 위한 super site로 지정되어 세계 11개국에서 NOAA, NASA 등을 비롯한 26개 연구팀들이 참여하여 집중측정을 수행하였고, 지금도 일부 주요 오염물질들에 대한 측정이 지속적으로 이루어지고 있다(Kin *et al.*, 2004; <http://www.ogp.noaa.gov/ace-asia>, <http://geo.arc.nasa.gov/ssg/ACE-Asia>). 그리고 국내에서는 기상연구소, 광주과학기술원, 한국과학기술연구원, 국립환경연구원, 서울대 등이 중심이 되어 현재까지 20여 개의 대기질 측정장비를 고산측정소에 설치하여 가동 중에 있다.

또한 2004년에 수행 예정인 ABC (Atmospheric Brown Cloud) 프로젝트는 인도, 아프가니스탄, 방글라데시, 부탄, 네팔, 파키스탄 등 남아시아 지역에서 발생되고 있는 대기오염물질인 아시아의 갈색 구름이 기후와 기타 환경에 미치는 영향에 대해 집중적으로 연구하게 된다(<http://www.abc-asia.ucsd.edu>). 이를 위

해 농업, 급수, 인간 건강에 미치는 영향을 연구하기 위한 관측소 설립과 국지적인 연무 오염과 지구 온난화 같은 이슈화된 문제들과의 다양한 연관성 등을 규명하는데 그 목적을 두고 있으며 동북아 지역의 지상 관측소로는 본 연구가 수행된 고산 측정소가 지상관측소로 아주 적합한 것으로 평가되고 있다.

우리나라, 일본, 중국, 대만 등을 포함하는 동북아시아지역은 전세계 인구의 1/3 이상이 살고 있으며, 급속한 경제성장을 보이고 있다. 이에 따른 주민의 생활수준 향상과 생산활동의 증가에 따라 오염물질의 배출량도 급격한 증가 추세를 보이고 있어, 이 지역 환경에 큰 영향을 미치고 있다. 동북아시아 국가들 중에서도 중국은 가장 많은 대기오염물질을 배출하고 있고, 다음으로 일본, 우리나라, 북한 등의 순인 것으로 알려져 있다(Klmont *et al.*, 2001; Carmichael *et al.*, 2001)

네델란드 Wageningen대의 L. Hordijk 등이 「아시아지역의 산성비에 관한 국제공동연구(Rains-Asia)」 보고서(1994년)에서 발표한 결과를 보면 1990년에 3,400만 톤이던 아시아 지역의 SO<sub>2</sub> 총 배출량이 2010년에는 연간 7,500만톤 정도가 되어 유럽(3,900만톤)과 미국(1,600만톤) 전역의 배출량을 합한 것보다 더 많을 것으로 추측하고 있고, 2020년에는 1억1천만 톤 정도까지 증가할 것으로 추정하고 있다(Carmichael *et al.*, 1997, Fujita *et al.*, 1991). 이 경우 중국, 한국, 태국 등의 지역에서는 연간 평방미터 당 10g 정도의 황이 대지에 축적되고, 중국의 일부 공업지역에서는 연간 평방미터 당 27g 정도의 황이 낙하할 것으로 예상되고 있다. 이처럼 아시아지역에서 SO<sub>2</sub> 배출량이 높은 것은 연료의 석탄 의존율이 높기 때문이며, 1990년에 약 75%이던 석탄 의존율이 2020년에도 약 73% 정도로 여전히 높을 것으로 예상되고 있다(Guttikunda *et al.*, 2003).

특히 우리나라와 인접한 중국은 연평균 약 10%의 급속한 경제성장으로 에너지 수요가 급증하고 있다. 그러나 중국은 현재 연료의 76%를 석탄에 의존하고 있어 세계 평균 석탄 의존도인 28%를 훨씬 웃돌고 있고, 대부분 황 함량이 높

은 석탄을 사용하고 있다. 특히 중국 석탄의 황 함유량은 1.35%로 동북아 주변 국가인 한국(0.75%) 일본(0.67%)보다 약 2배나 높은 저질 석탄을 사용하고 있다. 이러한 이유로 중국의 SO<sub>2</sub> 배출량은 지난 20년간 3배 이상 증가했으며 2020년에는 1990년에 비해 최대 3배정도 더 증가할 것으로 예측되고 있다. 더욱이 12억 이상의 인구나 세계 3위의 넓은 국토를 갖고 있으면서 아직 연료의 대부분을 석탄에 의존하고 있어 세계 유수의 공해대국으로 부상되고 있고, 좀더 장기적으로 보면 석유, 천연가스의 소비량도 크게 증가할 것으로 보인다. 이로 인한 각종 오염물질의 배출량 또한 현재보다 훨씬 증가할 것이고 이들 대기오염물질 역시 한반도의 대기질에 크게 영향을 줄 것으로 예상된다. 중국환경연감 자료에 나타난 1993 ~ 1995년의 아황산가스 배출량을 보면, 1994년에는 1.7%, 1995년에는 3.6%가 증가하였고, 1995년 중국의 아황산가스 배출량은 18,908,273 톤으로 이는 우리나라의 1995년도 배출량의 10배가 넘는 수준이다. 더욱이 중국의 주요 배출 지역은 山東(2,319,157 톤), 四川(2,232,803 톤), 河北(1,162,326 톤)과 上海(488,564 톤), 北京(382,924 톤), 靑島(351,601 톤), 天津(326,375 톤) 등의 도시 지역으로 대부분 우리나라와 인접한 중국 동부지역에 위치하고 있다.

우리나라 대기 상층부의 바람분포를 보면 봄, 가을철에는 주로 서풍 계열의 바람이 불고, 겨울철에는 북서풍이 주류를 이루고 있으며, 여름철에는 남풍 내지 남서풍의 바람이 많이 부는 것으로 조사되고 있다. 이는 중국에서 배출되는 대기오염물질이 주로 봄, 가을 및 겨울에 서풍을 타고 우리나라로 장거리 이동되어 올 수 있음을 의미한다. 이러한 이유로 아시아 대륙의 풍하 측에 위치하고 있는 한반도의 경우 대륙으로부터 장거리 수송되는 토양기원의 에어로졸뿐만 아니라 아시아 대륙의 산업시설에서 배출된 인위적 기원의 대기오염물질의 영향을 크게 받는 것으로 조사되고 있다(Duce *et al.*, 1980).

중국의 오염물질은 아황산가스의 23%, 먼지의 18%가 한반도로 날아오는 것으로 나타나고 있고, 그 양은 매년 5 ~ 10%의 증가율을 보이고 있다. 반면 한

국의 아황산가스 발생량은 석탄산업의 사양화와 정유사의 탈황시설 및 가정 연료의 천연가스 사용으로 오히려 매년 2%정도 감소하고 있어 한국의 산성비 피해에 대한 중국의 기여도는 시간이 갈수록 높아질 것으로 예측된다(김신도 등, 1997). 이렇게 중국의 동부 공업지대에서 발생한 아황산 가스는 장거리 이동 현상에 의해 중국 연안 및 한반도 등에 집중적으로 낙하되고 이 경우 우리나라에서는 강한 산성비가 지금보다 훨씬 더 빈번히 내릴 것으로 예상된다. 특히 한반도의 경우 함경북도 일부를 제외한 전역이 중국의 오염 영향권 내에 들게 될 것으로 예상되고 있다. 이러한 대기오염물질의 장거리 이동에 의한 국가 간 환경 문제는 이미 북서유럽이나 북미 지역에서 국가 간 분쟁거리로 비화된 적이 있고, 단순히 환경적인 측면 외에 정치, 경제, 외교적 문제로 발전될 수도 있다. 따라서 이러한 경우에 대비할 수 있는 기초자료로서 대기오염 농도의 장기 측정자료를 지속적으로 축적시킬 필요가 있다.

이러한 중국의 오염 영향에 대해 일본에서는 이미 오래 전부터 지속적으로 다양한 연구를 수행해 오고 있으며, 일본 전력연구소의 Ichikawa 등은 1992년 11월에 일본 내 20개 산성비 측정소에서 관측한 결과를 토대로 일본의 산성비 기여도를 중국 영향 약 50%, 한국 영향 약 15%, 그리고 일본 자체 영향이 약 35%인 것으로 발표한 적이 있다.

그러나 우리나라에서는 이러한 중국의 영향에 대한 확실한 근거 자료를 아직 확보하지 못한 상태이며 최근 들어 이에 대한 관심이 크게 고조되고 있는 실정이다. 정부에서도 오염물질 배출량의 급속한 증가에 대비하기 위하여 1993년 10월에 체결된 「한·중환경협력협정」을 비롯해 「동북아환경협력고위실무회의」, 「북서태평양지역해양보전계획」, 「아태경제협력환경장관회의」 등을 통해 중국 측과의 협조를 모색하고 있고, 산성비에 대한 공동조사를 요구하고 있다. 그러나 중국 측에서는 아직 소극적인 태도를 취하고 있으며, 일본을 포함한 주변지역 국가들간의 공동대처를 통해 공동실태 조사, 기술협력, 인적교류 확대 등의

방법으로 끈기 있게 풀어가야 할 과제라 할 수 있다. 이처럼 우리에게 중국공해 피해는 아주 큰 당면 문제로 부각되고 있고 이를 해결하기 위하여 아황산가스 발생 저감과 산성비 대책 등을 요구하고 감시하기 위한 기초자료를 확보해 나가야 할 것으로 보인다.

이러한 중국의 오염 영향을 평가하기 위해서는 자체 오염원이 없는 청정지역에서 대기오염물질의 농도 변화를 측정해야 하며 지속적으로 기초자료를 축적해 나가야 한다. 동아시아 지역의 대기오염물질 이동 현상을 규명하기 위한 지상 측정소로는 대만의 Kenting, 홍콩의 Kato-Crooked Island, 중국의 Waliguang Mountain, 일본의 Okinawa, 그리고 우리나라에서는 제주도가 가장 적합한 지역으로 꼽히고 있다. 제주도는 산업시설이 거의 없고 인구밀도가 낮아 국내에서는 가장 청정지역이며 중국과 일본의 중앙에 위치하여 주변국가들의 오염 영향을 측정하기에 아주 적합한 지역이다. 따라서 제주지역의 대기오염 측정 자료는 갈수록 심각해지는 중국 등 주변국들의 오염의 영향을 파악하기 위한 기초자료로서 활용 가치가 높다. 특히 본 연구를 수행한 제주도 북제주군 한경면 고산리 수월봉 지역은 제주도 서쪽 끝 지점에 위치하여 중국의 오염 영향을 평가하는데 아주 유리한 위치에 있고, 제주도에서도 가장 청정한 지역에 속하는 곳이다.

대기에어로졸은  $100\ \mu\text{m}$  이하의 직경을 가진 입자들을 구성되어 있고(Reist, 1993), 대략  $0.001 \sim 10\ \mu\text{m}$  직경을 갖는 입자들의 영향이 크게 나타난다. 이들 입자들은 먼지, 매연, 검댕, 액적 등의 고체상 또는 액체상 물질로 구성되어 있다. 이러한 입자는 직접적으로 빛의 산란, 흡수 등에 의해 지구의 복사평형에 영향을 미치고, 간접적으로는 구름의 응결핵으로 작용하여 알베도와 구름의 수명에 영향을 주며, 일사량 감소 등 기후 변화에도 매우 큰 영향을 미치는 것으로 조사되고 있다. 또 에어로졸 입자들은 아주 다양한 종류의 물질을 흡착한 상태로 존재하고, 성분·조성이나 입자 크기에 따라 인간의 건강이나 식물의 생육에도 크게 영향을 미친다. 또 발생기원에 따라 입자의 크기, 밀도, 흡습성 등의 물리

적 특성이 다르고, 중금속이나 수용성 성분의 함량 등은 화학적 조성이 다른 특징을 나타낸다. 또한 다양한 오염물질들을 흡착한 상태로 대기 중에서 기류를 타고 장거리 이동되는 특성을 나타낸다.

일반적으로  $5\mu\text{m}$  이상의 직경을 갖는 입자들은 대부분 코, 인두 등과 같은 상부 기관에서 걸러지지만  $5\mu\text{m}$  이하의 입자들은 폐까지 침투되는 것으로 알려져 있다. 특히  $\text{PM}_{2.5}$  미세입자는 호흡시 상부기관에서 걸러지지 않고 폐 깊숙이 침투되기 때문에 각종 폐질환, 기관지염, 기관지 천식 등의 호흡기 질환과 또 폐암 등 발암의 원인이 되기도 한다(Berico *et al.*, 1997). 이밖에 대사 장애, 소화기 장애, 정신신경 장애, 시력 감퇴 등 이러한 대기오염물질이 인체에 미치는 피해는 대단히 크다.

일반적으로 이러한 입자상 물질은 크기에 따라 크게  $2.5\mu\text{m}$  이상의 조대입자(coarse particle)와  $2.5\mu\text{m}$  미만의 미세입자(fine particle)로 분류된다. 조대입자는 비산된 토양입자, 해염 등과 같이 기계적 분쇄과정을 거쳐 생성되며 대부분 자연적 발생원에 의해 생성된다. 조대입자는 일반적으로 대기 중에서의 체류시간이 짧고 호흡시 비강에서 걸러지기 때문에 인체에 대한 피해는 상대적으로 적은 편이다. 그러나 입자크기가  $2.5\mu\text{m}$  이하의 미세분진은 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 의해 발생한 오염물질과 기체상 오염물질이 입자상으로 전환된 2차 입자로 구성되어 있다. 이러한 미세분진은 황산염, 강산, 암모늄, 질산염, 유기화합물, 중금속 등을 포함하고 호흡시 폐 내부까지 깊숙이 흡수되기 때문에 인간의 건강에 피해가 큰 것으로 알려져 있다. 일부 연구결과에 의하면 대기분진은 폐렴, 폐 기능 손실, 천식 등 호흡기 질환뿐만 아니라 심장혈관, 암발생과도 크게 관련이 있는 것으로 보고되고 있다(U. S. EPA, 1996). 이처럼 미세분진은 인체에 대한 위해도가 조대분진에 비교하여 매우 높을 뿐만 아니라, 먼 거리까지 이동하여 넓은 지역에 심각한 환경문제를 야기 시킨다. 또 입자크기에 따라 가시거리 저해로 인한 시정악

화에도 영향을 주는 것으로 알려져 있다(백남준 등, 1994; 허문영 등, 1990; John *et al.*, 1990; Appel *et al.*, 1985). 대기 중에서 시정장애에 주로 영향을 미치는 입자는 0.1~1.0  $\mu\text{m}$ 인 미세입자로 입자에 함유된 황산염, 질산염 및 탄소성분이 시정장애에 크게 기여하는 것으로 보고되고 있다(윤순창과 이강웅, 1998; 백남준 등, 1996; Conner *et al.*, 1991).

대기에어로졸에 대한 우리나라의 환경기준은 총먼지(TSP, total suspended particulate)와 미세먼지(PM<sub>10</sub>)만을 설정하고 있다. 1994년까지는 TSP 항목에 대해서만 장·단기 기준을 시행해 왔으나 10  $\mu\text{m}$  이상의 큰 먼지는 대부분 호흡기 상부기관에서 걸러지기 때문에 먼지로 인한 건강장해를 예측하거나 대기오염을 평가하는 데는 TSP보다 PM<sub>10</sub>이 더 적합한 것으로 알려지면서 1995년부터는 PM<sub>10</sub> 항목이 새로이 추가되었다. 그리고 2001년에는 PM<sub>10</sub>의 연간 평균치 70  $\mu\text{m}/\text{m}^3$ , 24시간 평균치 150  $\mu\text{m}/\text{m}^3$ 으로 그 기준을 더욱 강화시켰다. 그러나 최근에 많은 연구에서 PM<sub>10</sub>보다 더 미세한 먼지를 기준으로 설정하고 그 기준농도도 낮추어야 한다는 주장이 제기되고 있다. 이미 미국 등 일부 선진국에서는 2.5  $\mu\text{m}$ 이하의 미세먼지에 대한 대기오염기준을 설정하고 있다. 미국의 경우 PM<sub>10</sub> 기준치를 설정하여 시행해오다 PM<sub>2.5</sub> 기준치(24시간 평균 65  $\mu\text{m}/\text{m}^3$ , 연평균 15  $\mu\text{m}/\text{m}^3$ )를 새로이 추가하여 미연방 대기질 기준(National Ambient Air Quality Standard, NAAQS)을 더욱 강화하였다(U. S. EPA, 1997). 우리나라에서도 최근 들어 대기 미세먼지에 대한 관심이 크게 고조되고 있고, PM<sub>2.5</sub>는 아직 법적으로 규제하고 있지 않지만 서울시내를 중심으로 PM<sub>2.5</sub> 입자의 특성과 관련된 연구가 활발히 진행 중에 있다.

본 연구는 청정도가 높은 국내 배경농도 지역에 측정소를 설치하여 1992년부터 2002년까지 채취한 대기에어로졸의 장기적 조성 변화, 년도별 및 계절별 변화, 그리고 에어로졸의 특성을 다각적으로 조사한 결과이다. 이러한 연구는 한반도 청정지역의 대기오염 배경농도 측정은 물론 제주도 대기질의 장기적 변화

를 파악하기 위한 중요한 자료로 활용될 수 있고, 또한 장거리 이동에 의해 주변국가로부터 유입되는 오염물질의 영향을 평가하고, 한반도에 영향을 미칠 수 있는 대기오염원과 그 이동경로를 규명하기 위한 중요한 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.



## II. 실험

### 1. 측정소 설비 및 측정 기기

#### 1) 측정소 설비

제주도 북제주군 한경면 고산리 소재 수월봉 (33° 29' N, 126° 16' E)에 컨테이너를 설치하여 측정소를 마련하였다. 이 지역은 제주도에서도 가장 청정한 지역에 속하는 곳으로 주변에 산업체 시설이 전혀 없고, 가장 가까운 마을이 약 1 km 정도 떨어져 있어서 점오염원과 면오염원에 의한 영향을 거의 받지 않는 곳이다. 또 국도와도 약 2 km 정도 떨어져 있어서 이동오염원의 영향도 비교적 적은 곳이다. 측정용 컨테이너는 제주 고층레이다기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어져 있는 해발 약 72 m의 언덕 위에 설치하였다. 컨테이너 내부는 습기, 온도에 의한 기기 고장 및 오작동을 방지하고, 각종 측정장비들을 탑재하여 지속적으로 가동할 수 있도록 에어컨과 제습기를 설치하여 항온, 항습을 유지하였으며, 전원은 AVR을 사용하여 안정화시켰다. 에어로졸 시료 채취를 위한 high volume tape sampler는 컨테이너 내부에 설치하였고, PM<sub>2.5</sub> air sampler는 컨테이너 옥상에 설치하였다.

#### 2) 시료 채취기(Air Sampler)

대기 중의 TSP 에어로졸 시료는 일본 Kimoto Electric사의 high volume tape sampler (model 195A)와 roll type PTFE (polytetrafluoroethylene) 필터 (Sumitomo Electric, 100 mm × 10 m)를 사용하여 채취하였다. 이 air sampler는 채취시간을 임의로 조절할 수 있는 timer가 부착되어 있어서 연속적으로 시료를 채취할 수 있는 자동시스템이다. High volume tape sampler는 측정소의 컨

테이너 내부에 탑재하여 흡입관(길이 6 m, 내경 38 mm인 flexible hose)은 컨테이너의 측면을 관통시켜 지상 약 5 m 높이의 에어로졸을 채취할 수 있도록 설치하였다. 이 때 흡입 공기의 유속은 초기속도가 대략 170 L/min이 되도록 조정하였다.

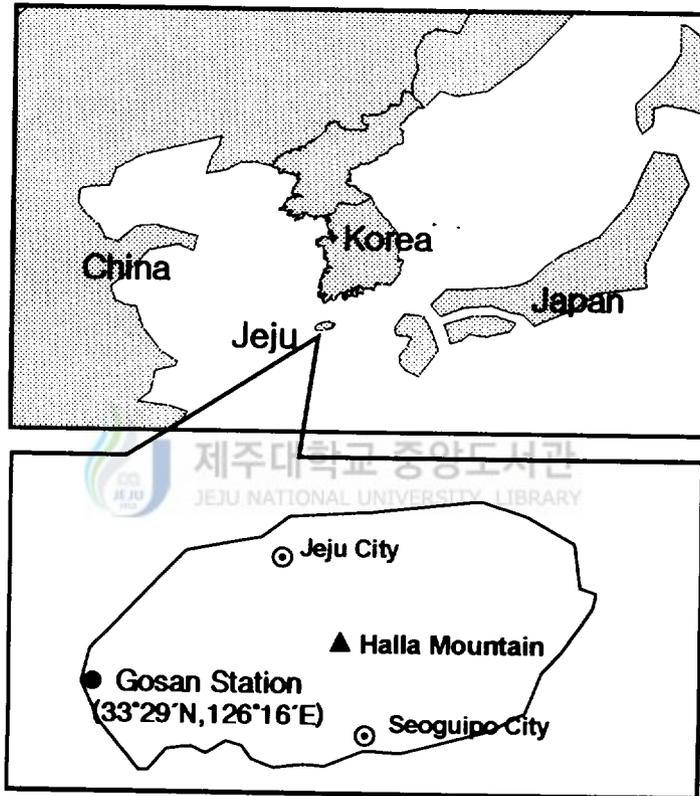


Fig. 1. Location of Gosan Station.

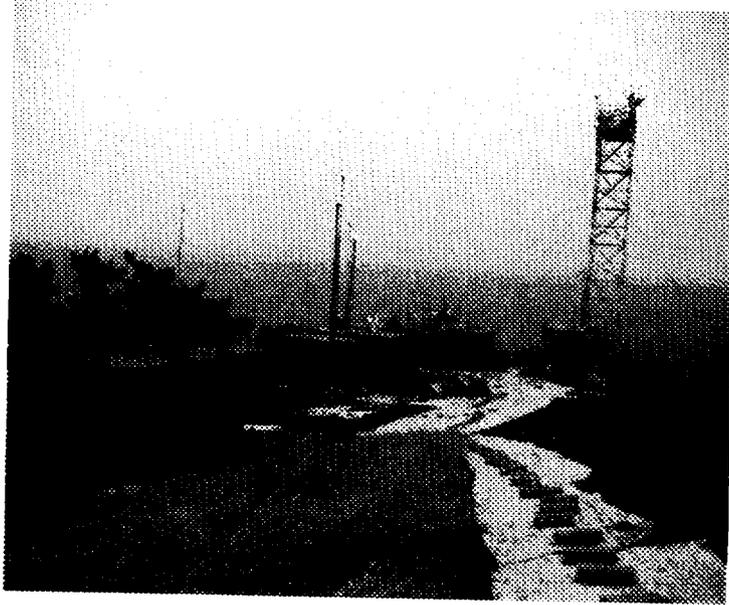


Fig. 2. View of Gosan measurement station.

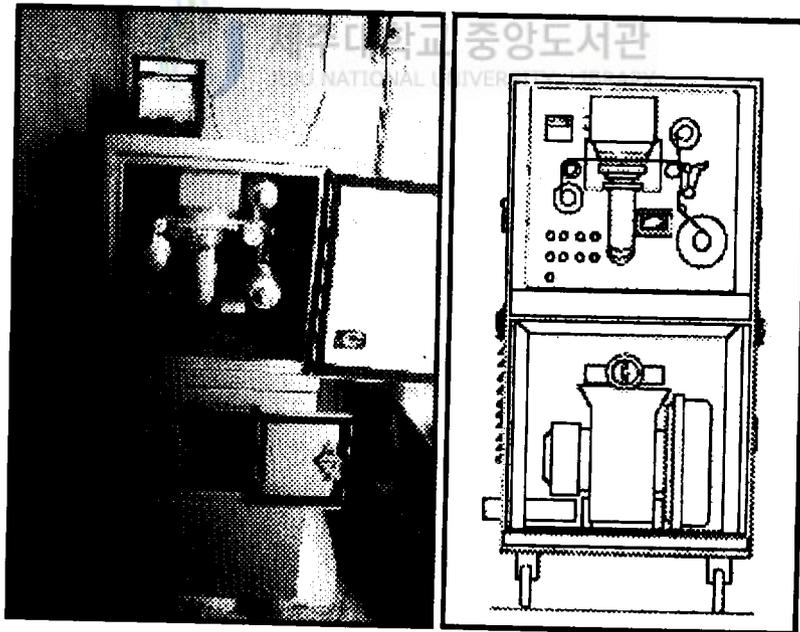


Fig. 3. Structural view of high volume tape sampler.

또 대기 에어로졸 중 입자크기가  $2.5 \mu\text{m}$  이하인 미세입자는  $\text{PM}_{2.5}$  air sampler를 사용하여 채취하였다. 이때 cyclone은 미국 URG사의 model URE-2000-30EH를 사용하였으며, 공기의 유량은 임계 오리피스(critical orifice, BGI, DO-10)와 진공펌프(MEDO, VP0625, 40 Lpm)를 사용하여 초기유속이 16.7 Lpm이 되도록 조절하였고, 3단형(Savilllex Co., 47mm) filter pack과 테프론(Gelman PTFE, 47 mm /  $2.0 \mu\text{m}$ ) 필터를 사용하여 채취하였다.

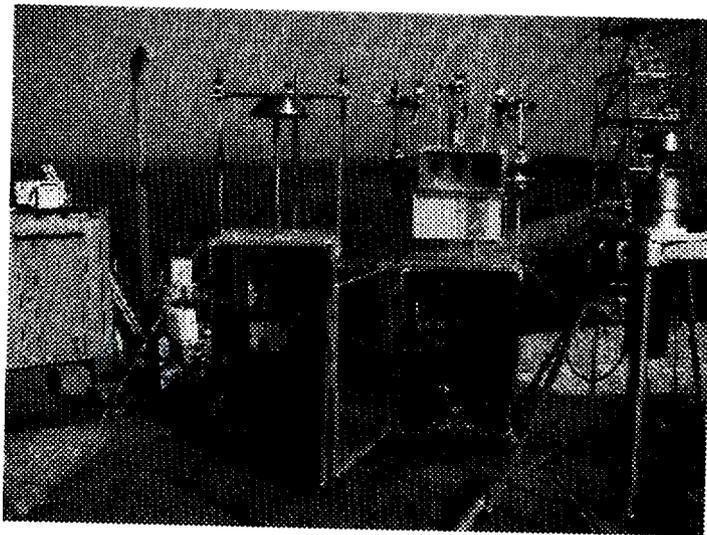


Fig. 4. Photograph of  $\text{PM}_{2.5}$  air sampler.

또한 에어로졸 시료를 입자크기별로 채취하기 위해서 cascade impactor (Thermo Anderson, model Series 20-800)를 사용하였다. 이 채취기는 입자크기에 따라 총 8단 즉, 0-stage ( $>9.0 \mu\text{m}$ ), 1-stage ( $5.8 \sim 9.0 \mu\text{m}$ ), 2-stage ( $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ ), 3-stage ( $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ ), 4-stage ( $2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ ), 5-stage ( $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ ), 6-stage ( $0.7 \sim 1.1 \mu\text{m}$ ), 7-stage ( $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ )로 시료를 채취할 수 있도록 구성되어 있으며, flow meter (max 50 Lpm), vacuum pump를 사용하여 유량을 28.3 L/min으로 조절하였다.

### 3) 분석 기기

에어로졸의 수용성 성분은 원자흡수분광광도계 (GBC사, model Avanta-P)와 ion chromatograph (미국 DIONEX 사, model DX-500 및 스위스 Metrohm 사, model Modula IC)를 병행하여 사용하였다. 이 때 원자흡수분광법 분석에는 10 cm와 5 cm slot length atomizer와 Na, K, Ca, Mg 용 single hollow cathode lamp 를 사용하였다. Ion chromatography 분석에는 IonPac AG4A-SC / IonPac AS4A-SC 분리관과 Metrohm Metrosep A-SUPP-4 및 Metrohm Metrosep Cation 1-2-6 분리관을 사용하였고, 검출기는 conductivity detector 를 사용하였다. 또한 에어로졸의 금속성분은 에어로졸 필터를 혼산용액에 침적시켜 마이크로파 분해장치(microwave digestion system)로 용출시켜 분석하였고, 마이크로파 분해장치는 CEM사의 model MARS- 5를 사용하였다. 에어로졸의 여러 금속 및 황 성분 분석에는 ICP-AES (Thermo Jarrell Ash사, model IRIS-DUO)를 사용하였고, ICP-AES는 simultaneous mode 가능형, Radial / Axial Plasma 선택형이며, 40.68 MHz의 RF frequency를 조사할 수 있도록 구성되어 있다. 또 일부 시료의  $\text{NH}_4^+$  이온은 indophenol 법으로 분석하였으며, UV-Visible spectrophotometer는 스위스 KONTRON사의 model UVIKON 860 을 사용하였다.

## 2. 에어로졸 시료의 채취 및 분석

### 1) TSP 에어로졸 시료 채취

TSP 에어로졸 시료는 high volume tape sampler 와 롤테이프형 PTFE (polytetrafluoroethylene) 필터(100 mm × 10 m)를 사용하여 1992년 3월부터 2002년 5월까지 연간 지속적으로 총 1,757개의 시료를 채취하였다. 시료는 1992년부터

1994년까지는 황사의 영향이 큰 봄철(3월 ~ 5월)에 부분적으로 6시간, 나머지 기간에는 24시간 단위로 채취하였고, 1995년과 1996년에는 봄철에 부분적으로 12시간, 나머지 기간에는 24시간 단위로 채취하였다. 그리고 1997년과 1998년에는 24시간 단위로, 봄철에는 매일, 나머지 기간에는 3일 간격으로 채취하였고, 1996년 8월부터 1997년 2월까지의 기기 고장으로 시료채취가 이루어지지 않았다. 나머지 1999년부터 2002년 5월까지의 매회 24시간 단위, 3일 간격으로 연간 지속적으로 채취하였으며, 이를 연구기간 중 연도별 시료 수는 Table 1과 같다. 에어로졸 시료가 채취된 필터는 한 개의 롤테이프가 완전히 감길 때마다 sampler로부터 분리하여 수용성 성분과 중금속 성분을 분석하였다. 또한 시료 채취시 공기의 유속은 대략 170 L/min이 되도록 조절하였으며, 총 공기의 유량은 기록계의 기록지에 표시된 유속 및 시간을 대조하여 계산하였다.

Table 1. Sampling table for TSP collection.

Year	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	Total
Sampling unit (hr)	6, 24	6, 24	6, 24	12, 24	12, 24	24	24	24	24	24	24	-
No. of Samples	227	271	189	237	144	132	144	115	104	125	69	1757

## 2) PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 시료 채취

미세 에어로졸 시료는 1997년 10월부터 2002년 6월까지 PM<sub>2.5</sub> air sampler 및 PTFE 필터를 사용하여 24시간 단위로, 대부분 6일 간격으로 채취하였고, 일부 집중측정 기간에는 1일 간격으로 채취하였으며, 연구기간 동안 전체적으로 총 325개의 시료를 채취하였다(Table 2). 테프론 필터는 특별한 전처리 없이 실리

카겔 데시케이터에서 항량이 되도록 건조한 후 채취 전후의 무게를 측정하여 무게를 측정하고 난 후 수용성 이온성분을 분석하였다. 시료를 채취한 모든 필터는 채취 직후 밀봉하여 분석 전까지 -20 ℃ 냉동실에 보관하였다.

Table 2. Sampling table for PM<sub>2.5</sub> collection.

Year	1997	1998	1999	2000	2001	2002	Total
Sampling unit (hr)	24	24	24	24	24	24	-
No. of Samples	11	64	51	66	81	52	325

### 3) 수용성 성분 분석



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

#### (1) 시료의 전처리

TSP 에어로졸을 채취한 PTFE 필터는 시료가 채취된 부분을 원형으로 잘라낸 뒤 다시 2등분하여 이 중 한 개는 수용성 성분, 나머지 한 개는 중금속 성분 분석에 이용하였다. 수용성 성분 분석용 필터는 에탄올 0.3 mL로 침적시킨 후 초순수 50 mL를 가하여 초음파세척기에서 30분간 수용성 성분을 용출시키고, 재차 진탕기에서 1시간 동안 수용성 성분들을 완전히 용출시켰다. 이 때 용기는 125 mL 용량의 폴리에틸렌 병을 사용하였다. 용출액은 0.45 μm 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 및 음이온 분석용 시료로 이용하였다.

(2) 수용성 성분 분석

$\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  등의 수용성 양이온 분석에는 앞에서 전처리를 거친 시료용액을 4 °C 냉장실에 보관한 상태로 사용하였다.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  양이온은 원자흡광광도법으로 분석하였고, 원자흡광광도법에서 검량선 작성시 사용한 표준용액의 농도는  $\text{Na}^+$ 은 1.0, 3.0, 5.0, 7.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  등은 1.0, 2.0, 3.0, 4.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이고 검정곡선 작성용 표준용액은 MERCK사의 1000 ppm 표준용액과 초순수를 사용하여 조제하였다. 이때 원자흡광광도계의 분석조건은 Table 3과 같다. 또한  $\text{NH}_4^+$ 은 indophenol 법으로 분석하였다. 시료용액 5 mL를 정확히 취하고 여기에 phenol nitroprusside 용액 2.5 mL, sodium hypochloride 용액 2.5 mL를 가하여 발색시킨 후 자외-가시선분광광도계를 사용하여 640 nm 파장에서 흡광도를 측정하여 정량분석하였다. 이 때 검정곡선 작성시 사용한 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준시약  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 과 초순수를 사용하여 조제하였다.



Table 3. Instrumental conditions for AAS analysis.

AAS	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
Fuel Gas	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{Air}$	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{Air}$	$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{Air}$
Slot Length	10 cm	10 cm	5 cm	5 cm
Detection Wavelength	589.0 nm	766.5 nm	422.7 nm	585.2 nm

또한  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  음이온은 ion chromatography법으로 동시에 분석하였다. 이 때 IC 분석은 시료주입량 25  $\mu\text{L}$ , IonPac AG4A-SC / IonPac AS4A-SC 분리관, 2.4 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  / 2.25 mM  $\text{NaHCO}_3$  용리액이며, ASRS suppressor와 conductivity detector를 이용하여 검출하였다. 검정곡선 작성시 사용한 표준용

액의 농도는  $\text{Cl}^-$ 은 1.0, 3.0, 5.0, 7.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 은 1.0, 2.0, 3.0, 4.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 은 5.0, 10.0, 15.0, 20.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  등이며, 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준시약과 초순수를 사용하여 자체적으로 조제하였다.

그러나 2001년 이후부터는 모든 양이온과 음이온을 ion chromatography법으로 동시에 분석하였다. 이 IC는 2개의 Metrohm Modula IC와 autosampler를 동시에 연결시킨 시스템으로 시료를 1회 주입하여 양이온과 음이온을 동시에 분석할 수 있도록 구성되었다.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 양이온은 Metrohm Modula IC (907 IC Pump, 732 IC Detector, and Metrohm Metrosep Cation 1-2-6 column)를 사용하여 flow rate = 1.0 mL/min, injection volume = 20  $\mu\text{L}$ , eluent = 4.0 mM tartaric acid / 1.0 mM pyridine-2,6-dicarboxylic acid의 조건으로 분석하였다. 또  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ 의 음이온은 Metrohm Modula IC (907 IC Pump, 732 IC Detector, and Metrohm Metrosep A-SUPP-4 column)를 사용하여 flow rate = 1.0 mL/min, injection volume = 100  $\mu\text{L}$ , eluent = 1.8 mM  $\text{NaHCO}_3$  / 1.7 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , suppressor solution = 0.1 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 의 조건으로 분석하였다.

#### 4) 금속 및 황 성분 분석

1993년부터 1996년까지 봄철에 채취한 TSP 에어로졸의 경우 Fe, Al, Ca, Ca, Zn, Mn, Pb, V, Ni, Cu, Cd, Cr 등 12종의 금속 성분을 분석하였다. 그리고 1998년 봄철과 1999년 3월부터 2002년 4월까지 3일 간격으로 채취한 에어로졸 시료는 19종의 금속과 황 성분을 분석하였다. 이렇게 연구기간 동안 금속 및 황 성분을 분석한 시료의 총수는 567개이다(Table 4).

Table 4. Sampling table of TSP aerosols for metal and sulfur analyses.

Year	1993	1994	1995	1996	1998	1999	2000	2001	2002	Total
Sampling unit (hr)	24	24	24	24	24	24	24	24	24	-
No. of Samples	26	39	37	42	52	79	102	125	65	567

(1) 시료의 전처리

에어로졸 시료가 채취된 필터는 비닐봉지에 밀봉하여 -20 °C 냉동고에 보관하였고, 대략 3개월 간격으로 동시에 분석하였다. 에어로졸의 금속 및 황 성분은 EPA Method 3051A 방법에 따라 마이크로파 분해장치를 사용하여 산 용액으로 용출시켰다. 시료가 채취된 필터를 테프론 vessel에 넣고 진한 질산 9 mL와 진한 염산 3 mL를 가한 후 마이크로파를 조사하여 10분 동안 온도를 175 °C로 올리고, 다시 이 온도에서 5분간 유지시켜 총 15분간 시료를 분해하였다. 이렇게 마이크로파 분해를 거친 용액은 0.45 μm 필터(Whatman, 0.45 μm PVDF syringe filter)로 여과하여 불용성 입자를 거른 후 초순수를 사용하여 최종적으로 부피 플라스크에서 50 mL로 묽힌 후 ICP분석용 시료로 사용하였다.

(2) 금속 및 황 성분 분석

앞의 방법으로 전처리를 거친 에어로졸의 각종 금속 및 황 성분들은 ICP-AES 법으로 분석하였다. ICP-AES의 분석은 농도가 비교적 높은 고농도 성분들(Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, S)과 농도가 낮은 저농도 성분들(Zn, Pb, Mn, Ti, Ba, Cu, Sr, V, Ni, Cr, Mo, Cd, Co) 두 그룹으로 분리하여, 고농도 성분들은 radial plasma torch법, 저농도 성분들은 axial plasma torch 법으로 분석하였고, simultaneous mode를 이용하였다. ICP 분석시 표준용액은 AccuStandard사의 ICP용 1000 ppm 용액을 초순수와 산 용액으로 희석하여 조제하였다. 이

때 희석용매는 매트릭스 효과를 최소화시키기 위하여 시료의 전처리 과정과 동일한 비율로 HNO<sub>3</sub>과 HCl을 혼합한 용액을 사용하였다. 검정곡선 작성시 사용한 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.1~5.0 µg/mL, 저농도 성분들은 0.01~1.0 µg/mL 범위로 조제하였다. 이 때 20종의 금속 성분과 황을 분석하기 위한 ICP-AES의 조건 및 검출한계는 Table 5와 같다.

Table 5. Instrumental conditions and detection limits ( $3\sigma$ ) of ICP-AES for metals and sulfur analyses.

Operation Mode	Simultaneous	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	0.044	Fe	259.837	0.009
Ca	317.933	0.021	Na	588.995	0.028
K	766.490	0.068	Mg	202.582	0.012
Ti	334.941	0.001	Mn	257.610	0.0002
Ba	233.527	0.002	Sr	346.446	0.003
Zn	213.856	0.001	V	309.311	0.001
Cr	267.716	0.003	Pb	220.353	0.021
Cu	324.754	0.003	Ni	221.647	0.002
Co	228.616	0.001	Mo	202.030	0.002
Cd	214.438	0.001	S	182.034	0.031

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 분석 데이터 신뢰도 평가

일반적으로 대기 에어로졸의 분석 신뢰도를 확인하기 위한 방법으로는 양이온과 음이온 간의 이온수지를 비교하는 방법이 이용되고 있다(Harrison *et al.*, 1983; Sequeira and Lung 1995). 이온수지 비교법은 용해된 성분들의 양이온 당량농도의 합( $T_{\text{Cation}}$ )과 음이온 당량농도의 합( $T_{\text{Anion}}$ ) 간의 상관성을 비교하는 방법이다. 대기 에어로졸의 경우 대체적으로 유사한 성분들이 함유되어 있기 때문에 시료의 매트릭스가 비슷하고, 주성분들의 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합간의 상관성은 비교적 직선성을 잘 나타내는 것으로 조사되고 있다. 즉, 다음의 (1)과 (2), 두 식으로부터 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합을 계산하고, 두 양을 비교했을 때 두 양간의 상관계수( $r$ )가 1에 가까울수록 분석 신뢰도가 높다고 볼 수 있다.

$$T_{\text{Cation}} = \sum_{i=1}^m C_i Z_i / W_i \quad (1) \quad T_{\text{Anion}} = \sum_{i=m+1}^n C_i Z_i / W_i \quad (2)$$

식에서  $C_i$ 는 이온  $i$ 의 농도( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),  $Z_i$ 는 이온  $i$ 의 당량수,  $W_i$ 는 이온  $i$ 의 질량이며,  $m$ 은 음이온의 수,  $n$ 은 음이온과 양이온의 수의 합이다(심상규 등, 1994; Miles *et al.*, 1982). 고산지역에서 1992년 3월부터 2002년 5월까지 10년간 채취한 1,757개 시료에 대해  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 양이온과  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  음이온을 분석하고, 양이온과 음이온 당량농도의 합간의 상관성을 조사한 결과를 Table 6과 Fig 5에 나타내었다. 결과에서 보듯이 두 양간의 상관계수는

0.942로 비교적 높은 값을 나타내었고, 본 연구의 에어로졸 수용성 성분 분석 데이터는 비교적 신뢰도가 우수한 것으로 판단된다. 또 양이온과 음이온 당량농도 합간의 불균형도(imbalance)를 조사해 본 결과 96 %의 데이터가 50 % imbalance 이하의 값을 나타내었고, 나머지 4 %가 50 % imbalance 이하의 불균형도를 나타내어 비교적 양호한 결과를 얻을 수 있었다(Ayers and Manton, 1991).

Table 6. Data quality control parameters and % imbalance.

Regression & Imbalance	Results
Number of point	1,757
Slope	1.0356
Intercept	0.0112
Correlation	0.942
≤ 10 % Imbalance	758
10 ~ 20 % Imbalance	565
20 ~ 50 % Imbalance	369
> 50 % Imbalance	65

$$\% \text{ Imbalance} = (T_{\text{cation}} - T_{\text{anion}}) \times 100 / 0.5 \times (T_{\text{cation}} + T_{\text{anion}})$$

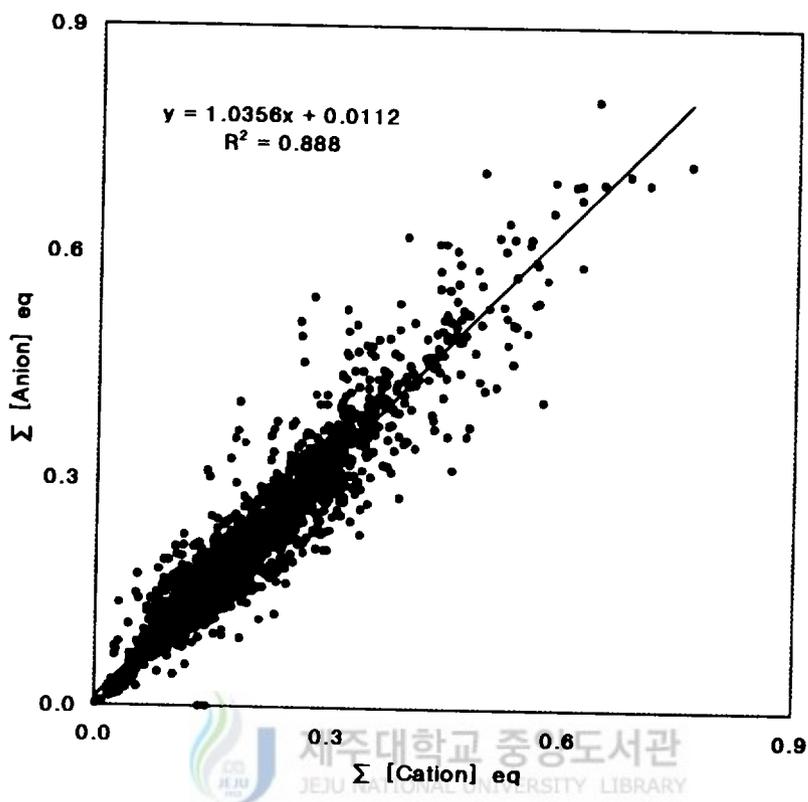


Fig. 5. Correlations between  $[\text{Cation}]_{\text{eq}}$  and  $[\text{Anion}]_{\text{eq}}$  for water-soluble components of aerosols.

## 2. 에어로졸 분석결과

### 1) TSP 에어로졸의 수용성 성분 분석 결과

1992년 3월부터 2002년 5월까지 고산지역에서 채취한 총 1,757개의 TSP 에어로졸 시료에 대해  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 수용성 양이온과  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ 의 수용성 음이온 성분을 분석하고, 이 기간의 전체 평균농도를 Table 7에 수록하였으며, 각 성분의 농도를 Fig 6에 비교하였다. 전체적으로 수용성 성분들의 평균농도는  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순으로 나타났으며, 수용성 성분들 중  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ 의 성분이 각각 46%, 11%, 10%로 전체이온의 68%를 차지하였고, 나머지  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 은 각각 13%, 11%, 2%, 4%, 3%로 비교적 낮은 함량을 나타내는 것으로 조사되었다.

수용성 이온 성분들 중에는  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 이  $6.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 보였다.  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 는 비해염 (non-sea salt)  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도로  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 총 농도에서 해염의 유입에 기인한  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도를 뺀 값이며,  $[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.251 [\text{Na}^+]$ 의 식에 의해 계산된 농도이다(Ho *et al.*, 2003; Nishikawa *et al.*, 1991; Yoshizuzui *et al.*, 1986) 이러한  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  농도는 대체적으로 해양 영향을 배제한 인위적 요인의  $\text{SO}_4^{2-}$  농도로 볼 수 있고, Gao는 중국해의 대기 에어로졸을 측정하여 인위적인 오염원에 의한  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 가 전체  $\text{SO}_4^{2-}$  농도의 약 81~97%를 차지하는 것으로 추정하였다(Gao *et al.*, 1996). 이처럼  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 는 전형적인 인위적 대기오염물질로 대부분 화석연료의 연소에 의해 대기 중으로 배출된 1차 오염물질( $\text{SO}_2$ )이 대기 중에서 화학적인 변환을 거쳐 생성된 2차 오염물질로 알려져 있으며, 일사량 및 유기산화물, 탄소, 암모니아 등의 타 오염물질의 농도에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있다(강병욱 등, 1998). 제주지역의  $\text{SO}_2$  배출은 난방이 22.9%, 산업활동 13.2%, 수송 8.0%, 화력발전이 55.9%로

기여하고 있는 것으로 조사되고 있다. 그리고 부분적으로 해염의 영향을 많이 받고 있고, 에어로졸 분석결과를 기초로 대략 3~10% 정도가 이러한 해양에서 발생하는 생물학적 기원이라는 보고도 있다(Arimoto *et al.*, 1996). 본 연구가 수행된 고산 측정소는 해안가에 위치하고 있어서 해염의 유입이 비교적 큰 편이며, 이를 확인한 결과  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 비율은 대략 93.5%인 것으로 조사되었다. 따라서 측정지역에서의 비해염 황산염의 대부분은 인위적 오염물질에서 기인한 것으로 생각되며, 주변에 오염원이 거의 없는 청정지역임을 감안하면 이 성분의 대부분은 외부에서 유입되었을 가능성이 큰 것으로 보인다.

다음으로 전형적인 인위적 기원의 성분으로 알려진  $\text{NO}_3^-$ 의 평균농도는  $1.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 해염 성분에 이어 높은 농도를 나타내었다.  $\text{NO}_3^-$ 는  $\text{SO}_4^{2-}$ 와 유사하게 1차 오염물질인  $\text{NO}_x$ 가 산화과정을 거쳐 생성되는 2차 오염물질이다.  $\text{NO}_3^-$ 의 경우 낙뢰나 산불 (biomass burning) 등에 의해 자연적으로 발생되어 에어로졸에 유입되기도 한다. 그러나  $\text{NO}_3^-$ 의 대부분은 화석연료의 사용과 관련이 크고, 난방, 자동차, 산업활동 등의 영향으로 발생하는 대표적인 인위적 오염물질이다 (박경운 등, 1994). 그러나  $\text{NO}_3^-$  역시 고산 측정소 현장이 국도와 약 2 km 정도 떨어져 있고, 측정소로부터 가장 가까운 마을이 약 1 km 정도 떨어져 있어서 이동오염원과 먼오염원의 영향을 크지 않는 청정지역임을 감안하면 주로 외부에서 유입되었을 가능성이 큰 성분이다.

또한 비교적 높은 농도를 나타낸  $\text{NH}_4^+$  성분의 평균 농도는  $1.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 보였다.  $\text{NH}_4^+$ 은 대부분은 동물의 배설물, 비료, 식물의 부식 등에 의해 주로 배출되며 이중 약 80% 정도가 동물의 배설물에 의해 발생하는 것으로 보고되고 있다(Howells, 1995).  $\text{NH}_3$  발생량을 결정하는 가장 중요한 인자는 생물학적 활성과 온도, 그리고 비료의 사용량 등인 것으로 알려져 있다(Carmichael *et al.*, 1996; Pio *et al.*, 1996).  $\text{NH}_4^+$ 은 대부분 자연적으로 발생된  $\text{NH}_3$ 가 대기 중에서 수분에 용해된 후 황산 또는 질산 등과 결합하여 생성되며, 가스상 반응으로 생

성되기 때문에 대기 중 농도는 대기 온도와 매우 밀접한 관계가 있다고 알려져 있다.

반면에 토양의 지표 성분인  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 은 각각  $0.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 평균농도를 보였다. 이들 성분들은 주로 토양 유입에 의해 대기 에어로졸에 존재하기 때문에 봄철 황사시에 농도가 크게 증가하는 경향을 나타낸다. 또한 해염으로부터 유래되는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  성분들의 농도는 각각  $1.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 이러한 해염 성분의 유입은 측정소 위치가 바다와 아주 인접한 해안 지역이기 때문에 다른 내륙지방에 비해 훨씬 큰 농도를 나타나는 것으로 조사되었다.

Table 7. Concentrations of water-soluble components in TSP aerosols at the Gosan Site over the period of 1992 to 2002.

Component	Concentration( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			
	Mean	Median	S.D.	Max.
$\text{NH}_4^+$	1.45	1.09	1.17	8.56
$\text{Na}^+$	1.81	1.38	1.46	10.39
$\text{K}^+$	0.41	0.29	0.38	3.40
$\text{Ca}^{2+}$	0.54	0.30	0.82	9.60
$\text{Mg}^{2+}$	0.27	0.22	0.22	2.21
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	6.62	5.57	4.41	26.50
$\text{NO}_3^-$	1.58	1.16	1.52	13.46
$\text{Cl}^-$	1.85	0.84	2.44	19.32

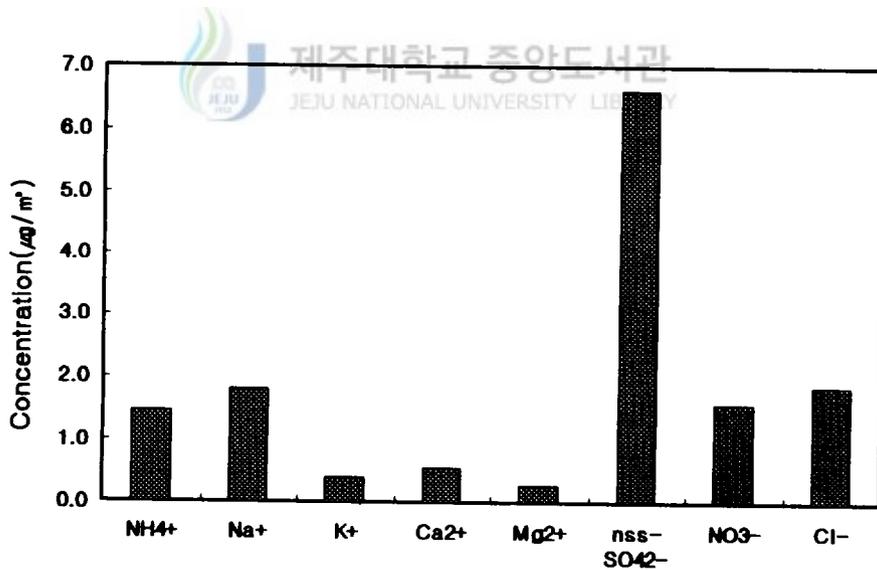


Fig. 6. Mean concentration of water-soluble components in TSP aerosols.

고산지역 대기 에어로졸의 수용성 성분 함량을 제주도내 한라산 1100 고지, 강화도, 그리고 일본의 청정지역 및 중국의 도시지역과 비교하여 Table 8에 수록하였다. 표에서 보는 바와 같이 고산지역의 에어로졸 성분은 국내 청정지역인 한라산 1100 고지보다는 해양 성분들의 농도가 큰 차이를 보이면서 각 성분들이 4 ~ 11배 범위의 높은 농도를 나타내었고, 강화도 지역보다는 대체적으로 낮은 농도를 보였다. 또 일본의 청정지역과 수용성 성분의 농도를 비교해 본 결과 Kagoshima, Tsushima와는 거의 비슷한 수준의 농도를 보였고, 일본열도의 서북쪽에 위치한 Oki Island보다는 훨씬 높은 농도를 보이고 있는 것으로 조사되었다. 그러나 중국의 동쪽에 위치한 Beijing, Jinan, Nanjing 등의 도시지역은 인위적 기원의  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  성분의 농도가 고산지역에 비해 각각 1.3 ~ 3.1배, 8.2 ~ 15.7배, 1.1 ~ 2.2배정도 큰 차이를 보이고 있다. 또 토양 기원의  $\text{Ca}^{2+}$  성분 역시 각각 7.8배, 10.6배, 19.1배정도 높은 값을 보이고 있어서, 이 지역의 오염은 편서풍 풍하에 위치한 한반도 대기질에도 크게 영향을 미칠 것으로 보인다.



Table 8. Comparison of water-soluble ion concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) between Gosan and other sites.

Site	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{nss-SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
Gosan (Jeju)	1.45	1.81	0.41	0.54	0.27	6.62	1.58	1.85
1100(Jeju) <sup>1)</sup>	1.11	0.23	0.26	0.43	0.07	4.46	0.84	0.16
Kangwha <sup>2)</sup>	2.03	1.40	1.50	1.08	0.34	6.51	3.99	2.04
Kagoshima <sup>2)</sup>	2.28	1.99	0.36	0.87	0.41	8.98	1.65	2.19
Tsushima <sup>2)</sup>	1.73	2.18	0.35	0.60	0.27	6.91	1.98	2.14
Oki Island <sup>2)</sup>	0.30	0.74	0.12	0.17	0.08	1.30	0.53	0.62
Beijing <sup>2)</sup>	1.78	0.84	1.19	4.20	0.40	8.84	13.00	1.26
Jinan <sup>2)</sup>	2.53	0.94	2.08	5.71	0.35	12.66	10.83	1.22
Nanjing <sup>2)</sup>	3.13	1.60	4.15	10.3	0.81	20.57	24.85	3.23

<sup>1)</sup> 고은옥, 1999, <sup>2)</sup> Carmichael *et al.*, 1997

## 2) TSP 에어로졸의 금속 및 황 성분 분석 결과

대기 에어로졸을 구성하는 주요 성분들은 비산재, 검댕, 미스트, 해염입자, 토양입자 등이며, 이들은 각종 금속 성분, 이온성 물질, 다환방향족탄화수소 등 위해성 오염물질들을 흡착 또는 내포한 상태로 존재한다(Querol *et al.*, 1998). 일반적으로 입자상 대기오염물질 중의 금속 성분들은 이온성분, 탄소 성분과 함께 주요한 구성 성분으로 그 중 약 30여종이 위해성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 또 에어로졸은 발생기원에 따라 입자의 크기, 밀도, 흡습성 등 물리적 특성이 다르고, 중금속, 수용성 성분의 함량 등 화학적 조성이 다른 특성을 보인다.

특히, 주로 인위적 오염물질에서 배출되는 미세입자 중의 금속성분들은 체류시간이 길고, 인체 내에 흡입되어 큰 피해를 주는 것으로 알려져 있다. 또 입자상 물질 중 금속성분은 입자상 물질의 발생원을 추정하고 각 발생원별 기여율을 산정하는데 있어서 중요한 정보를 제공하게 된다. 일반적으로 각 성분별 발생기원을 보면 Al, Ca, Fe, Zn, Mn, Mg 등은 토양 혹은 먼지의 비산에 의해, Ni, V 등은 연료의 연소 과정에서, Pb는 자동차의 배출가스에서, Cu, Cd, Zn, Cr, Pb 등은 소각 과정에서, Na, K, Mg 등은 해염에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다(Oraviisjarvi *et al.*, 2003; Huang *et al.*, 1994).

본 연구의 경우 1993년부터 1996년까지는 황사의 영향이 큰 봄철에 채취한 에어로졸에 대해서 12종의 금속 성분(Fe, Al, Ca, Zn, Ti, Mn, Pb, V, Ni, Cu, Cd, Cr)을 분석하였고, 1998년부터 2002년까지는 채취한 에어로졸 시료 모두에 대해서 19종의 금속(Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Zn, Pb, Mn, Ti, Ba, Cu, Sr, V, Ni, Cr, Mo, Cd, Co)과 황(S) 성분을 분석하였다. 이러한 분석 결과를 Table 9에 수록하였고, 각 성분들의 농도를 Fig. 7 ~ Fig. 9에 비교하였다.

연구기간의 금속 및 황 성분 전체 평균농도는  $S > Na > Ca > Al > Fe > K > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ba > Sr > Ni > Cu > Cr > Cd > Mo > Co$ 의 순으로 S의 농도가 가장 높게 나타났다. S의 경우 대체적으로 인위적 기원에 의해

발생되는 것으로 알려져 있고, 본 연구에서는 1953.4 ng/m<sup>3</sup>로 가장 높은 농도를 나타내었다. 다음으로 전형적인 토양기원 성분으로 알려진 Al, Fe, Ca의 농도가 각각 826.2 ng/m<sup>3</sup>, 725.5 ng/m<sup>3</sup>, 831.9 ng/m<sup>3</sup>로 높게 나타났으며, 에어로졸 입자의 주요 구성 성분임을 확인할 수 있었다. 또한 해염 및 토양으로부터 동시에 유래되는 것으로 알려진 Na, Mg의 농도도 1574.7 ng/m<sup>3</sup>, 440.4 ng/m<sup>3</sup>로 비교적 큰 값을 나타내어 고산지역이 해염의 영향을 비교적 크게 받고 있음을 알 수 있었다. 이처럼 고산지역 대기 에어로졸 조성은 Na, Ca, Al, K, Fe, Mg 등과 같은 해염 및 토양 기원 성분들이 주류를 이루고 있고, 내륙의 경우에 비해 상대적으로 해염입자의 유입이 큰 것으로 나타나고 있다.

대기 중의 중금속들 중에는 Pb만이 대기 환경기준물질로 정해져 있고, 국내의 규제치는 연평균 500 ng/m<sup>3</sup>이다. 대기 중의 Pb는 주로 자동차에서 발생되고 있으며, 대부분의 국가에서 유연휘발유의 사용을 억제하고 무연휘발유를 사용을 유도하고 있어서 그 농도가 점차적으로 감소하는 추세에 있다. 유럽에서는 유연휘발유의 사용 규제로 1990년에 Pb의 인위적 배출이 60% 감소하였고, 1995년 이후에는 감소 추세가 둔화되고 있다. 고산 지역에서 측정된 Pb의 농도는 35.4 ng/m<sup>3</sup> 값을 보여 비교적 농도가 낮은 것으로 확인되었다. 또한 Zn은 지각에 존재하여 토양 입자로부터 유래되고 있고, 인위적 요인으로는 소각과정에서 주로 발생되고 있는 것으로 알려져 있다. 고산지역의 Zn 농도는 49.5 ng/m<sup>3</sup>로 이 역시 도시지역보다는 많이 낮은 값을 나타내었다. 다음으로는 Ti, Mn이 비교적 높은 농도를 나타내어 각각 31.6 ng/m<sup>3</sup>, 20.8 ng/m<sup>3</sup>의 값을 보였다. 반면에 V, Ni, Cu, Cd, Cr 등의 농도는 각각 8.4 ng/m<sup>3</sup>, 5.5 ng/m<sup>3</sup>, 4.8 ng/m<sup>3</sup>, 1.2 ng/m<sup>3</sup>, 3.2 ng/m<sup>3</sup>로 다른 성분들에 비해 상대적으로 낮은 것으로 조사되었다.

Table 9. Concentrations( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) of metals and sulfur in TSP aerosols the Gosan Site over the period of 1993 to 2002.

Element	Mean	Median	S.D.	Maximun
Al	826.2	333.7	2223.4	25966.5
Fe	725.5	300.0	1800.3	23355.2
Ca	831.9	342.6	1941.7	22818.1
Na	1574.7	1187.8	1260.1	8687.6
K	508.6	256.8	1014.6	12198.7
Mg	440.4	262.9	599.2	4676.1
S	1953.4	1526.1	1552.4	11726.6
Ti	31.6	17.8	44.4	277.4
Mn	20.8	11.4	34.1	506.1
Ba	7.6	3.3	14.4	133.1
Sr	5.7	3.3	8.6	104.5
Zn	49.5	32.1	57.2	481.2
V	8.4	5.2	13.8	177.0
Cr	3.2	2.0	4.8	47.5
Pb	36.6	23.4	44.1	323.4
Cu	4.8	3.2	6.1	55.2
Ni	5.5	2.9	8.7	73.9
Co	0.8	0.5	1.2	11.6
Mo	5.5	2.9	8.7	73.9
Cd	1.2	0.8	1.1	6.5

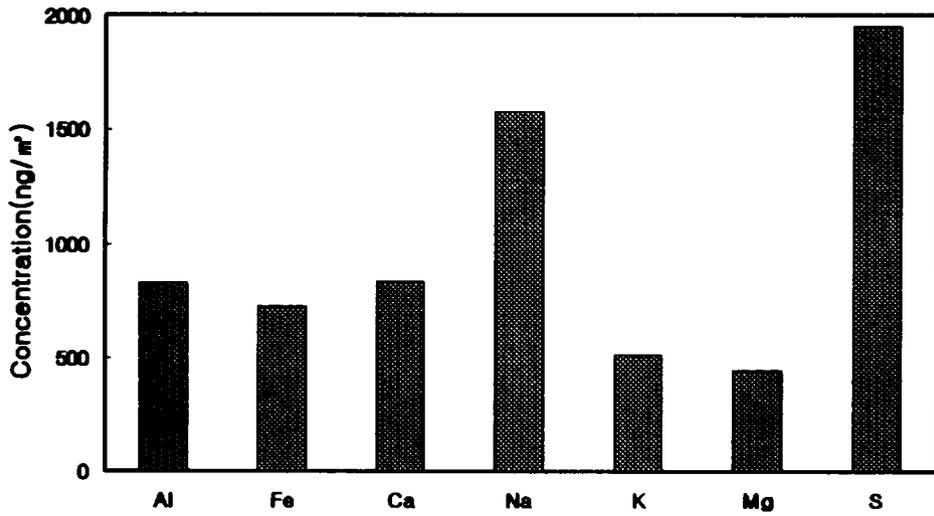


Fig. 7. Mean concentrations of Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, and S in TSP aerosols.

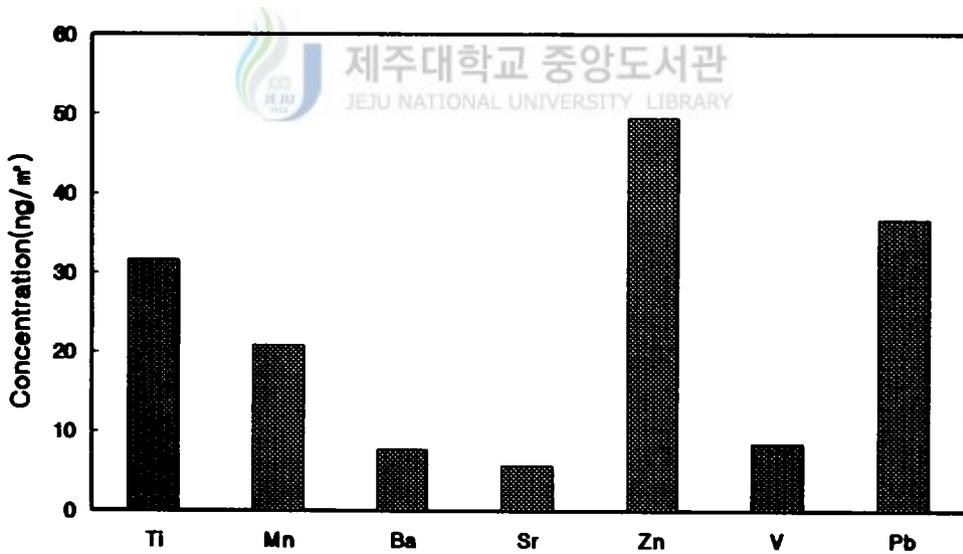


Fig. 8. Mean concentrations of Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, and Pb in TSP aerosols.

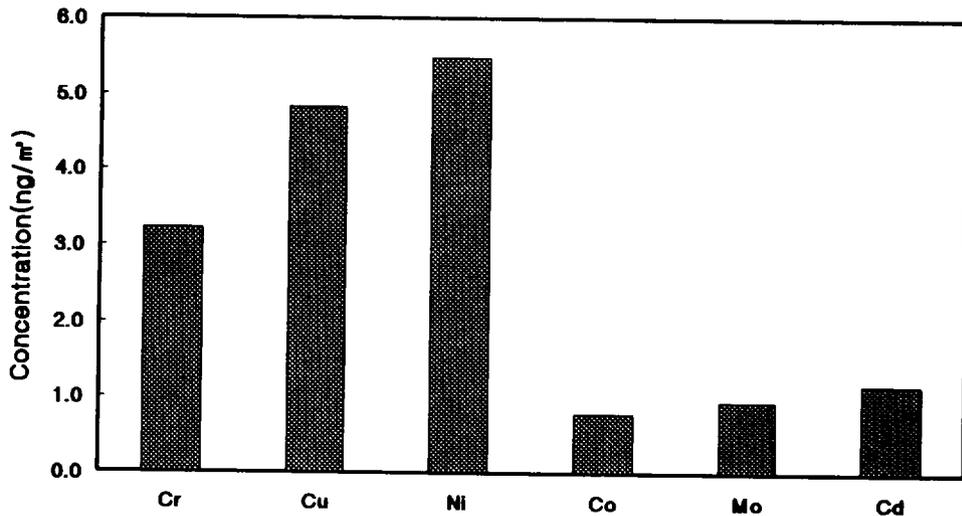


Fig. 9. Mean concentrations of Cr, Cu, Ni, Co, Mo, and Cd in TSP aerosols.

또한 고산지역 대기 에어로졸의 금속성분 농도를 국내외의 타 지역과 비교하여 Table 10에 수록하였다. 본 연구에서 측정된 금속 농도를 제주도 동쪽에 위치한 성산포 지역의 농도와 비교해 본 결과 Al과 Na은 더 낮고 이를 제외한 나머지 성분들이 약간 더 높은 경향을 보였다(최만식과 박은주, 1999). 그러나 성산포의 경우 1995년 5월부터 1996년 4월까지 1년간 총 76회에 걸쳐 비교적 단기간에 측정한 결과이기 때문에 좀 더 장기적인 측정을 거쳐 제주도 동서 지역 간 차를 비교해야 할 것으로 보인다. 국내 내륙 청정지역인 소백산에서 측정된 결과와 비교하면 토양 성분 중 Al은 더 낮으나 Fe와 Ca은 더 높은 농도를 나타내었고, 해염 성분인 Na와 Mg은 훨씬 더 높은 농도를 보였으며, 나머지 다른 금속 성분들은 서로 비슷한 농도를 나타내었다. 또 서해안에 위치한 만리포의 경우와 비교해 본 결과 해염기원의 성분들은 서로 비슷한 농도를 보였으나

나머지 토양 성분과 Zn, Pb 등의 중금속 성분들은 만리포에서 훨씬 더 높은 농도를 나타내었다. 또한 고산지역의 농도를 국내 대전공단의 농도와 비교해 본 결과 Na와 Mg만 고산지역이 더 높을 뿐이고, 나머지 모든 성분들은 대전공단이 2 ~ 10배 더 높은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. 그리고 국외 핀란드의 전원지역(Kuopio)에서 측정한 결과를 고산지역과 비교해 보면 토양 기원의 성분들은 Al이 Kuopio 지역에서 대략 2배정도 더 높고 나머지 Fe, Ca 성분들은 서로 비슷한 농도를 나타내는 것으로 확인되었다. 그러나 해양기원의 Na 성분은 고산 지역이 Kuopio에 비해 3.6배나 큰 농도를 나타내었고, 나머지 미량 금속 성분들은 오히려 고산지역에서 더 높은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다.

Table 10. Comparison of metal concentrations(ng/m<sup>3</sup>) between Gosan and other sites.

Element	Gosan	<sup>1)</sup> Sung-sanpo	<sup>2)</sup> Mt. Soback	<sup>2)</sup> Mallipo	<sup>2)</sup> Daejeon Industrial	<sup>3)</sup> Kuopio in Finland
Al	453.6	610	640	1770	1406.9	940
Fe	749.3	440	370	800	1407.4	840
Ca	734.9	460	650	1110	1230.7	650
Na	1391.0	1600	220	1770	875.3	390
K	692.3	-	-	-	714.7	250
Mg	455.4	350	220	440	386.8	320
Ti	33.5	-	-	-	50.8	64
Mn	20.8	13.8	14.1	25.4	47.3	21
Ba	6.9	-	-	-	31.0	12
Zn	48.0	19.7	40.9	69.0	212.2	18
V	7.4	-	-	-	12.5	5.8
Cr	4.5	-	-	-	25.9	2.4
Pb	35.4	16.3	40.9	69	219.5	10
Cu	4.7	-	-	-	47.0	30
Ni	5.4	1.7	2.0	3.14	35.9	3.3
Co	0.7	0.3	0.3	0.39	1.4	-
Cd	1.2	0.5	0.6	0.81	3.1	-

<sup>1)</sup>TSP (최만식과 박은주, 1999), <sup>2)</sup>PM<sub>10</sub> (이진홍 등, 2002),

<sup>3)</sup>PM<sub>10</sub> (Jari *et al.*, 1998)

### 3) PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 수용성 성분 분석 결과

대기 중의 에어로졸 입자는 크기에 따라 크게 2.5  $\mu\text{m}$  이상의 조대입자(coarse particle)와 2.5  $\mu\text{m}$  미만의 미세입자(fine particle)로 분류된다. 조대입자는 비산된 토양입자, 해염 등과 같이 기계적 분쇄과정을 거쳐 생성되며 대부분 자연적 발생원에 의해 생성된다. 조대입자는 일반적으로 대기 중에서의 체류시간이 짧고 호흡시 비강에서 걸러지기 때문에 인체에 대한 피해는 상대적으로 적은 편이다. 그러나 입자크기가 2.5  $\mu\text{m}$  이하의 미세먼지는 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 의해 발생된 오염물질과 기체상 오염물질이 입자상으로 전환된 2차 입자로 구성되어 있다. 이러한 미세먼지는 황산염, 강산, 암모늄, 질산염, 유기화합물, 중금속 등을 포함하고 호흡시 폐 내부까지 깊숙이 흡수되기 때문에 인간의 건강에 피해가 큰 것으로 알려져 있다. 일부 연구결과에 의하면 대기 에어로졸은 폐렴, 폐 기능 손실, 천식 등 호흡기 질환뿐만 아니라 심장혈관, 암발생과도 크게 관련이 있는 것으로 보고되고 있다(U. S. EPA, 1996). 이처럼 미세입자는 인체에 대한 위해도가 조대입자에 비하여 매우 높을 뿐만 아니라, 먼 거리까지 이동하여 넓은 지역으로 확산되는 경향을 보이며, 시정장애에도 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 대기 중에서 시정장애에 주로 영향을 미치는 입자는 0.1 ~ 1.0  $\mu\text{m}$ 인 미세입자로 입자에 함유된 황산염, 질산염 및 탄소성분이 시정장애에 크게 기여하는 것으로 보고되고 있다(윤순창과 이강웅, 1998; 백남준 등, 1996; Conner *et al.*, 1991).

현재 우리 나라 대기환경기준에는 총먼지(total suspended particulate, TSP)와 미세먼지(PM<sub>10</sub>)만을 설정하고 있다. 1994년까지는 TSP 항목에 대해서만 장·단기 기준을 시행해 왔으나 10  $\mu\text{m}$  이상의 큰 먼지는 대부분 호흡기 상부기관에서 걸러지기 때문에 먼지로 인한 건강장해를 예측하거나 대기오염을 평가하는 데는 TSP보다 PM<sub>10</sub>이 더 적합한 것으로 알려지면서 1995년부터는 PM<sub>10</sub> 항목이 새로이 추가되었다. 그리고 2001년에는 PM<sub>10</sub>의 연간 평균치 70  $\mu\text{m}/\text{m}^3$ , 24

시간 평균치  $150 \mu\text{m}/\text{m}^3$ 으로 그 기준을 더욱 강화시켰다. 그러나 최근 많은 연구에서  $\text{PM}_{10}$ 보다 더 미세한 먼지를 기준으로 설정하고 그 기준농도도 낮추어야 한다는 주장이 제기되고 있다. 이미 미국 등 일부 선진국에서는  $2.5 \mu\text{m}$ 이하의 미세먼지에 대한 대기오염기준을 설정하고 있다. 미국의 경우  $\text{PM}_{10}$  기준치를 설정하여 시행해오다  $\text{PM}_{2.5}$  기준치(24시간 평균  $65 \mu\text{m}/\text{m}^3$ , 연평균  $15 \mu\text{m}/\text{m}^3$ )를 새로이 추가하여 미연방 대기질 기준(National Ambient Air Quality Standard, NAAQS)을 더욱 강화하였다(U. S. EPA, 1997). 우리나라에서도 최근 들어 대기 미세분진에 대한 관심이 더욱 고조되고 있고,  $\text{PM}_{2.5}$ 는 아직 법적으로 규제하고 있지 않지만  $\text{PM}_{2.5}$  입자의 특성과 관련된 연구가 활발히 진행 중이다. 그리고 조만간  $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 기준도 추가될 전망이다.

본 연구에서는 이러한 미세입자 조성을 TSP와 비교하기 위한 목적으로 고산 지역에서  $\text{PM}_{2.5}$  미세 에어로졸 시료를 동시에 채취하였다. 1997년 10월부터 2001년 12월까지 총 273개의  $\text{PM}_{2.5}$  미세 에어로졸 시료를 채취하여 수용성 성분을 분석한 결과를 Table 11에 수록하였다. 그리고 그 농도를 Fig. 10에 비교하였다. 측정기간 중  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸의 평균중량농도는  $19.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 보였고,  $\text{PM}_{2.5}$  미세 에어로졸에서 수용성 성분의 함량은 전체적으로  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 의 농도 순으로 나타났다. 이 중 미세입자의 주요 성분이며 인위적 기원을 나타내는  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  성분의 농도는 각각  $4.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 큰 값을 보였다. 반면에  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 농도는 각각  $0.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 그 함량이 상대적으로 낮고, TSP에 비해  $\text{PM}_{2.5}$  입자에서 그 함량이 감소한 것으로 확인되었다. 또  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 의 농도 역시 각  $0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 TSP에 비해 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다.

Table 11. Concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble components in  $\text{PM}_{2.5}$  aerosols at the Gosan Site over the period of 1997 to 2002.

Component	Mean	Median	S.D.	Maximum
$\text{NH}_4^+$	1.33	1.05	1.14	8.43
$\text{Na}^+$	0.38	0.28	0.34	2.66
$\text{K}^+$	0.26	0.19	0.27	2.73
$\text{Ca}^{2+}$	0.16	0.07	0.34	3.24
$\text{Mg}^{2+}$	0.06	0.05	0.06	0.35
$\text{nss-SO}_4^{2-}$	4.09	3.46	3.03	20.92
$\text{NO}_3^-$	0.98	0.50	1.62	15.22
$\text{Cl}^-$	0.27	0.14	0.39	3.07

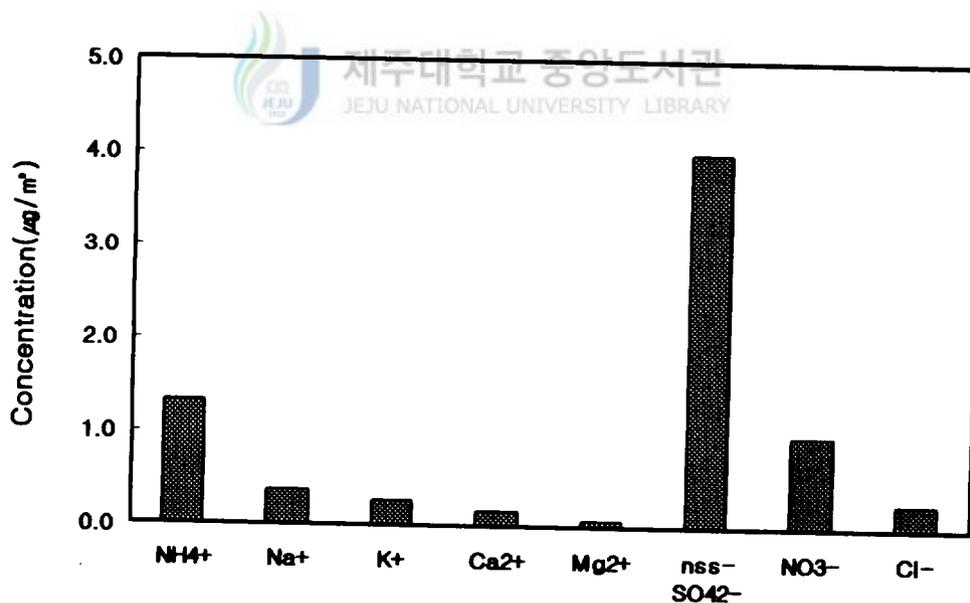


Fig. 10. Mean concentrations of water-soluble components in  $\text{PM}_{2.5}$  aerosols.

[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]의 질량비는 대기 중에서 황과 질소의 고정오염원과 이동오염원의 상대 기여도를 나타낸다(Arimoto *et al.*, 1996). 중국의 경우 가솔린 연료의 황 함량이 0.12%, 디젤 연료의 황 함량이 0.2%이고, 연소 시 SO<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub>의 비는 가솔린 연료가 1:13, 디젤 연료가 1:8로 조사되고 있다. 그리고 중국 Shanghai의 경우 황 함량이 1%인 석탄을 주연료로 사용하고 있고, 연소시 SO<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub>의 비가 2:1의 비를 나타내는 것으로 알려져 있다(Ye *et al.*, 2003; Yao *et al.*, 2002). 미국 캘리포니아의 Los Angeles 도심과 Rubidoux에서 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]의 질량비를 측정된 결과 각각 2와 5로 비교적 높게 나타나는 것으로 보고되고 있다. 이러한 이유는 남부 캘리포니아의 경우 석탄 연료를 사용하지 않고, 고정오염원에 비해 상대적으로 이동오염원의 비중이 높기 때문이다(Arimoto *et al.*, 1996). 반면에 중국은 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]의 질량비가 0.3 ~ 0.5 정도로 낮은 값을 보이는데 이는 황을 포함한 석탄을 주로 사용하기 때문이다. Shanghai의 경우 계절에 따라서 9월에 최소, 12월에 최대값을 나타내며, 이 비가 0.1 ~ 0.7의 범위를 보이고 있다. 또 PM<sub>2.5</sub> 미세 에어로졸에서 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 질량비를 측정된 결과를 보면 Shanghai와 300 km 떨어진 Nanjing의 경우 1.0의 값을 나타내고, 각각 30 km와 80 km 떨어진 Cheshan과 Changshu에서는 0.5 ~ 0.7의 질량비를 나타내는 것으로 보고되어 있다(Xu *et al.*, 2002). 이처럼 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 질량비가 클수록 고정오염원보다는 자동차와 같은 이동오염원의 영향이 크고, 반대로 이 값이 작을수록 고정오염원의 영향이 큰 경향을 보인다(Yao *et al.*, 2002).

본 연구에서 측정된 데이터를 이용하여 고산지역의 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 질량비를 비교해 본 결과 평균 0.24 정도로 아주 작게 나타났다. 이는 남부 캘리포니아 지역에 비해서 훨씬 작고, 중국의 Shanghai 등과는 거의 유사한 비율이다(Yao *et al.*, 2002; He *et al.*, 2001). 그러나 제주도의 경우 주요 에너지원은 유류와 가스류에 의존하고 있고 석탄의 사용량은 아주 미미하다. 또 산업 시설이 거의

없고 인구밀도도 낮기 때문에 고정 오염원에 비해 상대적으로 자동차에 의한 이동오염원의 영향이 더 클 것으로 추정된다. 특히 고산 측정소 현장이 가장 가까운 마을이 약 1 km 정도 떨어져 있고, 가까운 국도와도 약 2 km 정도 떨어진 곳에 위치하고 있기 때문에 면오염원과 이동오염원 모두의 영향이 그리 크지 않는 곳에 위치하고 있다. 이러한 점들을 종합해 보면 고산지역의 대기 에어로졸 성분은 제주도에서 자체적으로 발생하기보다는 외부에서 유입됐을 개연성이 큰 것으로 추정된다.

또한 고산 지역과 제주도 내 한라산 1100 고지, 그리고 대표적인 국내 타 청정지역에서 측정한 수용성 성분의 농도를 Table 12에 비교하였다(이종훈 등, 1997). 이들 네 곳의 청정지역들 중에는 한라산 1100 고지에서 모든 성분들이 가장 낮은 농도를 보였고, 특히 해염 성분의 농도가 아주 낮게 나타났다. 이는 1100 고지가 높은 고도에 위치하고 있는 반면 나머지 세 측정소는 모두 해안가와 가까운 거리에 위치하고 있기 때문인 것으로 보인다. 먼저 고산 지역과 제주도내에 근접한 거리에 있는 한라산 1100 고지의 대기 에어로졸 조성을 비교해 보면 고산 지역의  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  농도가 대략 1.7 ~ 3.3배정도 더 높은 값을 보였고, 해염 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 의 경우 2 ~ 3배정도 더 높은 농도를 보였다. 이는 고산 측정소가 해안가에 위치하고 있고 고도가 72 m 정도인 반면 1100고지는 한라산 1100 m의 고지대에 위치하고 있기 때문에 고도 차이에 기인한 것으로 보인다.

또 고산, 강화, 태안 세 지역 간의 농도를 비교해 본 결과  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NH}_4^+$  농도는 강화가 가장 높고 다음으로 고산, 태안의 순으로 나타났다. 그러나  $\text{NO}_3^-$  농도는 강화가 가장 높고 다음으로 태안, 고산의 순으로 고산지역이 가장 더 낮은 값을 보여,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ 와는 다른 경향을 나타내었다.

Table 12. Comparison of mean concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble components between the Gosan Site and other remote sites in Korea.

Site	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
Gosan	1.33	0.38	0.26	0.16	0.06	4.09	0.98	0.27
1100 Mt. Halla <sup>1)</sup>	0.61	0.13	0.20	0.15	0.03	2.57	0.24	0.08
Kanghwa <sup>2)</sup>	3.37	0.42	0.57	0.19	0.06	5.35	3.02	0.61
Taeon <sup>2)</sup>	0.90	1.35	0.23	0.56	0.15	3.83	1.23	1.11

<sup>1)</sup> 고은옥, 1999, <sup>2)</sup> 이종훈 등, 1997

### 3. 연도별 농도 변화

#### 1) 수용성 성분의 연도별 농도 변화

1992년부터 2002년까지 약 10년간 고산지역 TSP 대기 에어로졸의 성분을 분석한 결과를 이용하여 에어로졸 조성의 장기변화를 조사하였다. 연구기간 동안 측정된 각 수용성 성분들의 연도별 평균농도를 정리하여 Table 13에 수록하였고, 또 이들의 농도 변화를 그래프로 비교하여 Fig 11에 나타내었다. 이 기간의 각 성분들의 농도 변화를 보면 대체적으로  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$  및  $\text{Cl}^-$ 의 농도가 점차적으로 증가하는 경향을 보였고, 나머지 성분들은 비교적 큰 변동이 없는 것으로 나타났다.

먼저 수용성 성분들 중 가장 높은 농도를 보인  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  농도를 비교해 보면 1992년에  $6.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1993년  $6.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1994년  $7.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1995년  $6.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1996년  $7.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1997년  $6.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1998년  $6.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1999년  $5.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2000년  $6.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2001년  $5.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2002년  $6.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 전체 기간 중 1996년에  $7.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최대농도를 보인 반면 2001년도에  $5.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 낮은 농도를 나타내었다. 그러나 1996년의 경우 기기의 고장으로 1월부터 7월 중순까지만 시료를 채취하였고, 8월부터 12월까지는 시료를 채취하지 못하였다. 따라서 비교적 농도가 낮은 여름철 데이터가 대부분 누락되어 있어서 실제 연평균농도는 이보다는 좀 더 낮을 것으로 판단되며, 이러한 이유로 데이터의 대표성도 약간 결여된 것으로 보인다. 1996년을 제외한 나머지 기간 중에는 1994년에  $7.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높고, 나머지 기간에는  $5.55 \sim 6.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$  범위의 농도를 유지한 것으로 나타나고 있다.

황화합물의 경우 강수나 에어로졸 생성에 중요한 역할을 하고 있고, 대류권 하부에 주로 2일에서 1주일정도 체류하면서 보통 수백 ~ 수천 km까지 이동이 가능한 것으로 조사되고 있다. 대기 중으로 배출된  $\text{SO}_2$ 는 장거리이동 과정 중에

서 입자상 황산염으로 전환되어 대기 에어로졸 입자에 존재하게 되고, 직접적으로는 빛의 산란 혹은 흡수, 간접적으로는 구름의 응결핵으로 작용하여 구름 내 물리현상에 영향을 주고, 지구복사 체계를 변화시키는 역할을 하는 것으로 보고되고 있다. Charlson *et al.* (1991)에 의하면 황산염의 전지구적 냉각률은 약  $-1.1 \text{ W/m}^2$ 로써  $\text{CO}_2$  및 다른 온실가스에 의한 온실효과(각각  $1.5, 0.95 \text{ W/m}^2$ )에 필적하는 수준이라고 보고하고 있으며, IPCC (1995) 보고서에 따르면 지구온난화가스에 의한 복사 증가량이  $2.0 \sim 2.8 \text{ W/m}^2$ 인 반면에 인위적인 입자의 복사냉각 효과는  $0.3 \sim 3.5 \text{ W/m}^2$  정도로 지역에 따른 편차가 크다고 보고하고 있다(김병곤 등, 1999). 또  $\text{SO}_2$ 에서 변환된 황산염 입자는 대기 중에 부유하면서 아시아 몬순지역의 강우 패턴을 변화시키거나 농작물의 수확 감소, 산성화된 물질의 침적으로 인한 수산 어획고의 감소, 아시아 기후변화, 산성화된 미세입자의 증가, 그리고 시정장애 유발 등 광범위한 영역에 걸쳐 대류권 화학 메카니즘에 영향을 미치고 있는 것으로 보고되었다(Huebert *et al.*, 1998).

$\text{SO}_4^{2-}$ 의 배출원은 대부분 화석연료이다. 특히 석탄 중에 함량이 높기 때문에 1990년대 이후 선진국을 중심으로 많은 국가들이 석탄 사용을 억제하고 있어서 그 농도가 서서히 감소되는 추세에 있다. 그러나 우리나라와 인접한 중국은 최근 급속한 경제성장으로 에너지 사용량이 크게 증가하고 있고, 사용 연료의 76%를 석탄에 의존하고 있으며, 대부분 황 함량이 높은 석탄을 사용하고 있다. 때문에 중국의  $\text{SO}_2$  배출량은 지난 20년간 3배 이상 증가했으며 당분간은 더욱 증가할 것으로 예측된다. 이렇게 발생한 아황산가스는 장거리 이동(long-range transport) 현상에 의해 편서풍을 타고 한반도로 이동하여 대기질에 크게 영향을 미치고 있는 것으로 조사되고 있다. 이러한 영향을 파악하기 위한 목적으로 본 연구의 측정 결과를 토대로 장기간의  $\text{SO}_4^{2-}$  농도 변화를 조사해 본 결과 Fig. 12에서 보는 바와 같이 아직까지는 뚜렷한 증가 추이를 발견할 수 없었다. 그러나 본 연구의 측정이 3일 간격으로 수행되었고 강수일을 배제시키지 못한

점 등의 문제가 있기 때문에 데이터의 대표성 확보를 위해 더 지속적으로 측정이 이루어져야 할 것으로 보인다. 또 기류 이동 방향에 따라 중국으로부터 대기가 이동할 때의 농도 변화를 비교해 보는 방법 등으로 그 추세를 파악해 보는 것이 바람직해 보인다.

질소산화물 역시 인위적 오염원의 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다. 전 지구적 배출수지에 따르면 질소산화물은 자연적 배출이 전체의 약 40%를 차지하고 있는 것으로 보고되었다(Yienger and levy, 1995; Logan, 1983). 그러나 인구가 밀집된 지역에서는 질소산화물의 대부분이 인간 활동에 의해 배출되고 있고, 에너지 사용량에 따라 그 배출량이 크게 좌우된다. 질소산화물은 대기 중에서 히드록시라디칼이나 과산화물과 반응하여 질산으로 전환되며, 질산 또는 질산염의 형태로 대기 에어로졸에 유입된다. 고산지역 TSP 에어로졸에서  $\text{NO}_3^-$ 의 농도를 연도별로 비교해 본 결과 1992년부터 2002년까지 연도별로 각각 0.91, 1.27, 1.26, 1.54, 2.10, 1.32, 1.84, 1.93, 2.06, 1.96, 2.79  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 보였다. 연구기간 중 2002년에 2.79  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최대농도를 보였고, 1992년에 0.91  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최소농도를 나타내었다. 그리고 Fig. 13에서 보는 바와 같이  $\text{NO}_3^-$  농도는 전체적으로 해가 거듭 될 수록 서서히 증가하는 추세를 나타내었다.

또한 수용성 양이온 중  $\text{NH}_4^+$ 의 연별 평균농도를 보면 1992년에 1.66  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1993년 1.51  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1994년 1.74  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1995년 1.10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1996년 1.42  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1997년 1.36  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1998년 1.49  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1999년 1.22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2000년 1.66  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2001년 1.24  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2002년 1.65  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 1994년에 1.74  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최대농도를 보인 반면 1999년에 1.22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최소농도를 나타내었다. 그리고  $\text{NH}_4^+$  성분은  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도 변화와 잘 일치하는 경향성을 보였고,  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  두 성분간의 상관성이 크게( $r=0.83$ ) 나타나는 특징을 보였다.

토양의 주요 지표성분으로 알려져 있는  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농도를 연도별로 비교해 본 결과  $\text{Ca}^{2+}$ 는 1992년부터 2002년까지 각각 0.33, 0.55, 0.50, 0.54, 0.53, 0.46, 0.60,

0.45, 0.51, 0.83, 1.11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 2001년과 2002년에 각각 0.83  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1.11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 높은 농도를 보였고, 1992년에 0.33  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 낮은 농도를 나타내었다. 대기 에어로졸의  $\text{Ca}^{2+}$  농도는 주로 토양입자의 유입에 기인하기 때문에 황사의 영향을 가장 크게 받는 성분이다. 따라서 봄철에 농도가 크게 증가하는 경향을 보이고 있으며, 2002년에 농도가 높은 이유도 2002년의 경우 5월까지만 시료를 채취했기 때문에 다른 해에 비해 상대적으로 봄철의 시료가 많이 포함되면서 농도가 크게 나타난 것으로 판단된다. 그리고 대체적으로 해가 거듭 될수록 점차 농도가 증가하는 추세를 보였다. 본 연구기간 동안 황사 발생 일수를 보면 1993년(3회, 7일), 1995년(3회, 5일), 1998년(3회, 10일), 2001년(7회, 10일), 2002년(5회, 9일) 등으로 최근 들어 황사일수가 많아졌고, 그 농도도 증가하는 경향을 보이고 있기 때문에  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농도 변화도 이와 무관하지 않을 것으로 추정된다. 전체적으로 연별 변화를 보면  $\text{Ca}^{2+}$  농도는 황사가 적었던 시기 보다 높은 시기일수록 높은 농도를 나타내었으며, 특히 황사가 심했던 2001년에는 0.83  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 이전 어느 해보다도 높은 농도를 보이고 있다. 이러한 황사의 영향은 다른 토양의 지표성분인 Al, Fe, Ca 등의 금속성분 분석 결과와 연계시켜 검토하면 좀더 명확하게 규명이 될 것으로 생각된다.

또 에어로졸 중의  $\text{K}^+$ 은 인위적 기원 및 토양 기원을 동시에 나타내는 성분으로 알려져 있다. 고산지역 에어로졸의  $\text{K}^+$  함량은  $\text{Mg}^{2+}$ 과 함께 가장 낮은 농도를 보였고, 0.32 ~ 0.53  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위로 1997년에 0.53  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최대농도를, 2001년에 0.32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최소농도를 나타내었다.

반면에 해염 기원의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  및  $\text{Mg}^{2+}$ 의 농도를 보면 1992년~2002년에  $\text{Na}^+$ 는 1.20 ~ 2.62  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{Cl}^-$ 는 1.15 ~ 2.65  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 는 0.18 ~ 0.40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 서로 비교적 큰 차이를 보이지 않았다. 또  $\text{Na}^+$ 는 2001년에 2.62  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{Cl}^-$ 는 1993년에 2.65  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 는 2002년에 0.40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 보였고, 1992년에  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 농도가 각각 1.20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1.15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 0.18  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 모두 최소농도

를 나타내었다. 그러나 이들 성분들은 대부분 대기오염과는 무관하게 해양의 영향에 의해 대기 에어로졸에 유입되기 때문에 연도별 추세는 별다른 의미를 나타내지 않는다.

한편 1997년 10월부터 2002년 6월까지 5년간  $2.5\ \mu\text{m}$  미만의  $\text{PM}_{2.5}$  미세입자를 채취하여, TSP와 동일한 수용성 성분들을 분석하고, 그 결과를 연도별로 평균하여 Table 14에 수록하였다. 그리고 이들의 농도 변화를 그래프로 비교하여 Fig. 14에 나타내었다. 먼저 1997년부터 2002년까지  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸의 연도별 평균중량농도를 보면 1997년  $20.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1998년에  $13.9\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1999년  $20.9\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2000년  $21.2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2001년  $19.8\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2002년  $23.7\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  등으로 이 기간 중 중량농도는 연도별로 큰 차이를 보이지는 않았고, 2002년에  $23.7\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도, 1998년에  $13.9\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 낮은 농도를 보였다. 그러나 2002년의 경우 측정기간이 겨울과 봄철에 편중되어 있는 농도이기 때문에 연간 전체적으로는 이보다 더 낮은 농도를 나타낼 것으로 보인다. 각 성분들의 농도를 비교해 보면  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸에서도  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  성분의 농도가  $3.12 \sim 5.12\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 다른 성분들에 비해 높게 나타났으며, 2000년도에 최대농도, 2002년에 최소농도를 보였다. 또  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸의 총 질량에 대한  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 비중은 1997년에 23%, 1998년에 25%, 1999년에 22%, 2000년에 24%, 2001년에 18%, 2002년 13%로 13~25%의 범위를 보였다. 이처럼 2001년과 2002년에  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 함량이 감소한 것은 이 해 봄철에 황사가 집중적으로 나타나 토양 입자의 유입이 크게 증가했기 때문에 상대적으로  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 함량이 감소한 것으로 추정된다.

$\text{PM}_{2.5}$  미세입자에서  $\text{NO}_3^-$ 의 농도는 1997년에  $0.18\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1998년  $0.38\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1999년  $0.93\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2000년  $1.74\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2001년  $0.69\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2002년  $1.41\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 2000년에 최대농도를 보였고, 1997년에 최소농도를 나타내었다. 그리고 미세입자에서  $\text{NO}_3^-$ 의 농도 역시 TSP에서와 동일하게 해가 거듭될수록 점차적으로 증가하는 경향을 보였다.

다음으로 수용성 양이온 성분 중  $\text{NH}_4^+$ 는 1997년에  $1.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1998년  $0.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1999년  $1.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2000년  $1.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2001년  $1.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2002년  $1.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2000년에 최대농도를, 1998년에 최소농도를 나타내었으며,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와는 아주 유사한 추세를 나타내는 것으로 확인되었다.

일반적으로 토양입자와 해염입자는 주로 조대입자에 분포되고 미세입자에서의 농도는 상대적으로 낮은 분포를 나타내는 것으로 알려져 있다.  $\text{Ca}^{2+}$ 는 주로 토양입자에서 유래되고 있기 때문에 미세입자에서는 TSP에 비해 훨씬 낮은 농도를 나타낸다. 측정기간의  $\text{Ca}^{2+}$  농도를 보면 1997년  $0.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1998년  $0.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1999년  $0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2000년  $0.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2001년  $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2002년  $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 2002년에 최대농도, 1997년에 최소농도를 보였고, 이 성분 역시  $\text{NO}_3^-$ 와 마찬가지로 계속해서 농도가 증가하는 경향을 보였다. 그러나  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{NO}_3^-$ 은 서로 발생원이 전혀 다른 성분들로 이들 두 성분들이 유사한 증가 경향을 나타내는 것은  $\text{NO}_3^-$  성분이 타 지역에서 발생되어 동일한 경로를 거쳐 제주지역 대기로 이동되었을 가능성을 암시한다.

또한 해염 성분인  $\text{Na}^+$ 은  $0.27 \sim 0.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{Cl}^-$ 은  $0.18 \sim 0.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도 범위를 나타내었으며, 측정기간 동안 거의 비슷한 농도를 보이는 것으로 조사되었다. 그리고 전체 수용성 성분들의 총량에 대한  $\text{Na}^+$ 의 비를 비교한 결과 TSP 에어로졸에서 12%,  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸에서 5%를 나타내어  $\text{Na}^+$  성분이 조대입자에 훨씬 더 많이 분포되는 것으로 조사되었다. 또  $\text{Cl}^-$  성분 역시 전체 수용성 성분 총량에 대한  $\text{Cl}^-$ 의 비가 TSP 에어로졸에서 12%,  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸에서 4%로 나타나  $\text{Na}^+$ 와 유사하게 조대입자에 주로 분포되고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 13. Annual mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble components in TSP aerosols during the period of 1992 to 2002.

Year	No. of Samples	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{nss-SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
1992	227	1.66 $\pm 1.33$	1.20 $\pm 0.92$	0.42 $\pm 0.47$	0.33 $\pm 0.39$	0.18 $\pm 0.13$	6.57 $\pm 4.58$	0.91 $\pm 1.11$	1.15 $\pm 1.56$
1993	271	1.51 $\pm 0.84$	2.02 $\pm 1.81$	0.35 $\pm 0.28$	0.55 $\pm 0.85$	0.33 $\pm 0.27$	6.70 $\pm 3.70$	1.27 $\pm 1.12$	2.65 $\pm 3.58$
1994	189	1.74 $\pm 1.42$	1.94 $\pm 1.38$	0.44 $\pm 0.36$	0.50 $\pm 0.46$	0.28 $\pm 0.19$	7.42 $\pm 5.07$	1.26 $\pm 1.15$	1.88 $\pm 2.21$
1995	237	1.10 $\pm 1.10$	1.65 $\pm 1.35$	0.39 $\pm 0.44$	0.54 $\pm 0.78$	0.30 $\pm 0.23$	6.48 $\pm 4.48$	1.54 $\pm 1.15$	1.63 $\pm 2.11$
1996	144	1.42 $\pm 1.12$	1.77 $\pm 1.40$	0.44 $\pm 0.38$	0.53 $\pm 0.61$	0.24 $\pm 0.18$	7.58 $\pm 4.73$	2.10 $\pm 1.73$	1.82 $\pm 1.99$
1997	132	1.36 $\pm 1.13$	1.49 $\pm 1.11$	0.53 $\pm 0.40$	0.46 $\pm 0.36$	0.23 $\pm 0.14$	6.53 $\pm 3.99$	1.32 $\pm 0.16$	1.34 $\pm 1.90$
1998	144	1.49 $\pm 1.36$	1.82 $\pm 1.32$	0.44 $\pm 0.39$	0.60 $\pm 1.02$	0.25 $\pm 0.16$	6.50 $\pm 5.05$	1.84 $\pm 1.72$	1.59 $\pm 1.72$
1999	115	1.22 $\pm 0.86$	1.82 $\pm 1.39$	0.37 $\pm 0.33$	0.45 $\pm 0.58$	0.27 $\pm 0.20$	5.83 $\pm 3.84$	1.93 $\pm 1.36$	1.80 $\pm 2.60$
2000	104	1.66 $\pm 1.09$	1.85 $\pm 1.19$	0.37 $\pm 0.32$	0.51 $\pm 0.54$	0.26 $\pm 0.16$	6.63 $\pm 3.51$	2.06 $\pm 1.70$	1.64 $\pm 1.76$
2001	125	1.24 $\pm 1.03$	2.62 $\pm 1.85$	0.32 $\pm 0.31$	0.83 $\pm 1.57$	0.33 $\pm 0.25$	5.55 $\pm 4.36$	1.96 $\pm 1.85$	2.38 $\pm 2.81$
2002	69	1.65 $\pm 1.42$	2.20 $\pm 1.59$	0.41 $\pm 0.45$	1.11 $\pm 1.43$	0.40 $\pm 0.38$	6.36 $\pm 4.49$	2.79 $\pm 2.80$	2.55 $\pm 2.77$

Table 14. Annual mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble components in  $\text{PM}_{2.5}$  aerosols during the period of 1997 to 2002.

Year	No. of Samples	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{nss-SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
1997	11	1.08 $\pm 1.24$	0.31 $\pm 0.33$	0.36 $\pm 0.32$	0.09 $\pm 0.07$	0.07 $\pm 0.06$	4.61 $\pm 4.62$	0.18 $\pm 0.18$	0.18 $\pm 0.20$
1998	64	0.96 $\pm 0.82$	0.27 $\pm 0.25$	0.28 $\pm 0.26$	0.10 $\pm 0.17$	0.04 $\pm 0.03$	3.52 $\pm 2.69$	0.38 $\pm 0.29$	0.18 $\pm 0.22$
1999	51	1.44 $\pm 1.03$	0.40 $\pm 0.33$	0.30 $\pm 0.25$	0.11 $\pm 0.12$	0.08 $\pm 0.04$	4.55 $\pm 2.69$	0.93 $\pm 1.37$	0.30 $\pm 0.52$
2000	66	1.82 $\pm 1.53$	0.36 $\pm 0.29$	0.33 $\pm 0.35$	0.13 $\pm 0.18$	0.06 $\pm 0.05$	5.12 $\pm 3.27$	1.74 $\pm 2.91$	0.24 $\pm 0.29$
2001	81	1.31 $\pm 0.99$	0.39 $\pm 0.41$	0.19 $\pm 0.23$	0.20 $\pm 0.47$	0.07 $\pm 0.08$	3.58 $\pm 3.04$	0.69 $\pm 0.72$	0.26 $\pm 0.43$
2002	52	1.11 $\pm 0.98$	0.49 $\pm 0.32$	0.17 $\pm 0.20$	0.25 $\pm 0.51$	0.06 $\pm 0.06$	3.12 $\pm 2.13$	1.41 $\pm 1.20$	0.42 $\pm 0.42$



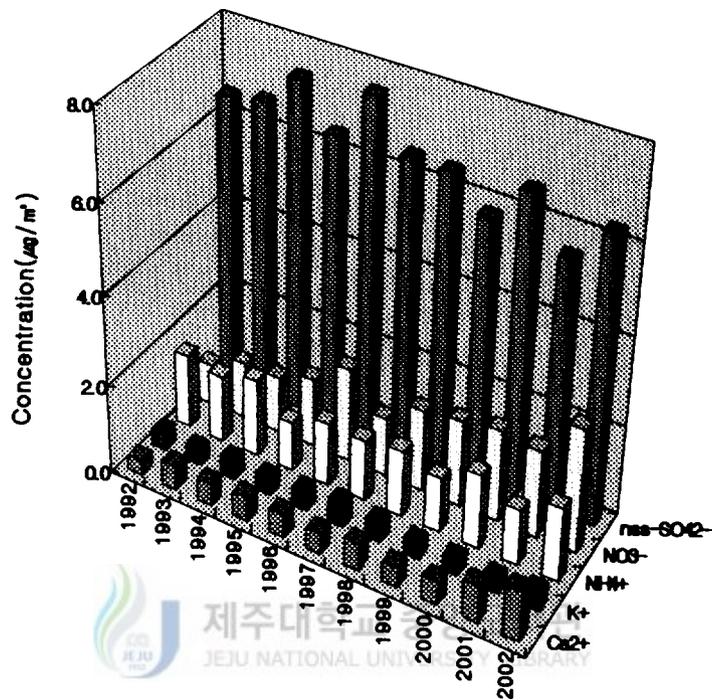


Fig. 11. Yearly mean concentrations of water-soluble components in TSP aerosols.

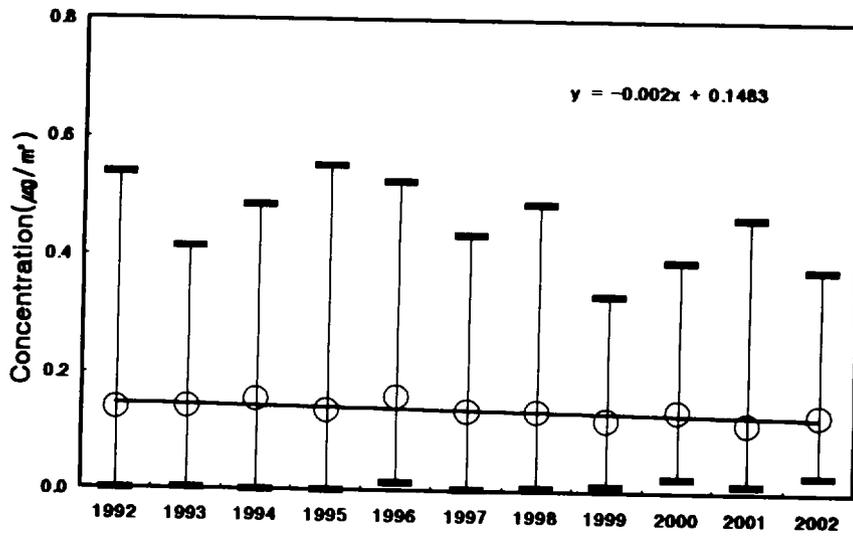


Fig. 12. Trend of annual mean concentrations of nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in TSP aerosols.

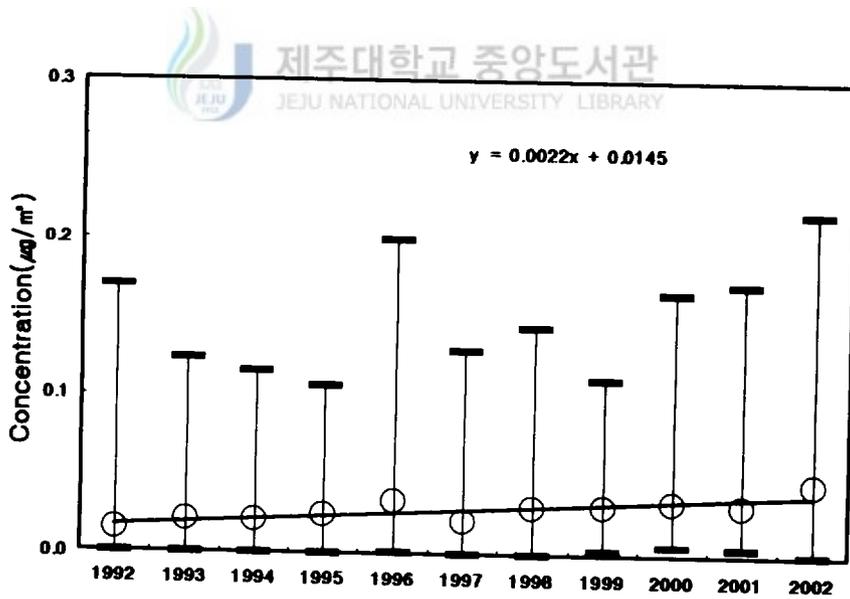


Fig. 13. Trend of annual mean concentrations of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in TSP aerosols.

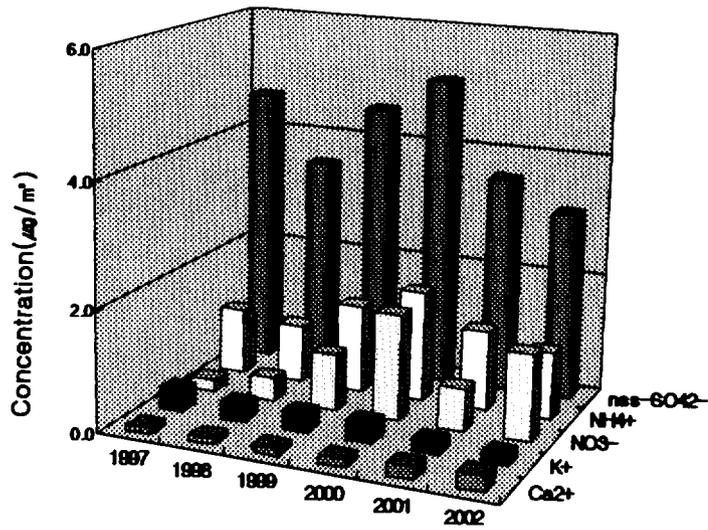


Fig. 14. Yearly mean concentrations of water-soluble components in PM<sub>2.5</sub> aerosols.

## 2) 금속 및 황 성분의 연도별 농도 변화

대기 에어로졸 성분은 토양 먼지, 해염 등에 의해 발생하는 자연적인 것과 연료의 연소, 자동차 배출가스 등에 의해 방출되는 인위적, 그리고 대기 중의 광화학 반응에 의해 생성되는 2차 생성입자 등으로 구성되고, 그 특성에 따라 성분과 조성의 차이를 나타낸다. 일반적으로 입자상 대기오염물질 중의 금속 성분들은 이온성분, 탄소 성분과 함께 주요한 구성성분으로, 입자상 물질의 발생원을 추정하고 각 발생원별 기여율을 산정 하기 위한 목적으로 이용될 수 있다.

본 연구에서는 고산지역에서 1993년부터 1996년까지 3월 ~ 5월의 봄철에 채취한 144개의 에어로졸 시료에 대해 12종의 금속 성분을 분석하였고, 또 1998년 봄철과 1999년 3월부터 2002년 4월까지 3일 간격으로 채취한 총 423개의 시료에 대해서는 19종의 금속과 황 성분을 분석하였다. 그리고 각 분석 결과들에 대한 연도별 평균농도를 정리하여 Table 15와 Table 16에 수록하였고, 연도별 평균농도를 그래프로 Fig. 15 ~ Fig. 17에 비교하였다.

연도별 농도 변화를 보면 대체적으로 조금씩 증가하는 경향을 보이면서 1998년, 2001년, 2002년에 가장 높게 나타났다. 먼저 Fig. 15에 보인 것처럼 비교적 농도가 큰 성분들 즉, S 및 Al, Ca, Fe, Na, Mg의 농도를 비교해 보면 S는 1998년 1964.3 ng/m<sup>3</sup>, 1999년 1759.6 ng/m<sup>3</sup>, 2000년 2240.4 ng/m<sup>3</sup>, 2001년 1643.3 ng/m<sup>3</sup>, 2002년 2326.3 ng/m<sup>3</sup>로 이들 성분들 중에서도 가장 높은 농도를 나타내었다. 그리고 2002년에 최대, 1999년에 최소농도를 나타내었다.

또 대표적인 토양기원 성분인 Al, Fe, Ca의 농도를 비교해 본 결과 1998년과 2002년에 Fe, Al, Ca이 각각 1124.7 ng/m<sup>3</sup>, 787.6 ng/m<sup>3</sup>, 939.4 ng/m<sup>3</sup>와 2242.9 ng/m<sup>3</sup>, 1833.8 ng/m<sup>3</sup>, 2203.0 ng/m<sup>3</sup>로 가장 높은 농도를 보였다. 그러나 2002년의 경우 1월부터 4월까지의 겨울과 봄철 데이터만을 포함한 결과이기 때문에 이를 제외하면 1998년에 가장 높은 농도를 나타내고 있다. 1998년 측정 결과를 가장 낮은 농도를 보인 1994년의 각 244.1 ng/m<sup>3</sup>, 343.3 ng/m<sup>3</sup>, 527.8 ng/m<sup>3</sup>와 비교하면 약

4.6배, 2.3배, 1.8배정도 더 높은 농도이다. 1998년에 이렇게 농도가 높은 것은 황사의 영향에 기인한 것으로 보이며, 1998년의 황사의 발생빈도는 가장 높았던 것으로 조사되었다. 그리고 2001년 역시 이들 세 성분들의 농도가 1998년과 거의 유사한 수준을 보이고 있는데, 2001년 봄철에도 최근 들어 황사가 가장 심했던 것으로 확인되었다.

주로 해염으로부터 유입되고 있는 것으로 알려진 Na과 Mg의 농도는 1998년, 1999년, 2000년, 2001년, 2002년에 Na은 각각 1352.6 ng/m<sup>3</sup>, 1310.4 ng/m<sup>3</sup>, 1480.1 ng/m<sup>3</sup>, 1533.9 ng/m<sup>3</sup>, 2300.5 ng/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었고, Mg은 각각 487.7 ng/m<sup>3</sup>, 333.3 ng/m<sup>3</sup>, 476.4 ng/m<sup>3</sup>, 461.7 ng/m<sup>3</sup>, 991.8 ng/m<sup>3</sup>의 농도를 보였다. 이 성분 역시 2002년에 훨씬 증가하는 경향을 보이고 있으나 2002년의 경우 1월부터 4월까지의 겨울과 봄철 데이터만을 포함한 결과이기 때문에 이를 제외하면 대부분 유사한 농도를 나타내고 있는 것으로 보인다.

또한 에어로졸의 미량 금속 성분들 중 인위적 발생기원을 나타내는 Pb, Cu, Cd, Zn, V, Mn, Cr 등의 연별 농도를 보면, 우선 Pb의 경우 1993년에 21.6 ng/m<sup>3</sup>, 1994년에 18.4 ng/m<sup>3</sup>, 1995년에 19.4 ng/m<sup>3</sup>, 1996년에 31.3 ng/m<sup>3</sup>, 1998년에 37.7 ng/m<sup>3</sup>, 1999년에 46.9 ng/m<sup>3</sup>, 2000년에 41.5 ng/m<sup>3</sup>, 2001년에 31.9 ng/m<sup>3</sup>, 2002년에 55.1 ng/m<sup>3</sup>로 2002년에 가장 높고, 다음으로 1999년과 2000년에 높은 농도를 보여, 앞의 토양이나 해염 기원의 성분들과는 다른 추세를 보였다. Pb는 중금속 중 비교적 다량이 지각에 함유되어 있는 원소로 주로 토양 중에 존재한다. 그러나 대기 중의 Pb 성분은 주로 자동차의 배출가스에서 발생되어 대부분 유기금속 화합물로 존재하고, 소각 과정에서 발생되기도 한다. 선진국에서는 이미 1980년대부터 무연휘발유의 사용을 권장해 오고 있고, 유럽연합은 2011년부터 무연 휘발유무의 사용을 완전히 의무화할 움직임을 보이고 있다. 따라서 유럽에서는 1990년대 Pb의 인위적 배출이 60% 감소하였고, 1995년 이후는 감소 추세가 둔화되고 있다. 우리나라에서도 1993년 이후부터 알킬납 대신에 MTBE

(methyltertiarybutylether) 등을 사용한 무연 휘발유를 판매하고 있어서 대기 중의 납 농도는 서서히 감소하는 추세에 있다.

Mn은 지각 중에 널리 존재하는 원소로서, Mn이 생체 내에서 결핍되면 성장의 둔화, 빈혈, 생식장해 등을 나타내나, 섭취량이 과잉하면 특이한 신경증상과 전신권태, 불면, 감정장해, 언어불명 등을 일으키는 위해성 중금속이다. Mn의 연도별 농도를 보면 1993 ~ 2000년에는 12.8 ~ 18.9 ng/m<sup>3</sup>의 범위를 보였으나 황사 빈도가 높았던 1998년에는 24.4 ng/m<sup>3</sup>, 2001년에는 22.8 ng/m<sup>3</sup>, 그리고 2002년에는 56.7 ng/m<sup>3</sup>로 토양기원의 성분들과 유사한 경향을 보이고 있다. 특히 겨울과 봄철 측정만 이루어진 2002년에는 1992년에 비하여 5.5배정도 농도가 증가하였고, 황사의 영향을 많이 받는 것으로 추정된다.

Zn은 첨아연광(ZnS), 홍아연광(ZnO), 맥아연광(ZnCO<sub>3</sub>) 등으로 각종 암석에 함유되어 있고, 동식물에도 널리 분포되어 있다. Zn은 인체에 필수적 금속으로 필요량은 성인이 15 mg/일이고, 성장기나 임신시에는 그 소요량이 40 mg/일이다. Zn이 결핍되면 식욕감퇴, 성장저해, 성기발육부전, 각화증, 탈모 등의 증상이 나타난다. 그러나 과잉으로 체내에 흡수된 Zn의 유기금속 화합물은 발암이나 뇌수종 등을 유발시킬 수 있는 것으로 알려져 있다(정문식 등, 2000). Zn의 연도별 농도를 비교해 보면 전체 연구 기간에 37.3 ng/m<sup>3</sup> ~ 70.4 ng/m<sup>3</sup>의 범위를 나타내었고, 2002년에 최대농도, 2001년에 최소농도를 보였다.

Cu는 식물 및 동물의 필수 원소로서 생물체내의 미량 성분으로 자연계에 널리 분포되어 있고, 토양, 천연수, 해수, 그리고 생물기원의 석탄, 석유등에도 농축되어 있다. 그러나 Cu를 500 mg/kg 이상 다량으로 섭취할 중독 증상을 보이고, 중독의 특징은 간세포의 괴사, 간경변 및 당뇨병과 관계가 있다. 이러한 Cu의 농도는 1993년에 4.5 ng/m<sup>3</sup>, 1996년에 8.7 ng/m<sup>3</sup>, 1998년에 3.4 ng/m<sup>3</sup>, 2001년에 3.7 ng/m<sup>3</sup>, 2002년에 6.3 ng/m<sup>3</sup>로 1996년에 가장 높은 농도를 보였다.

Ni, V 등은 연료의 연소 과정에서 생성되며, V의 경우는 퇴적암 속에 널리

리 분포되어 있다. 이러한 V는 1994년에  $9.7 \text{ ng/m}^3$ , 1996년에  $3.1 \text{ ng/m}^3$ , 1998년에  $8.9 \text{ ng/m}^3$ , 2001에  $9.0 \text{ ng/m}^3$ 이고, Ni은 1994년에  $8.1 \text{ ng/m}^3$ , 1996년에  $15.4 \text{ ng/m}^3$ , 2000년에  $3.4 \text{ ng/m}^3$ , 2001년에  $4.2 \text{ ng/m}^3$ 의 농도를 보여, V과 Ni은 1994년을 제외하고는 서로 비슷한 경향성을 보였다.

위해성 중금속인 Cd의 경우 배출량이 1990년대 40% 감소하였으며, 1999년 현재 자연적 배출 비중은 Cd 58%, Pb 36%로 추정되고 있다. 자동차에 의해 배출되는 Pb의 배출분포가 비교적 균일한데 비해 Cd은 비금속 야금, 연료사용 지역에서 많은 배출형태를 보이고 있다. Cd는 특히 석아연광 및 맥아연광에 많이 함유되어 있고, Zn과 함께 자연계에 널리 분포되어 있다. Cd은 다량 섭취할 경우 신장장해와 골연화 현상을 일으킨다. Cd는 물이나 음식 혹은 분진을 통하여 인체로 흡수되며 용해된 형태에서는 신속하게 체내에 흡수되며, 간이나 신장에 영향을 주게 된다. 심할 경우 폐부종이나 영구적인 폐의 손상을 입을 수도 있다(안승구등, 2001). Cd의 농도는 1994년에  $3.1 \text{ ng/m}^3$ , 1996년에  $1.3 \text{ ng/m}^3$ , 1998년에  $0.7 \text{ ng/m}^3$ , 1999년에  $0.6 \text{ ng/m}^3$ , 2000년에  $1.3 \text{ ng/m}^3$ , 2001년에  $0.9 \text{ ng/m}^3$ 로 1994년에 가장 높고, 1999년에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 또한 Cr은 지각 중에 0.01% 정도 함유되어 있고, 자연에는 주로 크롬철광( $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$ )으로 산출된다. 크롬은 생체에서 필수 원소로서 글루코스나 지방질의 대사, 단백질합성에 관여하고 있으며, 또한 단백질 분해 효소의 한 성분이 되고 있다. 크롬이 부족하면 당뇨병이 되거나 콜레스테롤 등 지방질계 물질의 혈중 농도가 높아져 혈관에 침착하여 동맥경화를 일으켜 심장병 등의 원인이 되기도 한다. 그러나 다량으로 흡수될 경우 중독현상으로 폐, 기도부착에 의한 폐양이나 폐암, 비충격천공 등을 일으키는 것으로 알려져 왔다(<http://here.cb21.net/report-94-4.html>). Cr의 농도는  $2.3 \sim 4.6 \text{ ng/m}^3$ 로 측정기간 중에 거의 비슷한 수준을 보이는 것으로 조사되었다. 또 Mo는 Pb와 거의 같은 정도로 지각에 함유되어 있으며, 생물체내에 미량으로 존재하고 바닷물 속에도 소량 존재한다. Mo의 농

도는 1998년부터 2002년까지 연도별로 각각 1.2, 1.1, 1.0, 0.8, 0.8 ng/m<sup>3</sup>로 두드러진 농도 차이를 보이지 않았다.

Table 15. Annual mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of metal elements during the period of 1993 to 1996.

Element	1993	1994	1995	1996
Al	422.2	244.1	509.4	618.2
Fe	605.8	343.3	483.6	688.1
Ca	637.3	527.8	506.6	613.2
Zn	62.5	44.9	61.7	69.5
Ti	21.0	11.4	17.0	21.2
Mn	12.8	13.5	13.7	18.9
Pb	21.6	18.4	19.4	31.3
V	5.6	9.7	3.9	3.1
Ni	3.7	8.1	6.6	15.4
Cu	4.5	4.3	6.7	8.7
Cd	1.0	3.1	1.2	1.3
Cr	2.3	2.4	4.6	4.2

Number of samples : 26(1993), 39(1994), 37(1995), 42(1996)

Table 16. Annual mean concentrations( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) of metal elements during the period of 1998 to 2002.

Element	1998	1999	2000	2001	2002
Al	1124.7	424.1	554.6	870.4	2242.9
Fe	787.6	387.9	496.3	751.9	1833.8
Ca	939.4	537.3	590.4	762.5	2203.0
Na	1352.6	1310.4	1480.1	1533.9	2300.5
K	623.4	277.9	387.7	443.5	1012.2
Mg	487.7	333.3	476.4	461.7	991.8
S	1964.3	1759.6	2240.4	1643.3	2326.3
Ti	40.0	31.7	30.0	42.0	59.2
Mn	24.4	17.2	17.8	22.8	56.7
Ba	7.5	4.6	5.9	6.7	15.5
Sr	6.2	3.8	4.9	5.4	9.6
Zn	46.9	39.5	45.8	37.3	70.4
V	8.9	7.5	7.3	9.0	16.2
Cr	2.4	2.9	2.9	2.8	5.0
Pb	37.7	46.9	41.5	31.9	55.1
Cu	3.5	3.9	4.7	3.7	6.3
Ni	3.4	2.8	4.9	4.2	5.8
Co	0.8	0.7	0.6	0.6	1.7
Mo	1.2	1.1	1.0	0.8	0.8
Cd	0.7	0.6	1.3	0.9	1.3

Number of samples : 52(1998), 79(1999), 102(2000), 125(2001), 65(2002)

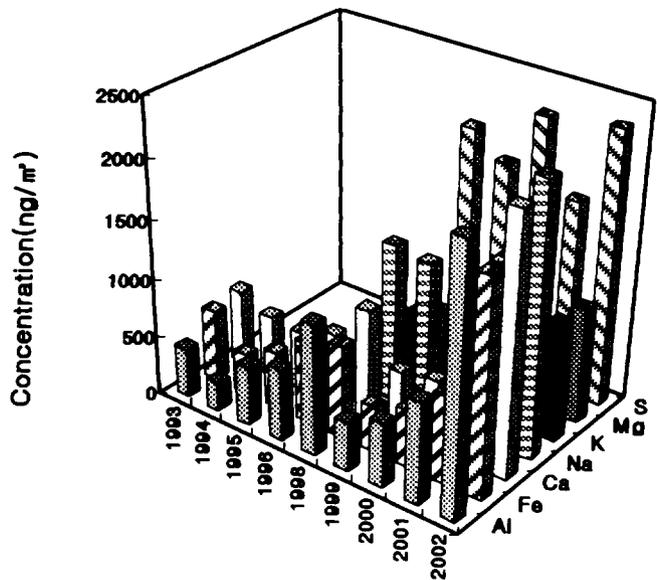


Fig. 15. Yearly mean concentrations of Al, Fe, Ca, Na, Mg, and S during the period of 1993 to 2002.

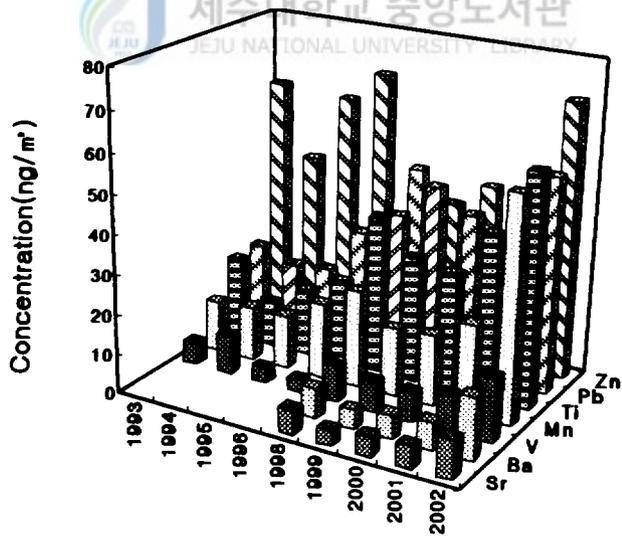


Fig. 16. Yearly mean concentrations of Sr, Ba, V, Mn, Ti, Pb, and Zn during the period of 1993 to 2002.

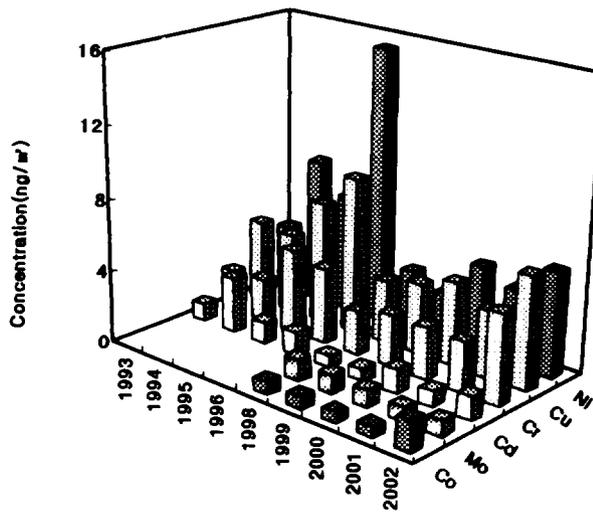


Fig. 17. Yearly mean concentrations of Co, Mo, Cd, Cu, and Ni during the period of 1993 to 2002.



#### 4. 계절별 농도 변화

##### 1) 수용성 성분의 계절별 농도 변화

수용성 성분들의 계절 변화를 비교하기 위한 목적으로 1992년부터 2002년까지 측정된 총 1,757개의 TSP 에어로졸 분석 결과를 봄 744개, 여름 358개, 가을 317개, 겨울 338개로 분류하여, 계절별 평균 농도를 Table 17에 나타내었다. 또 계절별 농도 변화를 Fig. 18에 비교하였다. 수용성 성분의 농도는 총 농도의 합이 각각  $16.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $16.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $13.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $12.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 전체적으로 봄 > 겨울 > 가을 > 여름의 순으로 높은 농도를 보였다. 그리고 계절별 평균농도는 봄에  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ , 여름에  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ , 가을에  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ , 그리고 겨울에  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$  순서로 여름, 가을에 비해 봄과 겨울에  $\text{Ca}^{2+}$  농도가 증가하는 경향을 보였다.

수용성 성분들 중 농도가 가장 높은  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 계절별 평균농도는 봄에  $7.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 여름에  $5.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 가을에  $6.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 그리고 겨울에  $6.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 가장 높은 농도를 보였고, 다음으로 겨울, 가을, 여름의 순이었다. 우리나라 대기 상층부의 바람분포를 보면 봄, 가을철에는 주로 서풍 계열의 바람이 불고, 겨울철에는 북서풍이 주류를 이루고 있으며, 여름철에는 남풍 내지 남서풍의 바람이 많이 부는 것으로 조사되고 있다. 이처럼 서풍계열의 바람이 주류를 이루는 봄철에  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  농도가 증가하는 것은 중국에서 배출된 황산화물이 편서풍을 타고 제주도 대기로 유입되면서 농도가 상승했을 가능성이 큼을 의미한다.

또  $\text{NO}_3^-$ 의 농도를 계절별로 비교해 본 결과 봄에  $2.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 여름에  $0.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 가을에  $1.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 그리고 겨울에  $1.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와 마찬가지로 봄철에

최대농도를 나타내었다. 차량 통행이 많고, 산업시설들이 많은 도시지역의 경우 미세먼지의 배출량이 상대적으로 증가하고, 연중  $\text{NO}_3^-$ 의 농도변화 편차가 그렇게 크지는 않지만, 난방시설 가동이 활발한 겨울철에  $\text{NO}_3^-$ 의 농도가 더 상승하는 것이 일반적인 경향이다(최민규 등, 2000). 그리고 대기 온도와 습도의 영향에 의해 다음 반응의 평형이 변하는 것으로 보고되고 있다(Hu *et al.*, 2002; Sasaki *et al.*, 1988).



즉, 위 반응에서 가스-입자간의 상변화는 온도가 높으면 정반응으로 이동하여  $\text{NH}_3$ 와  $\text{HNO}_3$  농도가 높아지고, 온도가 낮아지면 역반응으로 진행되어 고체상태의  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 생성이 증가된다고 알려지고 있다(Sasaki *et al.*, 1988). 그러나 고산지역에서는 이러한 현상들과는 무관하게 봄철에 최대농도를 보이고 다음으로 겨울, 가을의 순이며 여름에 가장 낮은 농도를 보이고 있다. 이는 고산 지역 대기중의  $\text{NO}_3^-$  성분이 주변에서 자체적으로 발생하기보다는 봄철에 편서풍을 타고 대기 중으로 유입됐을 가능성을 암시하는 결과이다.

다음으로  $\text{NH}_4^+$  성분의 농도를 계절별로 비교해 본 결과 봄, 여름, 가을, 겨울의 농도가 각각  $1.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄과 여름철에 농도가 상승하고, 가을, 겨울에 낮아지는 경향을 보이고 있다.  $\text{NH}_4^+$ 는 대부분 동물의 배설물, 비료, 식물의 부식 등에 의해 주로 배출되고, 이중에서도 동물의 배설물에 의해 주로 발생하는 것으로 보고되고 있으며,  $\text{NH}_3$  발생량을 결정하는 가장 중요한 인자는 생물학적 활성과 온도 그리고 비료의 사용량 등인 것으로 알려져 있다(Carmichael *et al.*, 1996; Pio *et al.*, 1996; Howells, 1995). 고산지역에서  $\text{NH}_4^+$  농도가 봄과 여름철에 증가하는 것은 이러한 생물학적 활성, 온도 등과 상관성이 큰 것으로 추정된다.

또한  $\text{Ca}^{2+}$  성분의 계절별 농도는 봄에  $0.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 여름에,  $0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 가을에  $0.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 겨울에  $0.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 타 계절에 비해 봄철에 두드러지게 증가하였으

며, 농도가 낮은 여름철에 비해 4.5배정도 더 높은 수치를 보였다. 이처럼 봄철에 농도가 크게 상승하는 것은 황사의 영향에 기인하는 것으로 추정되며, Al, Fe, Ca 등과 같은 토양기원 금속성분들의 농도 변화를 동시에 조사하여 그 상관성을 비교해 보면 더 정확한 평가가 가능할 것으로 판단된다. 또  $K^+$  성분은 봄에  $0.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 여름에  $0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 가을에  $0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 그리고 겨울에  $0.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 여름을 제외한 나머지 기간에 거의 비슷한 농도를 보이는 것으로 확인되었다.

또 해염 기원의  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$  농도를 보면  $\text{Na}^+$ 은 봄에  $1.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 여름에  $1.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 가을에  $1.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 겨울에  $2.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고,  $\text{Cl}^-$ 는 봄에  $1.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 여름에  $0.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 가을에  $1.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 겨울에  $3.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 두 성분이 모두 겨울에 가장 높은 농도를 나타내고, 봄과 가을에 비슷한 수준을 보였으며, 여름에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 겨울철에는 일반적으로 풍속이 높고 대기의 수직 혼합이 매우 활발해져 대기 중의 해염의 농도가 증가하는 경향을 보인다 (Carmichael *et al.*, 1997). 특히 본 연구가 수행된 고산 측정소의 경우 해안가에 위치하고 있어서 해양 영향을 더욱 크게 받은 것으로 보인다. 해수에서  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 의 이론적인 비율은 1.17이기 때문에 일반적으로  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  비율을 이용하면 해염입자의 기여도가 개략적으로 추정할 수 있다. 그러나 도시지역에서는 대체적으로 이보다 높은 값을 나타낸다. 이는 각종 연소과정에서 배출된  $\text{Cl}^-$  농도 때문이다. 강병욱 등 (1998)이 내륙지역인 청주에서 측정한 결과를 보면  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  비율이 4.82로, 이를 근거로 해염입자의 기여도가 낮다고 보고하고 있다. 본 연구에서 이 비율을 측정해 본 결과 봄에는 1.04, 여름 0.74, 가을 0.90, 겨울 1.27 정도로 대체적으로  $\text{Cl}^-$ 의 비율이 내륙지역보다 낮은 것으로 나타나고 있으며, 해염입자의 기여도는 훨씬 큰 것으로 추정된다. 그리고 특히 여름철에  $\text{Cl}^-$  비율이 낮아진 이유는  $\text{NaCl}$ 이 산성물질들( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  등)과 반응하여  $\text{HCl}$  형태로 휘발되는 염소손실(chlorine loss) 현상이 상대적으로 크게 나타났기 때문인 것으로 추정된다(이종훈 등, 1997). 또한  $\text{Mg}^{2+}$ 의 계절별 농도는 봄에  $0.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 여름에  $0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,

가을에  $0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 겨울에  $0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 와 마찬가지로 겨울에 최대농도, 여름에 최소농도를 나타내었다.

Table 17. Comparison of seasonal mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble components in TSP aerosols.

Season	Statistics	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{nss-SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
Spring (744)	Mean	1.58	1.69	0.48	0.78	0.29	7.46	2.01	1.76
	Median	1.11	1.28	0.34	0.43	0.23	6.06	1.48	0.77
	S.D.	1.27	1.35	0.42	1.12	0.23	4.75	1.80	2.37
	Max	8.56	10.39	3.40	9.60	2.21	26.50	12.32	17.17
Summer (358)	Mean	1.43	1.34	0.23	0.17	0.18	5.71	0.97	0.98
	Median	1.07	1.03	0.15	0.12	0.15	4.79	0.79	0.43
	S.D.	1.34	1.20	0.26	0.19	0.16	4.38	0.87	1.33
	Max	7.79	8.85	2.28	1.58	1.18	23.76	6.60	8.85
Fall (317)	Mean	1.37	1.92	0.42	0.41	0.27	6.13	1.34	1.72
	Median	1.19	1.48	0.31	0.31	0.23	5.64	1.16	0.81
	S.D.	0.99	1.38	0.36	0.39	0.18	3.83	1.03	2.04
	Max	7.28	9.17	2.73	4.68	1.55	23.40	10.20	14.10
Winter (338)	Mean	1.29	2.44	0.43	0.54	0.34	6.15	1.50	3.10
	Median	1.04	2.02	0.31	0.38	0.29	5.14	1.10	2.07
	S.D.	0.87	1.73	0.37	0.55	0.25	3.84	1.49	3.23
	Max	6.18	10.12	2.28	4.29	1.87	21.62	13.46	19.32

( ) : number of samples

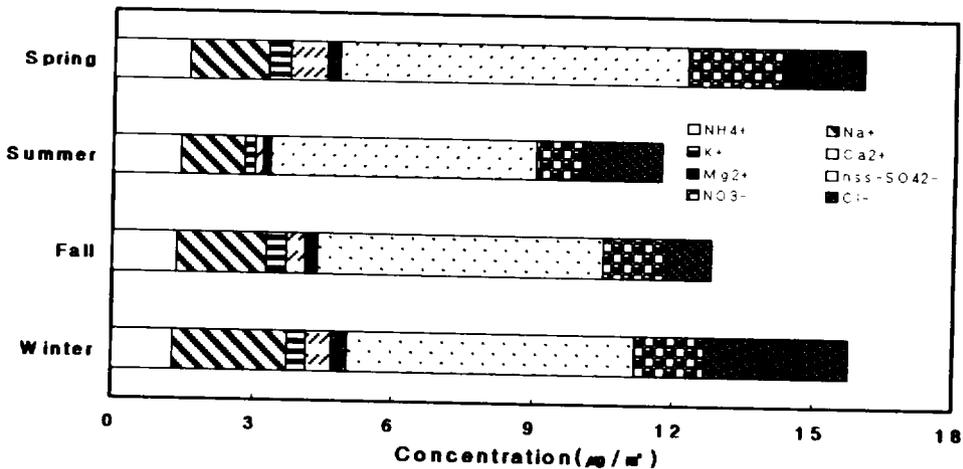


Fig. 18. Seasonal comparison of water-soluble ion concentrations in TSP aerosols.

한편 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 시료를 각각 봄 102개, 여름 78개, 가을 78개, 겨울 67개로 계절별로 분류하여 수용성 성분의 농도를 비교하였다. 그리고 그 결과를 Table 18 및 Fig. 19에 나타내었다. PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 성분의 전체 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 23.65  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 18.88  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 17.34  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 17.33  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 봄 > 겨울 > 가을 > 여름의 순으로 높은 농도를 보여 PM<sub>2.5</sub> 미세입자 역시 봄철에 농도가 가장 높은 값을 보였다. 그리고 성분별로는 봄에  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ , 여름에  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ , 가을에  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ , 겨울에  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$  순으로 TSP와 유사하게 봄과 겨울철에  $\text{Ca}^{2+}$  농도가 증가하는 경향을 나타내었다.

$\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 계절별 평균농도는 봄에 4.32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 여름 4.04  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 가을, 3.92  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 겨울 3.53  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 역시 봄철에 최고의 농도를 보였으나, TSP의 경우와는 다르게 가을, 겨울에 비해 여름에 농도가 더 높은 결과를 나타내었다. 일반적으로 자연적으로 생성, 배출되는 황화물로는 주로 해양환경에서 쉽게 발견되는 DMS (dimethyl sulfide), CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS, DMDS, MeSH 등이며, 특히 양적인 면에서 이들의 절대적인 부분을 차지하는 DMS 성분은 식물성 플랑크톤들에 의해 직접적으로 방출되는 경우도 있고 동물성 플랑크톤에 의해 포획되는 과정에서 분해, 방출될 수도 있는 것으로 밝혀지고 있다. 또한 대기 중 2차입자상 황산염과 유기화합물들의 생성은 계절 의존성이 매우 큰 것으로 알려져 있는데, 2차 오염물질들은 가스상 오염물질들과 특히 여름철 광화학 반응에 의해 많이 생성되는 산화제와의 반응들로부터 대기 중에서 생성된다(Kim *et al.*, 2004). 그리고 대기 혼합고에 영향을 주는 기상조건들(풍속, 수직온도 구배)은 대기 중 미세입자의 농도에 영향을 줄 수 있다. 그러나 인위적 기원의  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 대부분 화석연료의 연소에 의해 발생한 SO<sub>2</sub>가 대기 중에서 화학반응을 통해  $\text{SO}_4^{2-}$  형태로 산화되어 유기산화물, 탄소, 암모니아 등의 다른 오염물질과 함께 유입된

다. 그리고 미세입자에서  $\text{SO}_4^{2-}$  성분은 계절적으로 겨울보다는 봄과 여름철에 높은 값을 갖는다. 이는 여름철에 OH 라디칼에 의한 광화학 반응이 활발히 일어나  $\text{SO}_2$ 가  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 빨리 전환되기 때문인 것으로 추정된다(Chow *et al.*, 1994; Cohen *et al.*, 1993). Schichtel과 Hauser (1995)가 미국의 Vermont 지역의  $\text{SO}_2$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 변환율을 계산한 결과에 의하면, 겨울에 비해 여름의 변환율이 약 4배정도 높은 것으로 조사되었다. 이러한 결과들을 종합적으로 검토해 보면 봄철에 최고의 농도를 보인 것은 대륙으로부터 장거리 이동에 의한 원인으로 볼 수 있고, 가을, 겨울에 비해 여름에 농도가 더 높은 결과는  $\text{SO}_2$ 가 빠른 속도로  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 전환되면서  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 생성량이 증가한 때문으로 추정해 볼 수 있다.

또  $\text{NO}_3^-$  성분의  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸에서의 계절별 농도를 비교해 보면, 봄, 여름, 가을, 겨울의 농도가 각각  $1.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 이 성분 역시 봄철에 가장 높은 농도를 보였고, 나머지 계절에는 서로 비슷한 농도 수준을 나타내고 있는 것으로 조사되었다(Lee *et al.*, 1999).

다음으로  $\text{NH}_4^+$ 의 농도를 보면 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각  $1.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 여름과 봄철의 농도가 가을, 겨울에 비해 더 높게 나타났다.  $\text{NH}_4^+$ 의 농도가 이처럼 여름과 봄철에 높게 나타나는 것은 TSP 에어로졸의 경우와 유사하게 생물학적 활성, 온도 등과 상관성이 큰 원인으로 추정된다.

또한 토양기원의  $\text{Ca}^{2+}$  성분은 봄에  $0.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 여름에  $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 가을에  $0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 겨울에  $0.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 보여, TSP의 경우와 마찬가지로 봄철에 농도가 크게 증가하고 여름철에 최소농도를 보이는 것으로 조사되었다. 이 역시 서풍이 우세한 계절적 영향과 봄철의 황사현상에 기인한 것으로 판단된다. 이러한 결과들로 보아 고산지역 대기질은 중국의 영향을 많이 받고 있는 것으로 보이며, 봄철에 황사가 다량으로 유입되면서  $\text{PM}_{2.5}$  미세입자의 양도 함께 증가하는 것으로 추정된다(박민하 등, 2001; Chun *et al.*, 2001; Husar *et al.*, 2001; Kotamarthi and Carmichael, 1993; Iwasaka *et al.*, 1988).

반면에 해양 기원의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  성분은 봄과 겨울이 여름과 가을에 비해 약

간 높은 농도를 나타내었으나 TSP 에어로졸의 경우와는 달리 그렇게 큰 계절별 편차를 보이지 않는 것으로 확인되었다.

Table 18. Comparison of seasonal mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble components in  $\text{PM}_{2.5}$  aerosols.

Season	Statistics	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{nss-SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
Spring (102)	Mean	1.39	0.47	0.30	0.32	0.08	4.32	1.44	0.35
	Median	1.01	0.36	0.20	0.11	0.05	3.29	1.01	0.20
	S.D	1.29	0.38	0.37	0.56	0.07	3.32	1.94	0.44
	Max	8.43	2.66	2.73	3.24	0.35	20.71	15.22	3.07
Summer (78)	Mean	1.47	0.30	0.20	0.05	0.04	4.04	0.87	0.16
	Median	1.20	0.27	0.18	0.04	0.04	3.58	0.28	0.09
	S.D	1.33	0.23	0.14	0.05	0.03	3.16	2.05	0.21
Fall (78)	Mean	1.27	0.28	0.27	0.08	0.07	3.92	0.67	0.17
	Median	1.11	0.20	0.20	0.06	0.06	3.16	0.48	0.08
	S.D	0.89	0.30	0.26	0.07	0.05	2.96	0.68	0.36
	Max	4.76	1.99	1.50	0.32	0.27	15.87	3.55	3.06
Winter (67)	Mean	1.13	0.42	0.25	0.10	0.07	3.53	0.75	0.39
	Median	0.98	0.31	0.17	0.06	0.05	3.35	0.48	0.23
	S.D	0.89	0.36	0.22	0.10	0.05	2.38	1.07	0.42
	Max	3.82	1.57	0.98	0.58	0.25	9.91	6.10	1.67

( ) : number of samples

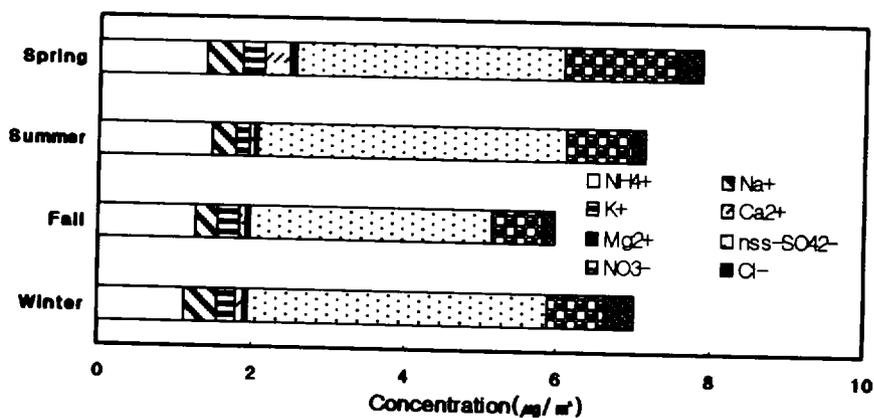


Fig. 19. Seasonal comparison of water-soluble ion concentrations in  $\text{PM}_{2.5}$  aerosols.

## 2) 금속 및 황 성분의 계절별 농도변화

본 연구에서는 채취한 TSP 에어로졸 시료에 대해 금속과 황 성분을 분석하고 이를 계절별로 분류하여 각 성분의 평균농도를 비교하였다. 그리고 그 결과를 Table 19 ~ Table 21과 Fig. 20 ~ Fig. 22에 나타내었다. 결과에서 보인 바와 같이 계절별로 금속이온의 총량을 비교해 본 결과 대체적으로 봄 > 겨울 > 가을 > 여름의 순으로 높은 농도를 보였고, 이들 성분들 역시 수용성 성분들과 유사하게 봄철에 최대농도, 여름에 최소농도를 나타내었다. 금속과 황 각 성분들의 농도를 계절별로 비교해 본 결과 봄에는  $S > Na > Ca > Al > Fe > K > Mg > Zn > Ti > Pb > Mn > Ba > V > Sr > Ni > Cu > Cr > Cd > Co > Mo$ , 여름에  $S > Na > Al > Mg > Ca > K > Fe > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Cu > Ni > Sr > Ba > Cr > Cd > Mo > Co$ , 가을에  $S > Na > Al > Ca > Mg > Fe > K > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Cu > Ba > Sr > Ni > Cr > Mo > Cd > Co$ , 그리고 겨울에  $S > Na > Ca > Mg > Al > Fe > K > Pb > Zn > Ti > Mn > V > Ba > Sr > Cu > Ni > Cr > Cd > Mo > Co$ 의 순으로, 황 성분이 전 계절에 걸쳐 가장 높은 농도를 보였고, 다음으로 Na이 높게 나타났다. 그리고 봄과 겨울에  $Ca^{2+}$  농도가 다른 토양 성분들보다 크게 증가하였고, 여름과 가을에는 Ca보다 Al의 농도가 더 높은 경향을 보였다.

황 성분의 계절별 평균농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각  $2292.4 \text{ ng/m}^3$ ,  $1594.5 \text{ ng/m}^3$ ,  $1463.0 \text{ ng/m}^3$ ,  $1989.1 \text{ ng/m}^3$ 로 봄철이 가장 높고 가을에 가장 낮은 농도를 보이고 있다. 일반적으로 모든 성분들이 봄철에 가장 높고, 여름철에 가장 낮은 경향을 보이고 있으나 S의 경우 다른 성분들과는 조금 다른 결과를 나타내고 있다. 또 Na 성분의 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각  $1768.7 \text{ ng/m}^3$ ,  $1027.9 \text{ ng/m}^3$ ,  $1261.5 \text{ ng/m}^3$ ,  $1879.0 \text{ ng/m}^3$ 로 다른 수용성 성분들과 마찬가지로 봄에 가장 높고, 여름에 가장 낮은 값을 보였다. 이는 해염 성분인  $Na^+$ 와  $Cl^-$ 의 농도 변화와도 잘 일치하는 경향으로 Na 성분 역시 주로 해염으로부터 유래되

고 있기 때문인 것으로 판단된다.

반면에 토양의 지표 성분인 Al, Ca, Fe의 계절별 농도를 보면, Al의 평균농도는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 1143.4 ng/m<sup>3</sup>, 309.7 ng/m<sup>3</sup>, 377.2 ng/m<sup>3</sup>, 464.2 ng/m<sup>3</sup>로 봄철에 가장 높고, 여름에 가장 낮은 값을 보였으며, 여름에 비해 봄철에 3.7배정도 높은 농도를 나타내었다. 이처럼 봄철에 Al의 농도가 높은 것은 황사현상과 관계가 깊고, 여름철의 최소농도는 호우기의 강우 영향으로 추정된다. Ca 역시 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 1153.5 ng/m<sup>3</sup>, 161.6 ng/m<sup>3</sup>, 345.6 ng/m<sup>3</sup>, 603.6 ng/m<sup>3</sup>로 봄철이 여름철에 비해 7.1배의 높은 농도를 나타내었다. 또 Fe는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 1034.5 ng/m<sup>3</sup>, 134.9 ng/m<sup>3</sup>, 284.0 ng/m<sup>3</sup>, 441.2 ng/m<sup>3</sup>로 역시 봄철에 가장 높은 농도를 보여 여름철에 비해 7.7배의 높은 농도를 보였고, 겨울은 여름에 비해 3.3배 높게 나타났다.

다음으로 K의 계절별 평균농도를 살펴보면 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 813.9 ng/m<sup>3</sup>, 150.4 ng/m<sup>3</sup>, 267.0 ng/m<sup>3</sup>, 370.9 ng/m<sup>3</sup>로 마찬가지로 봄철에 가장 높은 농도를 보이고, 여름에 비해 5.4배 더 높은 농도를 보였고, 겨울에는 여름에 비해 2.5배의 더 높은 농도를 나타내었다.

또한 에어로졸에 비교적 낮은 농도로 함유되어 있는 미량 금속성분들의 농도를 보면 토양 기원의 Ti은 봄, 여름, 가을, 겨울의 평균농도가 각각 43.3 ng/m<sup>3</sup>, 9.7 ng/m<sup>3</sup>, 19.7 ng/m<sup>3</sup>, 30.8 ng/m<sup>3</sup>로 역시 봄철에 가장 높고 여름철에 가장 낮은 경향을 나타내었고 여름에 비해서는 4.5배, 겨울철에는 여름에 비해 3.2배 높은 농도를 보이고 있다. 또 인위적 기원의 영향을 많이 받는 성분들의 농도를 계절별로 비교해 본 결과 Pb는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 37.0 ng/m<sup>3</sup>, 15.8 ng/m<sup>3</sup>, 32.6 ng/m<sup>3</sup>, 54.7 ng/m<sup>3</sup>로 봄철이 여름철에 비해 3.2배 높은 농도를 보이고 겨울철과는 비슷한 농도를 나타내었다. Zn은 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 57.3 ng/m<sup>3</sup>, 20.5 ng/m<sup>3</sup>, 37.8 ng/m<sup>3</sup>, 53.2 ng/m<sup>3</sup>로 봄철에 가장 높고 여름철에 비해 2.8배 높은 농도를 보였고, V은 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 10.9 ng/m<sup>3</sup>, 4.5 ng/m<sup>3</sup>, 4.6 ng/m<sup>3</sup>,

5.8 ng/m<sup>3</sup>로 봄철이 가장 높고 여름철에 비해 2.4배 높은 농도를 보였다. 이처럼 인위적 기원의 성분들 역시 토양기원 성분들보다는 그 영향이 적지만 대체적으로 봄철에 높은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다. 또 Sr, Ni은 봄철에 각각 8.6 ng/m<sup>3</sup>, 7.3 ng/m<sup>3</sup>로 최대농도를 보이고, 농도가 가장 낮은 여름철에 비해 각각 3.2배, 3.8배의 농도를 보였다. Cu, Cr, Cd, Co, Mo 역시 봄에 최대농도를 보이고 여름철에 비해 각각 1.7배, 3.0배, 1.8배, 3.7배의 더 높은 농도를 보였다.



Table 19. Seasonal mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, and S.

Season	Statistics	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S
Spring (328)	Mean	1.14	1.03	1.15	1.77	0.81	0.75	2.29
	Median	0.37	0.41	0.47	1.32	0.36	0.35	1.82
	S.D.	2.87	2.31	2.48	1.51	1.46	1.17	1.82
	Max.	25.97	23.36	22.82	8.38	12.20	7.94	11.73
Summer (65)	Mean	0.31	0.13	0.16	1.03	0.15	0.21	1.59
	Median	0.24	0.11	0.14	0.98	0.11	0.17	1.14
	S.D.	0.22	0.12	0.14	0.56	0.17	0.15	1.52
	Max.	1.27	0.57	0.97	2.28	0.78	0.70	9.63
Fall (87)	Mean	0.38	0.28	0.35	1.26	0.27	0.31	1.46
	Median	0.33	0.24	0.28	1.08	0.22	0.24	1.13
	S.D.	0.27	0.22	0.28	0.77	0.19	0.24	1.02
	Max.	1.16	1.12	1.44	3.49	0.89	1.22	5.04
Winter (88)	Mean	0.46	0.44	0.60	1.88	0.37	0.49	1.99
	Median	0.32	0.34	0.46	1.58	0.29	0.38	1.73
	S.D.	0.40	0.36	0.53	1.27	0.25	0.46	1.20
	Max.	1.63	1.65	2.66	8.69	1.11	2.57	6.02

( ) number of samples

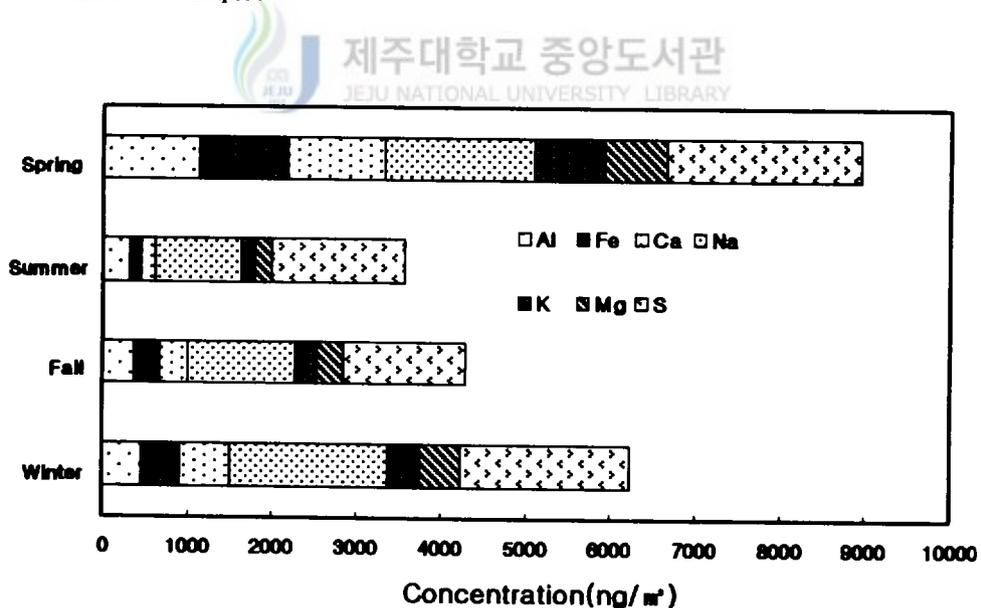


Fig. 20. Seasonal comparison of Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, and S concentrations.

Table 20. Seasonal mean concentrations( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) of Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, and V.

Season	Statistics	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V
Spring	Mean	43.3	29.5	12.4	8.6	57.3	10.9
	Median	18.9	14.2	4.9	4.5	39.5	6.1
	S.D.	67.4	53.8	20.4	12.1	64.3	17.5
	Max	605.5	506.1	133.1	104.5	481.2	177.0
Summer	Mean	9.7	6.2	1.9	1.9	20.5	4.5
	Median	6.9	4.9	1.4	1.8	11.4	4.1
	S.D.	9.1	5.2	1.6	1.1	25.2	2.4
	Max	40.8	27.8	10.4	6.4	130.8	11.8
Fall	Mean	19.7	13.2	3.4	3.3	37.8	4.6
	Median	18.4	11.0	3.0	3.0	30.6	3.9
	S.D.	15.1	11.0	2.3	1.6	32.3	2.8
	Max	81.0	72.7	11.5	8.3	147.6	16.9
Winter	Mean	30.8	21.7	5.8	5.0	53.2	5.8
	Median	23.4	15.0	4.1	4.2	35.6	5.0
	S.D.	26.5	28.5	5.0	3.6	57.0	3.9
	Max	150.6	238.5	20.9	18.0	339.9	20.4

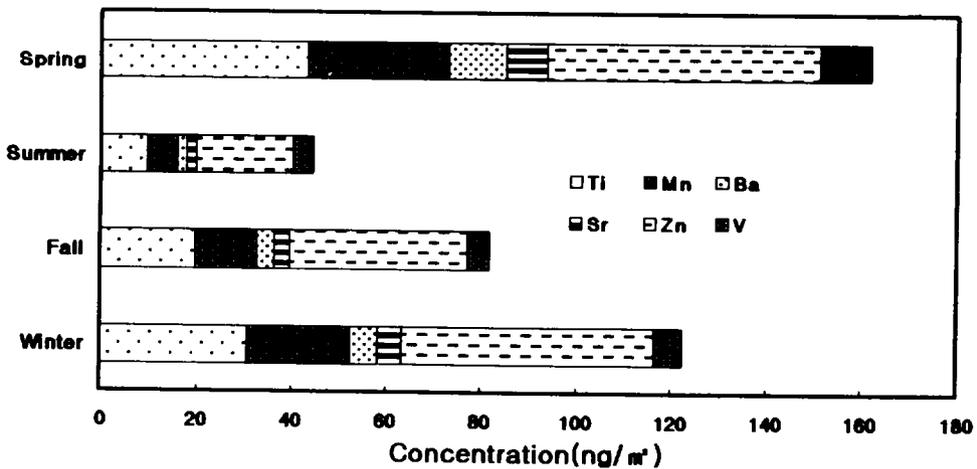


Fig. 21. Seasonal comparison of Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, and V concentrations.

Table 21. Seasonal mean concentrations( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) of Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, and Cd.

Season	Statistics	Cr	Pb	Cu	Ni	Co	Mo	Cd
Spring	Mean	4.2	37.0	5.7	7.3	1.2	1.1	1.4
	Median	2.6	24.6	3.4	4.3	0.7	0.9	1.0
	S.D.	6.0	43.1	7.4	10.8	1.6	0.9	1.2
	Max	47.5	316.5	55.2	73.9	11.6	4.9	6.5
Summer	Mean	1.4	15.8	3.3	2.7	0.3	0.6	0.8
	Median	1.2	6.7	2.0	1.6	0.2	0.5	0.6
	S.D.	1.0	22.9	3.2	4.0	0.2	0.5	0.6
	Max	4.8	119.1	15.3	22.8	0.6	3.0	3.2
Fall	Mean	1.9	32.6	4.0	2.7	0.6	1.0	0.7
	Median	1.7	25.1	3.5	2.6	0.4	0.8	0.6
	S.D.	1.4	32.3	3.5	1.7	0.5	0.6	0.5
	Max	8.6	145.0	23.0	8.9	4.7	2.8	2.2
Winter	Mean	2.1	54.7	3.7	3.6	0.6	0.9	1.2
	Median	2.1	33.8	3.1	3.1	0.6	0.7	1.0
	S.D.	1.3	60.0	3.1	2.5	0.3	0.6	0.9
	Max	7.7	323.4	21.8	11.4	1.8	2.6	4.7

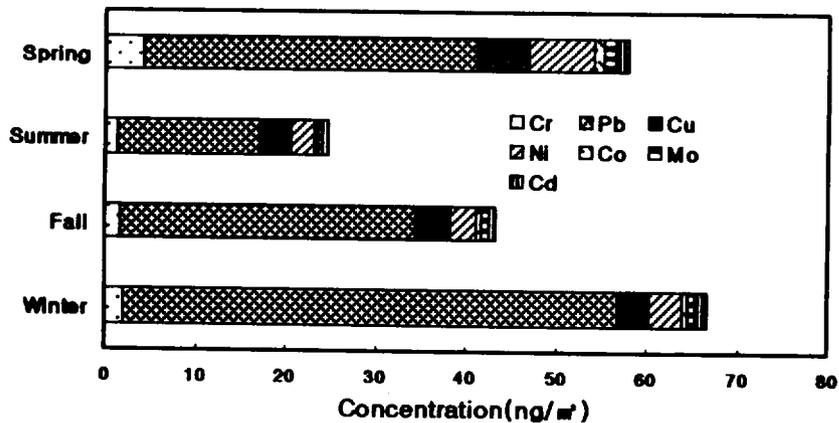


Fig. 22. Seasonal comparison of Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, and Cd concentrations.

## 5. 월별 농도 변화

### 1) 수용성 성분의 월별 농도 변화

1992년 3월부터 2002년 4월까지 채취한 TSP 에어로졸의 수용성 성분 분석 결과들을 월별로 분류하여 월평균농도를 Table 22에 나타내었고, 월별 농도를 Fig. 23에 비교하였다. 수용성 성분의 전체농도는 1월에  $16.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2월  $17.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 3월  $18.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 4월  $15.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 5월  $12.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 6월  $12.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 7월  $10.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 8월  $9.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 9월  $12.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 10월  $14.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 11월  $13.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 12월  $13.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 7월과 8월에 낮은 농도를 보인 반면, 1월부터 4월까지의 겨울과 봄에 높은 농도를 나타내었다. 또 최소농도를 나타낸 8월에 비해 최고농도를 보인 3월에 약 1.9배 더 증가하였다. 7월과 8월에 낮은 농도를 보인 것은 강수의 세정효과(washout effect)에 기인한 것으로 보인다. 세정효과는 입경 약  $3 \mu\text{m}$  이상의 조대입자 영역에서 더 크게 나타나며, 미세입자 영역에서의 세정효과는 상대적으로 낮은 것으로 알려져 있다. 또 강수량의 증가에 따라 세정효과가 조대입자 영역에서 상승하고, 특히 초기 강수 시 세정효과가 현저하게 일어난다 (박정호, 1999). 고산지역의 월 강수량을 보면 1992년부터 2002년까지 10년간 7월과 8월의 강수량이 각각 157 mm, 228 mm로 다른 달에 비하여 약 3~6배 더 많은 것으로 나타났다.

수용성 성분 중  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 월별 농도를 보면 3월 > 4월 > 6월 > 5월 > 2월 > 1월 > 9월 > 10월 > 11월 > 7월 > 12월 > 8월의 순으로, 3월에  $7.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최대농도를 보이고 8월에  $4.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최소농도를 보여 약 1.9배의 차이를 나타내었다. 또  $\text{NO}_3^-$ 은 3월 > 4월 > 1월 > 10월 > 5월 > 12월 > 11월 > 2월 > 6월 > 9월 > 8월 > 7월의 순으로, 3월에  $2.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최대농도를 보이고 7월에  $0.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최소농도를 보여 약 3.5배의 차이를 나타내었다. 최민규 등(2000)과 강병욱 등(1998)이 강화도 및 청주에서  $\text{PM}_{10}$  에어로졸에 대해 측정한 결과에 의하면

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 12월, 1월, 2월에 가장 높은 것으로 보고되었다. 그러나 본 연구에서는 3월과 4월에 2.37 μg/m<sup>3</sup>와 2.03 μg/m<sup>3</sup>로 가장 높은 농도를 보여 겨울철보다 오히려 봄기간에 더 상승하는 경향을 나타내었으며, 7월의 0.67 μg/m<sup>3</sup>, 8월의 0.76 μg/m<sup>3</sup>에 비해 2.7 ~ 3.5배정도 큰 값을 보였다. 반면에 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 6월에 1.78 μg/m<sup>3</sup>로 최대농도, 8월에 0.90 μg/m<sup>3</sup>로 최소농도를 보여 대체적으로 여름철이 높으나 다른 성분들에 비해 월별 편차가 훨씬 낮은 것으로 조사되었다.

또한 토양 기원의 Ca<sup>2+</sup> 성분의 농도를 월별로 비교해 본 결과 4월 > 3월 > 1월 > 2월 > 5월 > 12월 > 10월 > 11월 > 9월 > 6월 > 8월 > 7월의 순으로, 역시 3월과 4월에 각각 0.85 μg/m<sup>3</sup>, 0.93 μg/m<sup>3</sup>로 최대농도를 보였고, 다음으로 1, 2, 5, 12월의 순이었으며, 6, 7, 8월에 각각 0.20 μg/m<sup>3</sup>, 0.18 μg/m<sup>3</sup>, 0.12 μg/m<sup>3</sup>로 낮은 농도를 나타내었다. 그리고 3월과 4월의 Ca<sup>2+</sup> 농도는 7월과 8월에 비하여 4.7 ~ 7.8배 더 높은 것으로 확인되었다. 연구기간 중에 발생한 황사일을 조사해 본 결과 주로 3월과 4월에 집중되던 것으로 확인되었다. 이처럼 주로 3월과 4월에 Ca<sup>2+</sup> 농도가 증가하는 것은 이러한 황사현상에 기인하는 것으로 판단된다. 그리고 3월과 4월에 Ca<sup>2+</sup>의 농도 증가와 함께 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도도 동시에 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이는 황사시에 토양입자와 함께 인위적 기원의 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>도 동일한 경로를 거쳐서 유입되고 있을 가능성이 큼을 의미한다. 일반적으로 도시 지역의 경우 TSP 에어로졸에서 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도는 겨울철에 최대농도를 보인다. 그러나 본 연구에서는 이들 성분들이 월별 비교 결과 3월과 4월에, 계절별 비교에서 봄철에 가장 높게 나타나고 있고, 또 이들 성분들의 농도 변화가 황사로부터 유래된 것으로 보이는 Ca<sup>2+</sup> 성분과 아주 유사한 경향을 나타내는 것으로 보아 황사입자와 함께 중국으로부터 유입되었을 가능성이 큰 것으로 사료된다.

K<sup>+</sup> 성분 역시 월별 변화를 보면 3월 > 11월 > 5월 > ≈ 10월 > 4월 ≈ 2월 > 1월 > 12월 > 9월 ≈ 6월 > 8월 > 7월의 순으로, 3월에 0.55 μg/m<sup>3</sup>로 가장 높은 농도

를 보였으며, 7월과 8월에 각각 0.14  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 0.19  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 낮은 농도를 나타내고 있다. 또 그 변화 경향도  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  등과 유사한 것으로 나타났다.

반면에 해염의 주요 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 월별 농도는 각각 2월 > 1월 > 3월  $\approx$  10월 > 12월 > 11월 > 8월 > 9월 > 4월 > 5월  $\approx$  7월 > 6월, 2월 > 1월 > 12월 > 3월 > 11월 > 10월 > 4월 > 8월 > 9월 > 7월 > 5월 > 6월, 2월 > 1월 > 3월 > 4월  $\approx$  10월 > 12월 > 11월  $\approx$  9월 > 8월 > 5월 > 7월 > 6월의 순으로, 대체적으로 12 ~ 2월의 겨울철에 농도가 증가하고 앞의  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  등과는 전혀 다른 변화 양상을 보이는 것으로 조사되었다.

Table 22. Monthly mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble components in TSP aerosols.

Component	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
$\text{NH}_4^+$	1.32	1.34	1.73	1.47	1.53	1.78	1.50	0.90	1.37	1.34	1.39	1.20
$\text{Na}^+$	2.60	2.62	2.13	1.62	1.17	1.09	1.17	1.84	1.75	2.13	1.88	2.06
$\text{K}^+$	0.42	0.43	0.55	0.43	0.44	0.33	0.14	0.19	0.33	0.44	0.46	0.42
$\text{Ca}^{2+}$	0.61	0.52	0.85	0.93	0.49	0.20	0.12	0.18	0.31	0.46	0.43	0.48
$\text{Mg}^{2+}$	0.36	0.38	0.34	0.30	0.19	0.15	0.17	0.23	0.26	0.30	0.26	0.29
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	6.23	6.65	7.84	7.50	6.88	6.91	5.85	4.10	6.23	6.17	6.03	5.47
$\text{NO}_3^-$	1.63	1.43	2.37	2.03	1.49	1.38	0.67	0.76	0.97	1.53	1.44	1.45
$\text{Cl}^-$	3.35	3.38	2.49	1.69	0.80	0.57	0.82	1.66	1.34	1.79	1.90	2.51

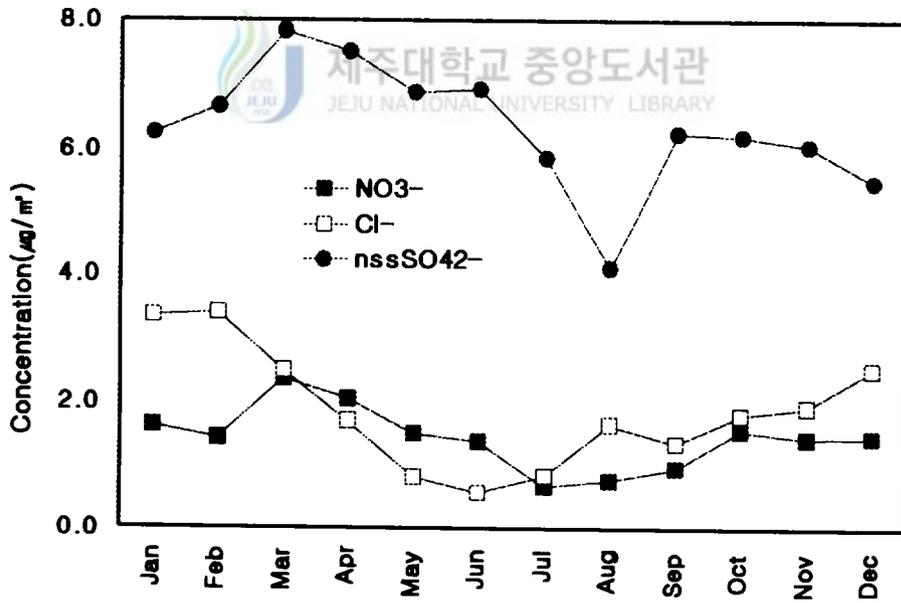
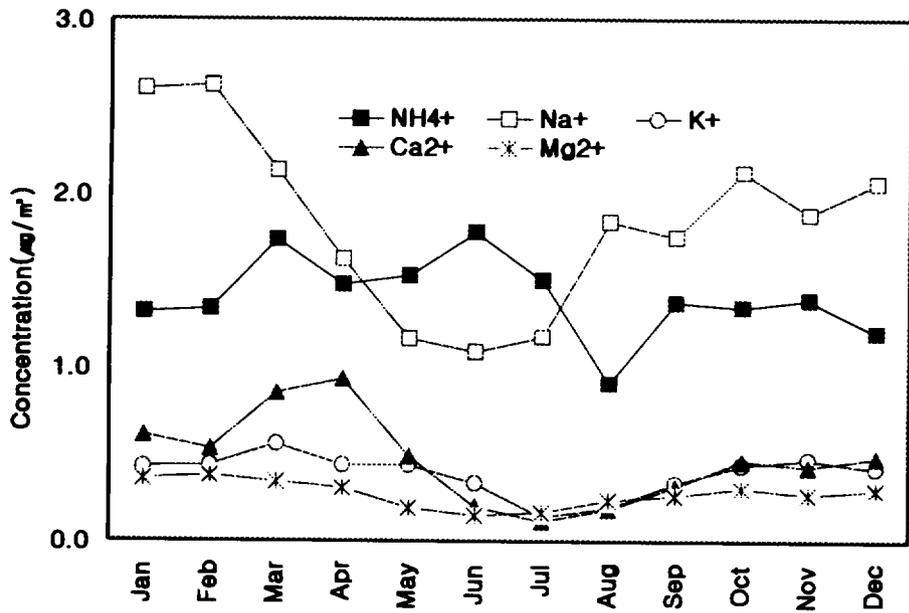


Fig. 23. Variations of monthly mean concentrations of water-soluble components in TSP aerosols.

또한 1997년 10월부터 2002년 6월까지 채취한 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 수용성 성분의 월별 평균농도를 Table 23에 수록하였고, 그 농도변화를 Fig. 24에 비교하였다. 우선 PM<sub>2.5</sub> 미세입자의 중량농도를 보면 1월에 19.98  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2월 21.12  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 3월 24.87  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 4월 22.84  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 5월 23.06  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 6월 23.45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 7월 15.22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 8월 12.39  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 9월 11.05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 10월 17.95  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 11월 18.04  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 12월 15.04  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 3 ~ 6월에 비교적 높은 농도를 보였고, 7 ~ 9월에 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다.

PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 수용성 성분들의 농도를 비교해 본 결과 이중 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 가장 높았고, 월별 농도는 6월 > 5월 > 3월 > 11월 > 2월 > 10월 > 7월 > 1월 > 4월 > 12월 > 9월 > 8월의 순으로 6월과 5월에 각각 5.49  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 5.48  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 높은 농도를 나타내었고, 8월과 9월에 각각 2.37  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2.62  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 낮은 농도를 나타내었다. 일반적으로 TSP의 경우 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도는 겨울철에 높게 나타나고, 다음으로 봄이나 가을, 그리고 여름철에 가장 낮은 농도를 보인다. 그러나 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 경우 앞의 계절별 비교에서도 보았듯이 가을, 겨울에 비해 오히려 여름에 농도가 더 높게 나타나는 현상을 보였었다. 타 연구 결과를 보면 이러한 원인을 더운 여름철에 OH 라디칼에 의한 광화학 반응으로 SO<sub>2</sub>가 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>로 빨리 전환되기 때문일 것으로 보고하고 있다(Lee and Kang, 2001; Chow *et al.*, 1994; Cohen *et al.*, 1993). 월별 비교 결과를 보면 6월에 농도가 증가했고 7월에도 비교적 높은 농도를 보이고 있는데 이는 이러한 광화학 반응의 영향인 것으로 추정된다. 그러나 8월에 가장 낮은 농도를 나타내는 원인에 대해서는 강수량 등 측정기간내의 여러 기상인자들을 종합적으로 검토해 보아야 더 명확한 해석이 가능할 것으로 판단된다. 참고로 연구기간의 8월 강수량을 보면 228 mm로 연간 강수량의 약 21%를 차지하는 것으로 확인되었다. 또 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 월별 평균농도는 6월 > 3월 > 5월 > 4월 > 2월 > 1월 > 11월 > 10월 > 12월 > 7월 > 9월 > 8월의 순이었고, 3 ~ 6월에 월별로 각각 1.57, 1.27, 1.56, 1.73  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높은 농도

를 보였으며, 7 ~ 9월에 각각 0.41, 0.15, 0.34  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다. 일반적으로  $\text{NO}_3^-$ 의 월별 농도는 겨울이 높고 다음으로 봄과 가을, 여름이 낮은 경향을 보이고 있다. 그러나 고산지역의 경우  $\text{NO}_3^-$  역시 3, 4, 5월과 12, 1, 2월보다도 오히려 6월에 그 농도가 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이러한 원인은 기상 요인 등의 영향을 좀 더 다양하게 검토해 보아야 할 것으로 판단된다. 다음으로  $\text{NH}_4^+$ 의 월별 농도는 6월 > 5월 > 3월 > 11월 > 2월 > 7월 > 10월 > 1월 > 4월 > 12월 > 9월 > 8월의 순으로 nss- $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도와 거의 유사한 경향성을 보였다. 그리고 nss- $\text{SO}_4^{2-}$ 와 마찬가지로 6월과 5월에 각각 2.19  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1.98  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높은 농도를 나타내었고, 8월과 9월에 각각 0.75  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 0.84  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 낮은 농도를 나타내었다. 또한  $\text{Ca}^{2+}$  성분의 월별 농도를 보면 4월 > 3월 > 1월 > 2월 > 5월 > 11월 > 10월 > 12월 > 8월 > 6월 > 7월 > 9월의 순으로 4월과 3월에 각각 0.43  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 0.34  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 최대농도를 보인 반면 9월과 8월에는 모두 0.05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 6.8 ~ 8.6배의 농도차를 나타내었다. 반면에 해염기원의 성분들은  $\text{Na}^+$ 이 3월 > 1월 > 4월 > 2월 > 12월 > 8월 > 7월 > 10월 > 11월 > 9월 > 6월 > 5월,  $\text{Cl}^-$ 이 3월 > 1월 > 4월 > 2월 > 12월 > 11월 > 7월 > 8월 > 9월 > 10월 > 6월 > 5월,  $\text{Mg}^{2+}$ 이 3월 > 4월 > 10월 > 1월 > 12월 > 11월 > 9월 > 2월 > 7월 > 5월 > 8월 > 6월 순으로  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$ 은 거의 일치하는 경향을 보였고  $\text{Mg}^{2+}$ 은 이들 두 성분과 약간 다른 경향을 보였다.

Table 23. Monthly mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) of water-soluble components in  $\text{PM}_{2.5}$  aerosols.

Component	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
$\text{NH}_4^+$	1.12	1.37	1.49	0.97	1.98	2.19	1.21	0.75	0.84	1.19	1.40	0.92
$\text{Na}^+$	0.49	0.38	0.59	0.49	0.24	0.26	0.33	0.34	0.28	0.30	0.28	0.37
$\text{K}^+$	0.26	0.23	0.34	0.24	0.32	0.27	0.16	0.15	0.16	0.26	0.31	0.25
$\text{Ca}^{2+}$	0.11	0.10	0.34	0.43	0.09	0.05	0.05	0.07	0.05	0.09	0.09	0.08
$\text{Mg}^{2+}$	0.07	0.05	0.09	0.08	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.08	0.07	0.07
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	3.57	4.02	4.61	3.44	5.48	5.49	3.76	2.37	2.62	4.00	4.18	3.02
$\text{NO}_3^-$	0.83	0.86	1.57	1.27	1.56	1.73	0.41	0.15	0.34	0.56	0.78	0.53
$\text{Cl}^-$	0.50	0.36	0.51	0.37	0.09	0.12	0.18	0.17	0.13	0.13	0.19	0.29

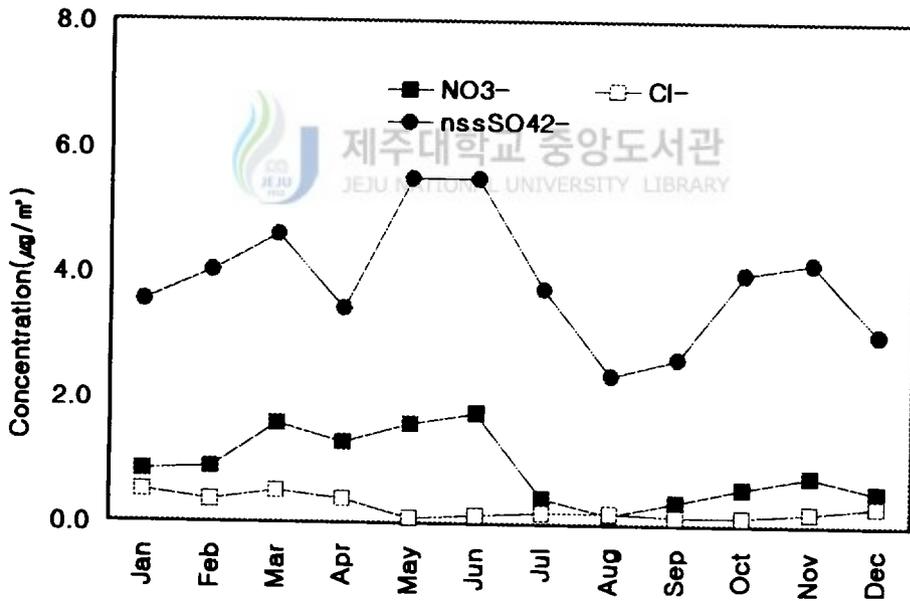
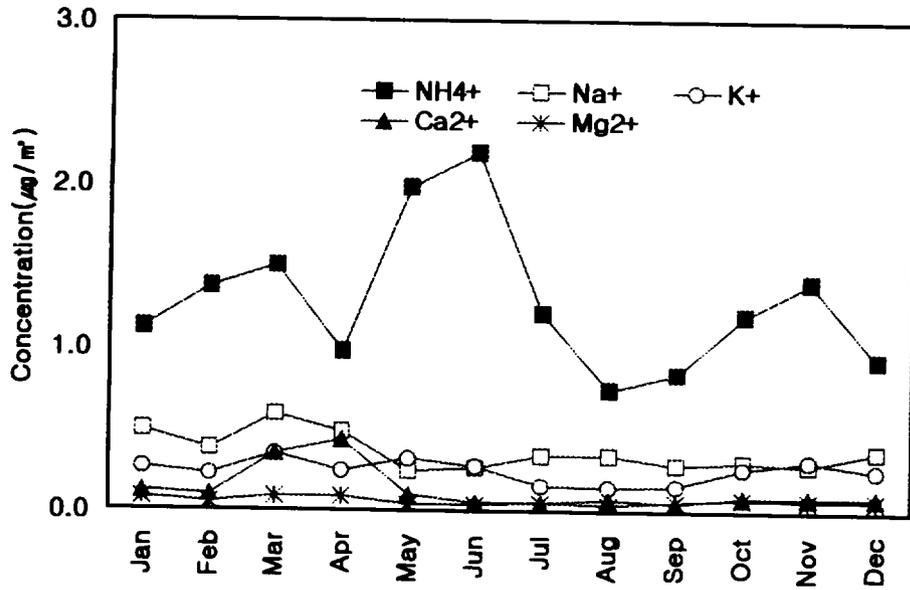


Fig. 24. Variations of monthly mean concentrations of water-soluble components in PM<sub>2.5</sub> aerosols.

## 2) 금속 및 황 성분의 월별 농도 변화

1993년부터 1996년 그리고 1998년에는 봄철 시료만, 나머지 1999년 3월부터 2002년 4월까지의 연간 전체적으로 총 567개의 TSP 시료를 채취하여 분석한 금속과 황 성분의 월평균 농도를 Table 24와 Fig. 25 ~ Fig. 26에 나타내었다. 황 성분과 각 금속 성분의 월평균농도를 전체적으로 합한 총 양은 1월에 6,847 ng/m<sup>3</sup>, 2월 6,200 ng/m<sup>3</sup>, 3월 10,844 ng/m<sup>3</sup>, 4월 9,431 ng/m<sup>3</sup>, 5월 5,011 ng/m<sup>3</sup>, 6월 3,941 ng/m<sup>3</sup>, 7월 3,833 ng/m<sup>3</sup>, 8월 2,683 ng/m<sup>3</sup>, 9월 3,454 ng/m<sup>3</sup>, 10월 4,825 ng/m<sup>3</sup>, 11월 4,600 ng/m<sup>3</sup>, 12월 6,185 ng/m<sup>3</sup>로 농도가 가장 높은 3월이 가장 낮은 8월에 비해 4배정도 차이를 보였다.

이들 성분 중 S이 전체적으로 가장 높은 농도를 나타내었고 월별로는 3월 > 5월 > 2월 > 4월 > 6월 > 12월 > 1월 > 7월 > 11월 > 10월 > 9월 > 8월의 순을 보였다. S 역시 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 유사한 패턴으로 2월 ~ 5월에 높은 농도를 나타내는 반면에 8월에 가장 낮은 농도를 보이고 있고 최고 농도인 3월의 2433.3 ng/m<sup>3</sup>와 최소농도를 보인 8월의 837.6 ng/m<sup>3</sup>와는 약 2.9배 차이를 나타내었다.

중국으로부터 한반도로 유입되는 오염물질을 지상측정과 항공관측 자료 등을 종합, 분석한 바에 의하면, 아황산가스의 평균 유입량은 봄철에 60 ~ 100 톤/hr, 가을철에 45 ~ 70 톤/hr, 겨울철에 300 ~ 340 톤/hr이고, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 유입량은 가을에 11 ~ 28 톤/hr, 겨울에 100 ~ 110 톤/hr 정도로 추정되고 있다. 이는 겨울철에 막대한 황화합물이 중국으로부터 우리나라로 유입되고 있음을 의미한다. 특히 중국으로부터의 유입량을 연 기준으로 환산하면, 겨울철 SO<sub>2</sub>의 유입량은 1994년도 우리나라 아황산가스 배출량의 150%를 상회하고 있으며, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>도 40%정도인 것으로 추정되고 있다(문길주 등, 1998). 또 중국의 이산화황 배출량은 1995년을 기준으로 한국의 11배, 일본의 16배이고, 2010년에는 한국의 8 ~ 11배, 일본의 18 ~ 33배에 이를 것으로 추정되고 있다. 본 연구의 S 농도 측정 결과에서 보듯이 2월 ~ 5월의 북서풍 계열이 주류를 이루는 시기에 이처럼 S 농도가

증가하는 것은 고산지역이 청정지역임을 감안하면 주로 대륙으로부터 이동한 황화합물이 고산지역 대기로 유입되기 때문인 것으로 판단된다.

또 토양기원의 Al, Fe, Ca 성분에 대한 월평균 농도를 비교해 보면 각각 3월 > 4월 > 5월 > 1월 > 2월 > 10월 > 12월 > 9월 > 7월 > 11월 > 6월 > 8월, 3월 > 4월 > 5월 > 2월 > 1월 > 12월 > 10월 > 11월 > 2월 > 9월 > 7월 > 8월, 3월 > 4월 > 1월 > 2월 > 12월 > 5월 > 10월 > 11월 > 9월 > 7월 > 6월 > 8월의 농도 순위를 보이고 있다. 이들 세 성분은 모두 3월과 4월에 가장 높은 농도를 보이고 있고, 다음으로 5월 또는 1월, 2월, 12월의 겨울철에 높은 농도를 나타내고 있다. 그리고 농도가 가장 높은 3월과 가장 낮은 8월의 농도를 비교해 보면 Ca, Fe, Al이 각각  $1.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와  $0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 11.2배, 16.5배, 6.0배의 큰 차이를 나타내는 것으로 조사되었다. 그리고 대체적으로 봄철에 가장 높고 다음으로 겨울철, 그리고 가을의 순으로 농도가 높게 나타나고 있다. 그런데 우리나라 대기 상층부의 바람 분포가 봄, 가을철에는 주로 서풍 계열의 바람이 불고, 겨울철에는 북서풍이 주류를 이루고 있으며, 여름철에는 남풍 내지 남서풍의 바람이 많이 부는 것으로 조사되고 있다. 이러한 결과들을 종합해 보면 이들 토양 성분들 역시 주로 북서풍이 주류를 이루는 시기에 그 농도가 증가되는 경향을 보이고 있고, 이 시기에 대륙에서 바람을 타고 이동하여 제주지역 대기 에어로졸에 유입되는 것으로 추정된다.

S와 Ca, Fe, Al에 비해 비교적 미량인 Zn의 월별 농도는 3월 > 1월 > 4월 > 12월 > 5월 > 10월 > 2월 > 11월 > 9월 > 7월 > 6월 > 8월의 순을 보였다. 그리고 Zn 역시 다른 성분들과 유사하게 3월에  $68.4 \text{ng}/\text{m}^3$ 로 8월의  $10.0 \text{ng}/\text{m}^3$ 에 비해 6.8배 더 큰 농도를 나타내었다. Zn과 함께 연소과정에서 발생하는 것으로 알려진 Ni과 V은 3월에 각각  $6.5 \text{ng}/\text{m}^3$ ,  $12.9 \text{ng}/\text{m}^3$ 로 8월에 비해 5.0배, 3.6배로 증가하였다. 그러나 Pb의 경우 농도가 1월 > 3월 > 12월 > 2월 > 10월 > 11월 > 4월 > 5월 > 9월 > 6월 > 7월 > 8월의 순으로 1월에 최고농도를 보였고, 앞의 다른 성

분들에 비해 대체적으로 겨울철 12 ~ 2월에 더 높은 것으로 조사되었다.

또한 중금속 성분인 Cr 농도는 각각 3월 > 4월 > 5월 > 10월 > 2월 > 12월 > 1월 > 11월 > 7월 > 6월 > 9월 > 8월 순으로 역시 3월과 4월에 각각 4.4 ng/m<sup>3</sup>, 4.2 ng/m<sup>3</sup>로 높게 나타났고, Cd은 4월 ≈ 5월 > 1월 > 2월 > 12월 > 3월 > 6월 > 7월 ≈ 10월 ≈ 11월 > 8월 > 9월 순으로 4월과 5월에 모두 1.5 ng/m<sup>3</sup>로 더 높은 농도를 보여 Cr과는 다른 경향을 나타내었다. 이외에 Ti과 Mn은 3월에 62.5 ng/m<sup>3</sup>, 41.4 ng/m<sup>3</sup>로 8월에 비해 10.4배, 8.5배로 다른 금속류에 비하여 농도차이가 더 크게 나타났다. 또 Co는 4월에 1.4 ng/m<sup>3</sup>, Mo는 3월에 1.4 ng/m<sup>3</sup>로 높게 나타는 반면 Cu는 5월에 가장 높은 농도를 나타내었다.



Table 24. Monthly mean concentrations of metals and sulfur in TSP aerosols.

Com- ponent	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
	Concentration( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )											
Al	0.52	0.50	1.61	1.15	0.60	0.25	0.34	0.27	0.34	0.47	0.32	0.38
Fe	0.46	0.47	1.37	1.05	0.61	0.17	0.11	0.08	0.16	0.35	0.29	0.40
Ca	0.63	0.60	1.53	1.21	0.57	0.15	0.17	0.14	0.21	0.37	0.31	0.58
Na	2.23	1.50	1.90	1.89	0.87	0.81	1.26	1.22	0.93	1.30	1.29	1.85
K	0.38	0.36	0.94	0.87	0.28	0.21	0.09	0.07	0.17	0.33	0.36	0.38
Mg	0.57	0.42	0.77	0.88	0.25	0.27	0.17	0.14	0.17	0.30	0.39	0.48
S	1.86	2.19	2.43	2.18	2.28	1.95	1.64	0.84	1.37	1.45	1.51	1.95
Concentration( $\text{ng}/\text{m}^3$ )												
Ti	30.2	30.6	62.5	42.1	25.0	9.7	9.0	6.0	13.3	23.6	19.6	31.8
Mn	27.9	19.2	41.4	28.5	19.1	6.2	5.9	4.9	11.2	15.7	12.0	17.3
Ba	5.4	7.4	12.9	14.2	4.4	2.0	1.6	1.7	2.4	4.2	3.3	4.8
Sr	5.3	5.3	9.6	9.1	3.4	1.9	1.5	1.9	2.1	3.8	3.5	4.5
Zn	63.5	39.2	68.4	56.9	45.8	24.4	13.7	10.0	29.4	42.3	38.2	54.9
V	5.8	6.5	12.9	11.6	6.4	5.4	4.5	3.6	4.0	5.3	4.3	5.2
Cr	2.0	2.2	4.4	4.2	4.1	1.6	1.6	1.1	1.6	2.3	1.6	2.1
Pb	60.6	45.9	58.3	31.3	29.1	15.9	13.7	5.9	21.3	38.3	33.5	56.2
Cu	3.8	3.4	6.1	5.3	6.5	4.8	3.0	1.6	4.0	3.8	4.1	3.8
Ni	3.6	4.1	6.5	6.0	11.7	4.5	2.0	1.3	2.3	3.5	2.3	3.1
Co	0.6	0.6	1.1	1.4	0.5	0.3	0.2	0.2	0.7	0.5	0.5	0.6
Mo	0.9	0.8	1.4	1.0	0.9	0.6	0.3	0.5	1.1	1.0	0.9	0.8
Cd	1.3	1.2	1.1	1.5	1.5	0.8	0.7	0.5	0.4	0.7	0.7	1.1

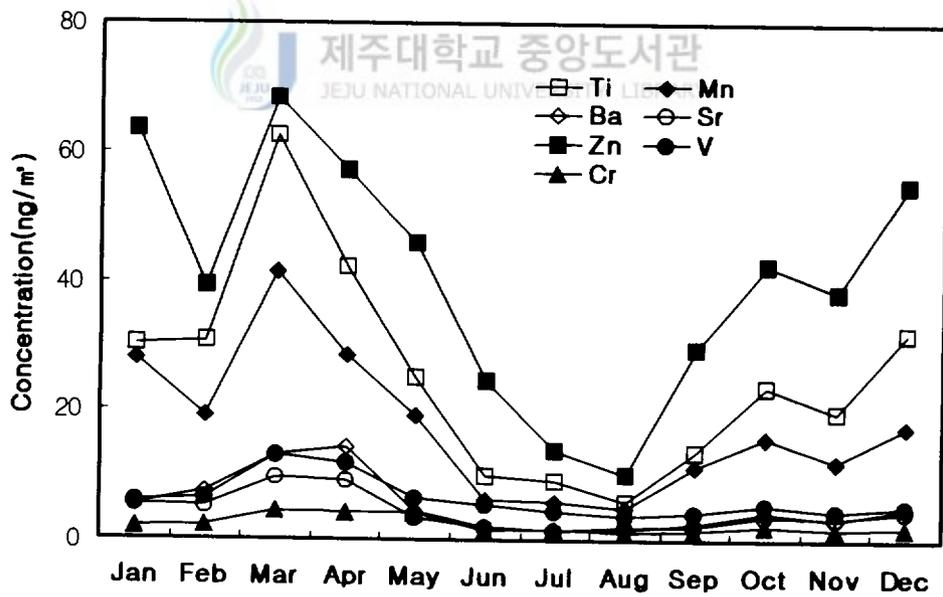
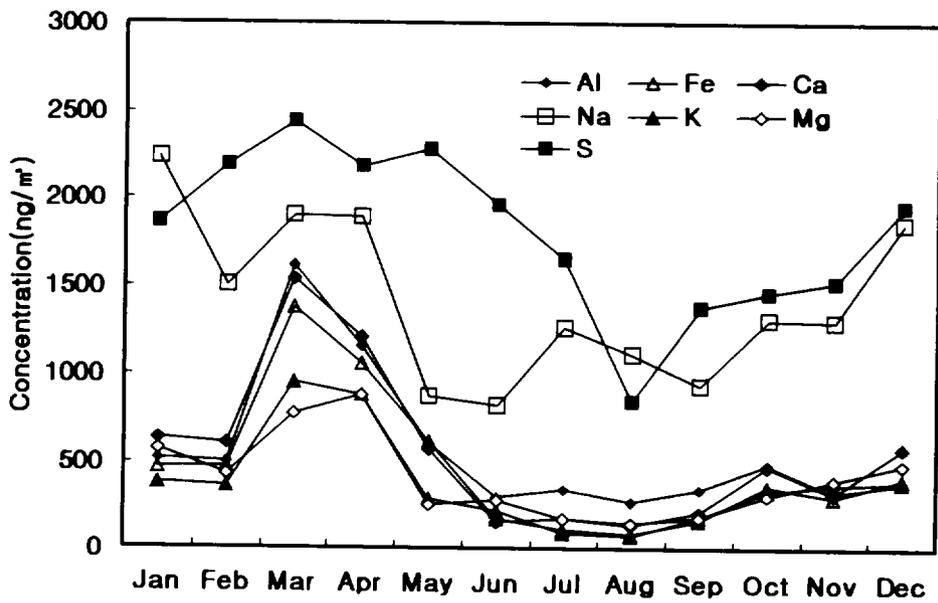


Fig. 25. Variations of monthly mean concentrations of Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, and Cr.

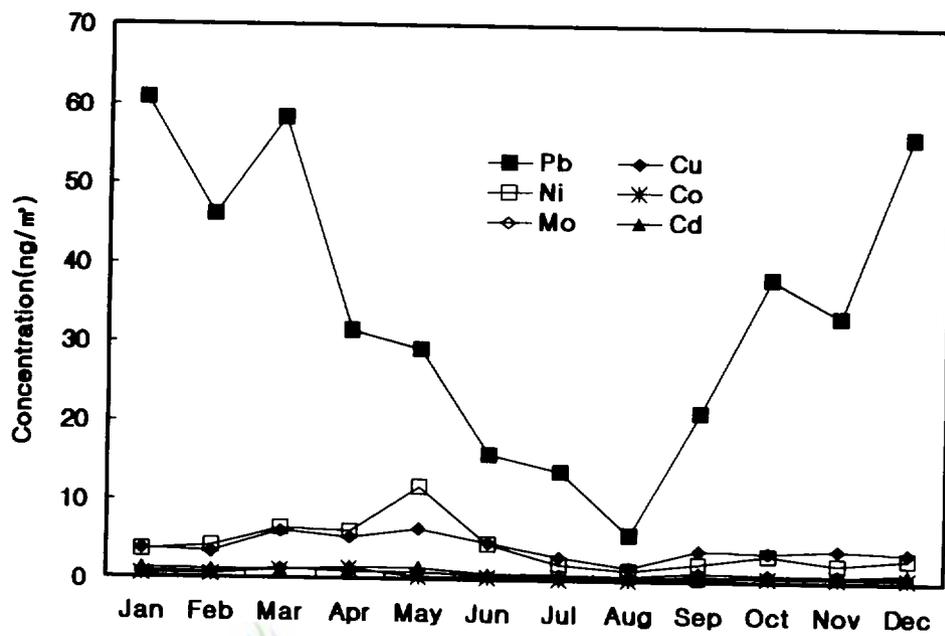


Fig. 26. Variations of monthly mean concentrations of Pb, Cu, Ni, Co, Mo, and Cd.

## 6. 황사시 농도 변화

황사는 연강수량 400 mm 이하이고, 사막이 대부분인 중국의 서북 건조지역에서 발원된다. 이 지역에서 봄철 해빙기가 되면 건조해진 토양이 계절풍에 의해 비산이 일어나게 된다. 이러한 현상은 대개 몽고 동북부에 강한 저기압이 형성되고 중국 내륙에 고기압이 형성되면서 한랭건조한 저기압이 돌풍을 동반한 바람을 일으켜, 황토가 5 km 이상 공중으로 비산되고, 편서풍을 타고 한반도, 일본을 거쳐 멀리 하와이까지 1,500 ~ 2,000 km이상의 거리를 이동하며 이를 황사 현상이라 한다. 그러나 최근 들어 발생한 황사의 경우 태평양을 건너 북미대륙까지도 진출하고 있다(Husar *et al.*, 2001), 황사는 중국에서는 Huangsha, 일본에서는 Kosa, 우리나라에서는 황사(Yellow Sand) 등으로 불리고 있으나 세계적으로는 Asian Dust로 알려져 있다.

황사의 발원지는 중국과 몽골의 접경지역에 걸친 건조한 사막과 황토고원으로 타클라마칸(Taklamakam), 고비(Gobi), 알라얀(Alashan) 사막과 황하유역의 광활한 황토 지대 등이다. 발원지의 넓이는 사막 48만 km<sup>2</sup>, 황토고원 30만 km<sup>2</sup>, 인근 모래사막을 합하면 한반도 면적의 4배 정도이다. 이 중 타클라마칸 사막은 타림분지 중서부에 있으며, 중국 사막 총면적의 52%를 차지하는 최대의 사막이고, 타클라마칸 사막의 동북방향에 위치한 고비사막은 연 강수량이 30 mm밖에 안 되는 건조지역으로 바람이 강하다(전영신 등, 1999; Kotamarth *et al.*, 1993; Iwasaka *et al.*, 1983). 황사현상은 주로 3월과 5월 사이에 일어나며 4월중에 1/3 ~ 1/2의 빈도로 발생하고 1990년대 말 이후 12월, 1월에도 황사가 자주 관측되고 있다. 이 때 지표면에서의 풍속은 12 ~ 20 m/s 정도이고, 40 ~ 50 m/s 제트기류도 황사를 운반하는데 크게 기여하고 있는 것으로 알려져 있다. 황사현상은 대개 1~3일 정도 지속된 후 양쯔강 부근에서 생긴 이동성 고기압이나 북태평양에서 확장된 고기압에 밀려 소멸되며, 심한 경우 일주일 이상 지속되기도

한다(김양균 등, 1989-1990).

이러한 황사는 대기중의 에어로졸 농도에 영향을 주어 심할 경우 환경기준치의 2 ~ 3배 이상 초과하기도 한다. 또 대기 중에서 응결핵과 빙정핵으로 작용하여 구름물리에 영향을 주고, 태양 복사선을 흡수, 산란시켜 일사량을 감소시키거나 직접적으로 식물의 기도를 막아 광합성을 방해한다(Arao and Ishizaka, 1986). 또한 기관지염, 천식, 안질, 알레르기 등의 질환을 유발하며, 다양한 오염물질이나 중금속 등을 흡착할 수 있고, 대기 중에서 아황산 가스를 황산으로 산화시키는 촉매의 역할을 할 수도 있다(전영신 등, 1999).

황사입자는 북태평양의 대양 밑에 대량으로 퇴적되어 대규모 토사이동 현상을 일으키며, 또 대기 부유분진의 주요 성분이 된다(Chung, 1986). 황토의 주성분은 장석, 석영 등으로 황토 성분은  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$  등을 포함하고 있고, 이 중 가장 많이 분포되어 있는 원소는  $\text{Si} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{Fe}$ 의 순인 것으로 알려져 있다(Guttikunda *et al* 2003; Mori *et al.*, 2002; Ma *et al.*, 2001; Zhang and Iwasaka 1999). 일반적으로 비황사시의 부유분진은 연소입자를 다량으로 함유하고 미세입자의 비율이 높으나 황사시에는 토양입자 및 조대입자의 함유율이 높다. 서울 지역에서 조사한 바에 따르면 황사입자의 크기는  $2.1 \mu\text{m}$  이상의 조대입자가 50 % 이상을 차지하는 것으로 조사되고 있다(김양균 등, 1990).

우리나라는 지리적으로 아시아 대륙의 풍하 방향에 위치하고 있어서 대륙으로부터 이동하는 황사는 물론 각종 대기오염물질의 영향을 크게 받고 있다(In *et al.*, 2002). 또 우리나라에서 관측되는 봄철의 황사 자체는 자연 발생적인 현상이지만 황사 입자는 다양한 오염물질들을 흡착한 상태로 이동될 수 있다. 따라서 이 시기에 측정된 여러 대기 오염물질의 농도 변화는 중국으로부터 장거리 이동되는 대기오염물질의 영향을 좀 더 가시적으로 확인할 수 있는 근거 자료로 이용될 수 있다. 우리나라에서 황사에 관한 연구는 대기 중 부유분진을

채취하여, 황사의 입경 분포를 비교하고 화학 특성을 분석한 이민희 등(1986)의 연구를 비롯하여 1980년대 후반부터 비교적 많은 연구가 수행되고 있다(윤용환 등, 1990; 윤순창과 이강웅, 1991; 신은상과 김희강, 1992). 이러한 연구 결과로 황사 시 대기부유분진량은 190만 톤으로 추정되고 있고, 한반도의 종관기상 특징을 분석하여 황사 출현 시 시정은 평균 8 km, 황사 출현율이 4월에 65%를 차지하는 것으로 조사되었다(정용승과 김태균, 1991; 정관영과 박순용, 1995). 또 황사의 장거리 수송과 관련된 대기순환 유형의 분류 연구, 황사의 광화학적 특징, 황사비의 중화 특성 등에 대한 연구들이 수행되었다(전종갑 등, 1999; 신도식 등, 1999; 김지영 등, 2000).



### 1) 황사시 수용성 성분의 농도 비교

본 연구가 수행된 1992년 3월부터 2002년 5월까지 서울, 군산, 광주, 제주에서 발생한 황사일을 Table 25에 수록하였다. 이 지역에서의 황사 발생은 횟수에 약간씩 차이가 있으나 발생 시기는 거의 동일한 것으로 조사되었다. 또 본 연구에서 채취한 총 1,757개의 TSP 에어로졸 시료를 황사와 비황사 시의 시료로 분류해 본 결과 총 시료 중 50개가 황사시의 시료이고, 나머지 1,707개는 비황사시의 시료인 것으로 조사되었다. 그리고 황사와 비황사 시 TSP 에어로졸 성분의 평균농도를 구하여 Table 26에 수록하였고, 서로간의 농도를 비교하여 Fig. 27에 나타내었다.

수용성 성분들의 농도를 황사시와 비황사시로 구분하여 비교해 본 결과 수용성 성분들의 농도를 모두 합한 농도는 황사시  $25.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사시  $14.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사시에 1.8배 더 높게 나타났다. 이를 양이온 성분과 음이온 성분 각각의 총량으로 비교해 본 결과 양이온의 농도는 1.99배, 음이온은 1.76배 더 높은 것으로 확인되었고, 황사시 수용성 성분은 음이온보다 양이온의 증가가 더 크다는 것을 알 수 있었다. 또 각 성분들의 평균농도를 비교해 본 결과 황사시에는  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순서를 보였으나 비황사시에는  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순서를 보여 황사시에  $\text{NO}_3^-$ 과  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농도가 크게 증가하는 결과를 나타내었다.

이 중 가장 높은 농도를 보이고 있는  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 경우 황사시  $8.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사시  $6.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사시에 1.4배 더 높게 나타났고, 다음으로  $\text{NO}_3^-$ 는 황사시에  $4.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사시에  $1.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2.8배 더 증가한 것으로 확인되었다. 두 성분은 모두 인위적 발생기원의 성분으로  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 은 화석연료, 특히 석탄의 사용량과 관련이 크고,  $\text{NO}_3^-$ 은 에너지 사용량과 큰 관련성을 나타낸다.

중국 공업지역에서 배출된 오염물질이 24시간 후 우리나라에 도달한다고 가정할 경우  $\text{SO}_2$ 의 22%가  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 변환되며, 10월보다는 12월에  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$  몰

비가 크게 나타난다는 연구 결과가 보고된 바 있다(한진석 등, 1998). 그리고, 중국에서 1995년도에 배출된 SO<sub>2</sub>의 양은 3,100만 톤으로 우리나라의 약 20배에 달하고, 중국 산둥반도 남서쪽의 청정 지역인 Quingdao의 SO<sub>2</sub> 농도가 우리나라 청정지역인 태안반도의 약 20배, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 거의 5배인 것으로 조사되었다(Zhang *et al.*, 2003; Hu *et al.*, 2002; 문길주 등 1998). 황사 발생원인 중국 북부의 사막 토양은 3 ~ 5 μm의 미세 먼지로써 풍화되기 쉬운 장석이 다량 잔류하고 있고, 탄산칼슘 등을 비교적 다량 함유하고 있는 알카리성 토양이다. 그러나 장거리 이동되는 황사의 성상은 발원지에서의 토양성분 이외에도 이동과정 중에서 오염된 지역의 가스상 물질들이 추가된다. 그리고 가스와 입자의 상호작용에 의해 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, 등의 가스상 물질이 입자표면에 흡착되어 황산염이나 질산염 등이 많이 생성되는 것으로 보고되고 있다(Zhang and Iwasaka, 1999). 본 연구에서 TSP 에어로졸에 함유된 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 역시 이러한 과정을 거쳐 유입된 것으로 보이며, 황사시 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도 증가폭이 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도 증가에 비해 상대적으로 높은 것은 중국의 석탄 사용량 증가에 비해 최근의 급속한 산업화의 영향으로 오히려 에너지 사용량 증가가 대기오염에 더 큰 영향을 미칠 수도 있음을 의미한다. 또한 토양의 지표 성분으로 황사와 가장 밀접한 관련성을 나타내는 Ca<sup>2+</sup>의 경우 농도는 황사시 3.27 μg/m<sup>3</sup>로 비황사시 0.47 μg/m<sup>3</sup>보다 무려 7.0배 정도의 높은 증가율을 나타내었다. 이는 황토의 주성분이 장석, 석영 등이고 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Na<sub>2</sub>O, CaCO<sub>3</sub> 등을 포함하고 있기 때문에 이 중 CaCO<sub>3</sub>이 대기 중에 다량으로 유입되면서 Ca<sup>2+</sup>의 농도가 이처럼 크게 증가하는 것으로 추정된다(Ro *et al.*, 2001; Zhang and Iwasaka 1999). 그리고 비황사일로 분류된 일부 시기에도 Ca<sup>2+</sup>성분이 황사일 이상으로 지나치게 증가하는 경향을 보인 경우가 있었고, 이 경우의 Ca<sup>2+</sup> 농도는 1993년의 경우 3월 31일 (3.34 μg/m<sup>3</sup>), 4월 8일(5.40 μg/m<sup>3</sup>), 5월 9일(3.31 μg/m<sup>3</sup>), 1995년 1월 13일(4.30 μg/m<sup>3</sup>), 3월 11일(3.77 μg/m<sup>3</sup>), 3월 18일(4.89 μg/m<sup>3</sup>), 3월 19일(5.31 μg/m<sup>3</sup>), 3월 20일(3.90 μg/m<sup>3</sup>), 1998년

11월 3일( $4.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 1999년 3월 3일( $5.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 2001년 4월 27일( $4.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 등이다. 그러나 이 기간이 대부분 황사일로 관측된 시점을 전후한 시기였다. 이는 현재 황사일과 비황사일의 구분이 목측에 의한 관측으로 이루어지고 있고, 이러한 관측방법 상의 문제로 실질적으로 황사의 영향이 있으나 기상관측 자료에는 비황사일로 분류된 경우일 가능성이 크다. 그 예로 1998년 11월 3일의 경우  $\text{Ca}^{2+}$ 을 비롯한 대부분 성분들의 농도가 아주 높게 나타나고 있고 기상자료에는 황사일로 분류되어 있지 않다. 그러나 위성사진을 통하여 이 시기의 기상상태를 확인해 본 결과 가을철임에도 불구하고 황사현상이 나타났음을 확인할 수 있었다(고선영, 2002). 특히 최근 들어 이상기온 현상이 빈번해 지면서 봄철이 아닌 가을이나 겨울철에도 이러한 황사현상이 가끔 발생하는 것으로 조사되고 있다. 또한 부분적으로 토양입자로 부터도 유래되고 있는 것으로 알려진  $\text{K}^+$ 의 농도는 황사시  $0.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사시  $0.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사시에 약 1.8배 정도 증가하는 결과를 보였다.

나머지 수용성 성분들의 농도를 보면  $\text{NH}_4^+$ 는 황사시  $1.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사시  $1.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 오히려 비황사시에 그 농도가 더 높게 나타났고, 황사의 영향을 거의 받고 있지 않는 것으로 확인되었다.  $\text{NH}_4^+$  성분은 일반적으로 동식물의 부패, 기온 등에 대한 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있고, 계절별 비교에서도 오히려 여름철에 농도가 증가하는 경향을 보인다. 이처럼  $\text{NH}_4^+$  농도가 비황사시에 약간 더 높은 이유는  $\text{NH}_4^+$  성분이 황사보다도 계절적 영향을 더 많이 받기 때문인 것으로 추정된다. 반면에 해염 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 은 황사시  $2.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $4.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사시  $1.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었고, 황사시에 1.6배, 2.4배, 2.3배 더 높으나 그 증가폭은  $\text{Ca}^{2+}$ 에 비해 훨씬 작은 것으로 나타났고, 이들 성분들은 황사와는 큰 관련성이 없는 것으로 보인다.

한편  $\text{PM}_{2.5}$  미세입자의 경우를 보면 총 325개의 시료 중 황사일에 13개, 비

황사일에 312개의 시료가 채취되었고, 황사와 비황사 시 수용성 성분의 평균농도를 Table 27과 Fig. 28에 비교하였다. 먼저 PM<sub>2.5</sub> 미세입자의 평균중량농도를 비교해 보면 황사시 36.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사시 18.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사시에 1.9배 더 높은 농도를 보였다. 그리고 수용성 성분들의 분석농도는 황사시에  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ , 비황사시에  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- \approx \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  순으로 TSP 에어로졸과 마찬가지로  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{NO}_3^-$ 이 황사시에 증가하는 결과를 나타내었다. 성분들 중 가장 높은 농도를 보이고 있는  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 경우 황사시 4.90  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사시 3.95  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 보였으며, 황사시에 1.2배 증가하여 TSP 에어로졸에서 1.4배와 거의 유사한 증가 수준을 보였다. 다음으로  $\text{NO}_3^-$ 는 황사시에 1.67  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사시에 0.94  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 1.8배 더 증가하여 TSP 에어로졸의 2.8배보다는 낮은 증가율을 보였다. 또 황사의 영향을 가장 크게 받는  $\text{Ca}^{2+}$ 의 경우 농도는 황사시 1.11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비황사시 0.11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 무려 10배정도의 높은 증가율을 나타내었다. 그리고 부분적으로 황사의 영향을 받을 것으로 추정되는  $\text{K}^+$ 의 농도는 황사시 0.45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사시 0.25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사시에 약 1.8배 정도 증가하여 TSP의 경우와 동일한 증가 수준을 보였다.

나머지 수용성 성분들의 경우  $\text{NH}_4^+$  농도는 황사시 1.12  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사시 1.34  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 오히려 비황사시에 더 높은 농도를 나타내어 TSP와 마찬가지로 황사의 영향이 거의 없는 것으로 확인되었다. 반면에 해염 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 은 황사시 0.88  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 0.72  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 0.19  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사시 0.35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 0.25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 0.06  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 보여 황사시에 2.5배, 2.9배, 3.2배의 증가를 나타내었다. 이는 TSP에서 각각 1.6배, 2.4배, 2.3배에 비해 더 높은 증가율이나 이들 성분들의 절대농도는 TSP보다 훨씬 낮은 값이다.

## 2) 황사시 금속 및 황 성분의 농도 비교

1993년부터 1996년, 그리고 1998년에는 봄철에만, 1999년 3월부터 2002년 4월까지의 전기간에 걸쳐 채취한 총 567개의 시료들에 대해 금속과 황 성분을 분석하였고, 이를 황사시 35개와 비황사시 532개로 분류하여 황사시와 비황사시 금속성분과 황의 농도를 Fig. 29과 Fig. 30에 비교하였다(Kim *et al.*, 2003). 이들 성분들의 농도는 황사시에  $Al > Ca > Fe > S > Na > K > Mg > Ti > Mn > Zn > Pb > Ba > V > Sr > Ni > Cu > Cr > Co > Cd > Mo$ , 비황사시에  $S > Na > Ca > Al > Fe > Mg > K > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ba > Ni > Cu > Sr > Cr > Cd > Mo > Co$ 의 순으로 황사시에 토양기원의 Al, Ca, Fe가 S와 Na보다도 높은 농도를 나타내는 반면, 비황사시에는 Al, Ca, Fe보다 S와 Na 농도가 더 높은 경향을 보였다(Mori *et al.*, 2002; Ma *et al.*, 2001). 또 Ti, Cr등도 비황사시에 비해 황사시에 농도가 증가하는 경향을 보이고 있다.

먼저 S의 농도를 보면 황사시 S의 농도는  $3.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비황사시의  $1.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 1.8 배 더 높은 것으로 조사되었다. S은 토양에는 거의 존재하지 않고 주로 인위적 기원에 의해 발생하는 성분으로 황사와는 발생기원이 다르기 때문에 토양으로부터 유래되기보다는 에어로졸 입자에 흡착된 황산염의 존재하는 것으로 판단된다. 따라서 황사시 S의 농도 증가는 황사입자가 중국으로부터 이동되는 과정에서 황화합물을 흡착한 상태로 다량 제주지역 대기에 유입되고 있을 가능성이 있음을 보여주는 결과이다. 이러한 개연성은 중국에서 1995년도에 배출된  $\text{SO}_2$ 의 양이 우리나라의 약 20배이고, 중국 산둥반도 남서쪽 청정지역인 Quingdao의  $\text{SO}_2$  농도가 태안반도의 약 20배,  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 거의 5배인 사실로도 그 원인을 유추해 볼 수 있다(문길주 등, 1998).

반면 토양의 주성분인 Al, Ca, Fe는 황사시 각각  $5.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $4.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $4.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비황사시  $0.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비하여 각 10.4배, 8.4배, 9.1배 증가를 보인다. 황사는 장식 탄산칼슘 등을 다량 함유하고 있는 알카리성

토양으로 이처럼 Al, Ca, Fe 농도가 크게 증가하는 것은 황사시에 이러한 토양 성분이 다량으로 제주지역 대기 에어로졸로 유입되고 있음을 의미한다. 그리고 농도가 낮지만 주로 토양으로부터 유래되는 것으로 조사된 Ti, Mn, Ba, Sr 등은 황사시에 각각 138.1 ng/m<sup>3</sup>, 107.7 ng/m<sup>3</sup>, 40.9 ng/m<sup>3</sup>, 26.6 ng/m<sup>3</sup>, 비황사시에 각각 26.6 ng/m<sup>3</sup>, 16.8 ng/m<sup>3</sup>, 5.4 ng/m<sup>3</sup>, 4.4 ng/m<sup>3</sup>로 각각 5.1배, 6.4배, 9.3배, 6.0배의 증가를 보였다. 또 주로 해양 기원이면서 토양에서도 유래되고 있는 것으로 알려진 Na과 Mg은 황사시에 각 3.50 μg/m<sup>3</sup>, 2.49 μg/m<sup>3</sup>, 비황사시에 1.29 μg/m<sup>3</sup>, 0.4 μg/m<sup>3</sup>로 황사시에 Na은 2.9배, Mg은 6.2배의 증가를 보였다.

반면에 인위적 기원의 Pb, Zn, V, Cr, Cd 등은 황사시에 각각 1.8배, 2.1배, 5.2배, 3.8배, 1.6배의 농도 증가를 보여 토양 성분들에 비해서는 증가율이 낮으나 비황사시보다는 비교적 크게 농도가 증가하는 것으로 확인되었다.

Table 25. List of Asian Dust event days.

Year	Seoul	Gwangju	Gunsan	Jeju
1992	April 12,19,20,23,24 25,26	April 20,22,23,24 25,29	April 22,20,23,24,25	April 22,23
1993	April 1,2,3,4,7,8,22,23 24,27	April 1,2,3,4,7,8,23 24,27,28	April 1,2,3,4,7,8,23 24,27,28	A p r i l 1,2,7,22,23,24 25
1994	May 8,9,10,11	May 8,9,10,11	May 8,9,10,11	April 13
1995	April 7,8,9,18,23, 24,25,26,28,29,30 May 1,2	March 12 April 7,8,18,23,24,25 May 1,2	March 12 April 6,7,8,23	March 12,13 April 7,8,18,25
1996	May 8	March 8 April 17 May 2,8,9	April 18 May 2,8,9	April 17 May 2,8,9
1997	March 30 March 28,29,30	March 30 March 28,29	March 30 March 28	March 30 March 28,29
1998	April 14,15,16,17,18 19,20,21,22,28	April 14,15,16,17,18 19,20,21	April 14,15,16,17,18 19,20,21,22,27,29	April 14,15,16,17,18 19,20,29
1999	January 25,26,27,28 February 27 April 5	January 25,26,27,28 February 27	January 25,26,27,28 February 27	January 25,26
2000	March 23,24,27,28 April 7,8,23,26,27	March 23,24,26,27,28 29 April 7,8,10,12,26,27	March 7,23,24,26,27 28,29 April 7,8,10,12,23,26 May 4	March 23,24, 26,27,28,29 April 7,8,10,21 26,27 January 2
2001	January 2 March 3,4,5,6,7,20,21 22,23,24,25 April 11,12,24 7,8,9,10,25,26 May 16,17,18,19 December 13,14	January 2 March 3,4,5,6,7,20,21 22,23,24 April 10,11,12,13,14 24,25 May 16,17 December 13	January 2 March 3,4,5,6,7,20,21 22,23,24 April 9,10,11,12,13,14 24,25 May 3,16,17,18 December 13	M a r c h 3,4,6,7,10,11 20,21,22,23,24 A p r i l 10,11,12,13,14 24,25 May 16,17,18 December 13
2002	January 12,13 March 17,18,19,21 22,23 April 8,9,10,12,16,17	January 12,13 March 17,18,19,21 22,23 April 8,9,10,17	January 12,13 March 17,18,19,21 22,23 April 8,9,10,17	March 17,18,19,21 22,23 April 8,9,10,17

Table 26. Concentrations of TSP aerosol components between Asian Dust and Non-Asian Dust event days.

Component	Asian Dust(A)			Non-Asian Dust(NA)			A/NA
	Mean	S.D.	Max.	Mean	S.D.	Max.	
Concentration( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )							
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.19	0.88	4.95	1.46	1.18	8.56	0.81
Na <sup>+</sup>	2.86	2.02	7.98	1.78	1.43	10.39	1.61
K <sup>+</sup>	0.73	0.40	1.69	0.40	0.38	3.40	1.83
Ca <sup>2+</sup>	3.27	2.44	9.60	0.47	0.56	5.40	6.96
Mg <sup>2+</sup>	0.62	0.41	2.21	0.26	0.20	1.87	2.39
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.98	4.70	26.50	6.55	4.38	25.87	1.37
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.17	2.71	10.60	1.50	1.40	13.46	2.78
Cl <sup>-</sup>	4.14	14.15	14.15	1.78	2.37	19.32	2.32
Al	5.40	25.97	6.89	0.52	0.79	10.43	10.42
Fe	4.39	23.36	5.51	0.48	0.70	8.23	9.13
Ca	4.76	22.82	5.73	0.57	0.86	10.41	8.37
Na	3.30	9.21	2.50	1.48	1.10	8.69	2.23
K	2.69	12.20	2.65	0.36	0.43	3.63	7.38
Mg	1.82	4.68	1.39	0.40	0.43	3.66	4.55
S	3.35	8.95	1.71	1.88	1.50	11.73	1.78
Concentration( $\text{ng}/\text{m}^3$ )							
Ti	138.1	605.5	130.3	26.6	34.7	264.5	5.19
Mn	107.7	506.1	123.0	16.8	20.8	238.5	6.40
Ba	40.9	133.1	38.0	5.4	7.2	67.2	7.52
Sr	26.6	104.5	21.9	4.4	4.3	37.9	6.04
Zn	97.9	357.7	73.4	46.6	54.5	481.2	2.10
V	34.6	177.0	41.2	6.6	6.4	61.4	5.21
Cr	10.5	42.2	10.5	2.7	3.6	47.5	3.84
Pb	62.3	247.9	53.4	35.3	43.1	323.4	1.77
Cu	10.7	54.0	10.8	4.5	5.4	55.2	2.39
Ni	15.5	73.9	18.2	4.8	7.2	70.8	3.22
Co	3.1	11.6	2.9	0.6	0.7	7.9	4.88
Mo	1.3	3.6	0.9	0.9	0.7	4.9	1.37
Cd	1.8	5.6	1.3	1.1	1.0	6.5	1.62

Table 27. Concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of  $\text{PM}_{2.5}$  aerosol components between Asian Dust and Non-Asian Dust event days.

Component	Asian Dust(A)			Non-Asian Dust(NA)			A/NA
	Mean	S.D.	Max.	Mean	S.D.	Max.	
$\text{NH}_4^+$	1.12	0.83	3.25	1.34	1.15	8.43	0.84
$\text{Na}^+$	0.88	0.70	2.66	0.35	0.29	1.99	2.51
$\text{K}^+$	0.45	0.26	0.89	0.25	0.27	2.73	1.79
$\text{Ca}^{2+}$	1.11	0.80	2.41	0.11	0.23	3.24	9.78
$\text{Mg}^{2+}$	0.19	0.10	0.35	0.06	0.05	0.31	3.17
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	4.90	3.52	12.72	3.95	3.00	20.71	1.24
$\text{NO}_3^-$	1.67	0.96	3.10	0.94	1.63	15.22	1.77
$\text{Cl}^-$	0.72	0.83	3.07	0.25	0.35	3.06	2.90

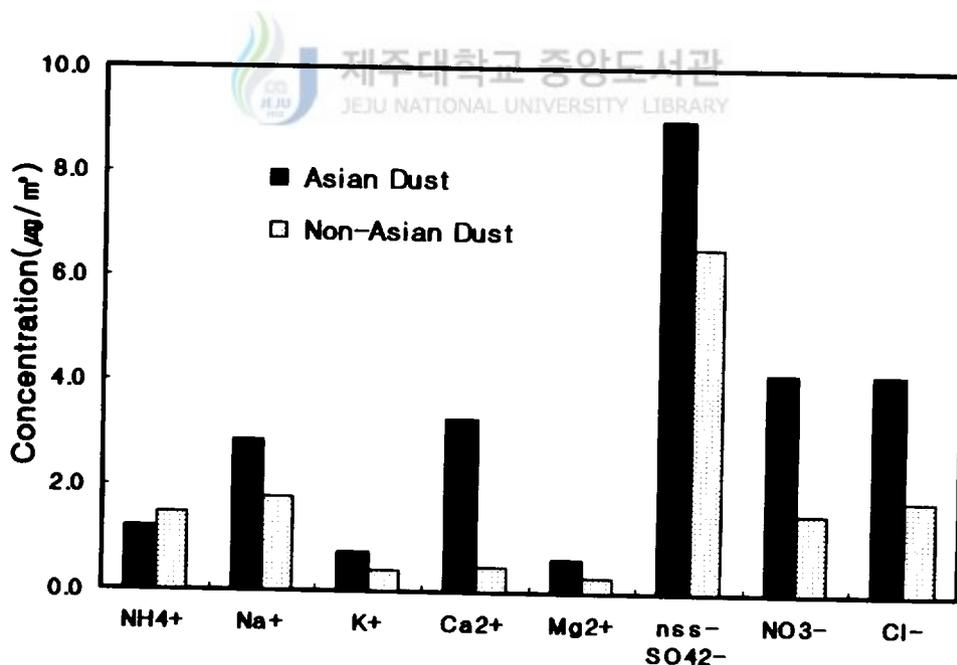


Fig. 27. Comparison of water-soluble component concentrations of TSP aerosols between Asian Dust and Non-Asian Dust days.

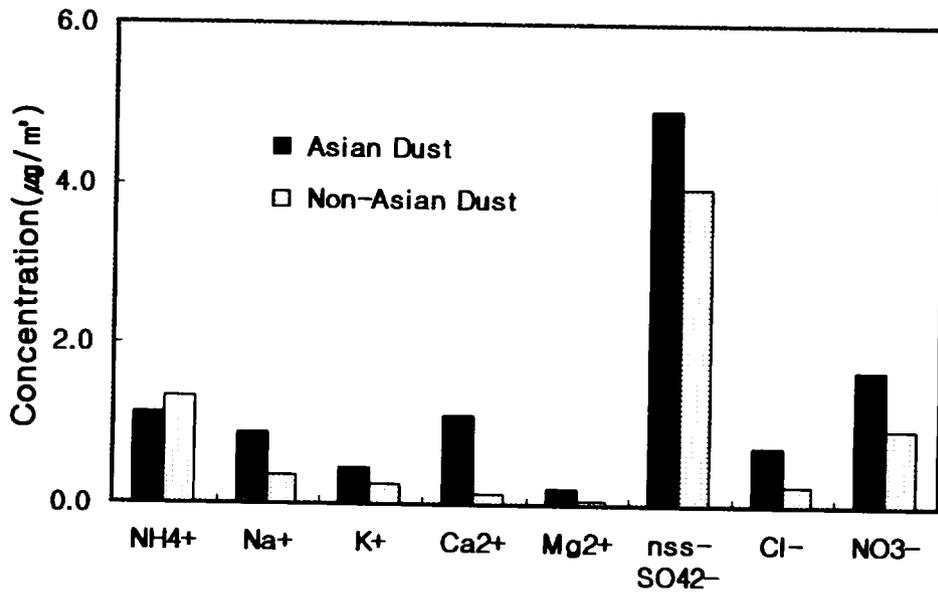


Fig. 28. Comparison of water-soluble component concentrations of PM<sub>2.5</sub> aerosols between Asian Dust and Non-Asian Dust days.

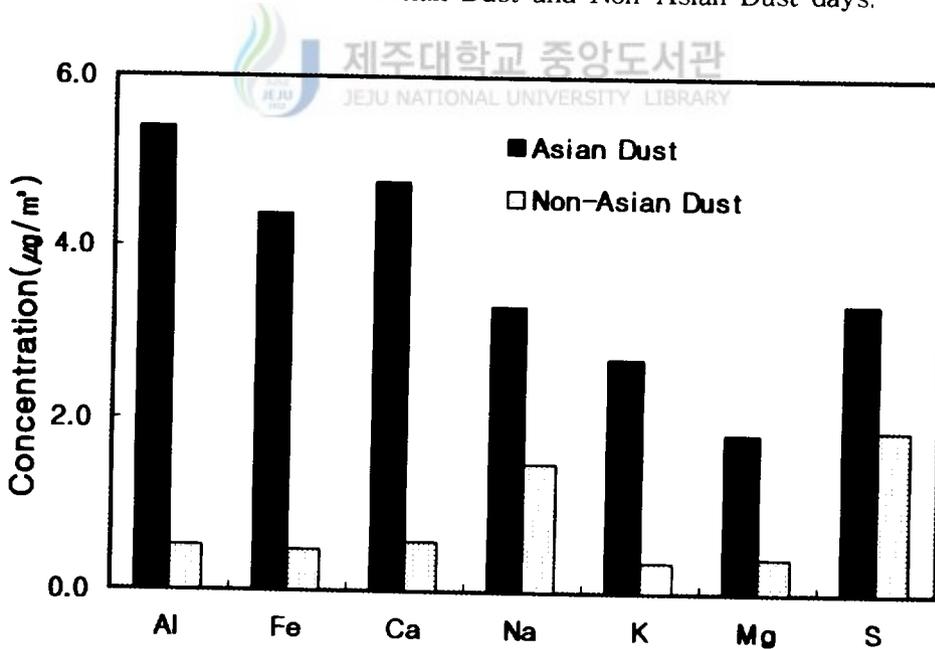


Fig. 29. Comparison of Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust days.

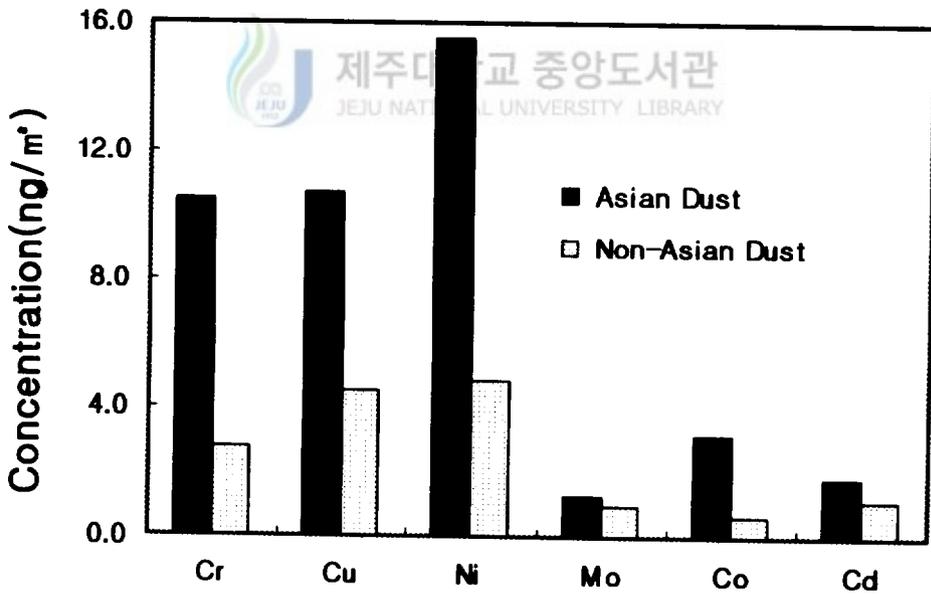
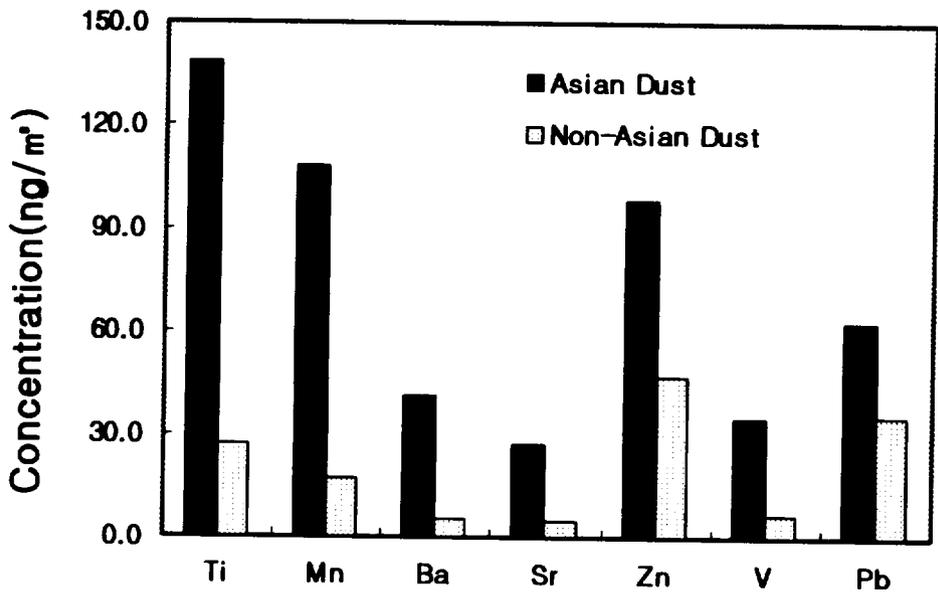


Fig. 30. Comparison of Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Pb, Cr, Cu, Ni, Mo, Co, and Cd concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust days.

## 7. 대기 에어로졸의 특성

### 1) 성분들간의 상관성 조사

TSP 에어로졸의 특성을 조사하기 위하여 분석된 에어로졸의 모든 성분들에 대해 각 성분들간의 상관성을 조사하였다. 연구기간동안 측정된 수용성 성분과 금속 성분들 모두에 대해 SPSS 통계프로그램을 이용하여 각 성분들간의 상관계수( $r$ )를 구하고 그 결과를 Table 28에 나타내었다.

우선 수용성 성분들간의 상관성을 보면  $nss-SO_4^{2-}$ 과  $NH_4^+$ 와의 상관계수가  $r = 0.83$ 으로 수용성 성분들 중에는 가장 높은 상관성을 보였다. 특히 이들간의 상관성을 계절별로 비교해 본 결과 여름과 가을에 각각  $r = 0.90$ ,  $r = 0.94$ 로 봄과 겨울보다 더 큰 상관관계를 나타내었다.  $nss-SO_4^{2-}$ 은 해양 대기 중에서  $H_2SO_4$ ,  $NH_4HSO_4$  또는  $(NH_4)_2SO_4$  형태로 존재하는 것으로 보고되고 있다(이종훈 등, 1997). 또 Lee 등(2001)이 1996년과 1997년에 고산지역에서  $PM_{2.5}$  미세입자를 채취하여 측정된 결과를 보면  $nss-SO_4^{2-}$ 과  $NH_4^+$ 이 주로  $(NH_4)_2SO_4$ 와  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 의 형태로 존재하는 것으로 보고하고 있다. 본 연구에서도  $nss-SO_4^{2-}$ 과  $NH_4^+$ 이 큰 상관성을 나타내는 것으로 보아 이들의 연구에서와 마찬가지로  $nss-SO_4^{2-}$ 이 주로  $(NH_4)_2SO_4$ 와  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  형태로 존재할 가능성이 큰 것으로 추정된다(Lee *et al.*, 2001). 다음으로  $nss-SO_4^{2-}$ 와 상관성이 큰 성분은  $K^+$ 로 상관계수가  $r = 0.79$ 의 비교적 큰 값을 나타내었다. 최민규 등(2000)이 강화도에서 측정된 결과를 보면 황산염은 주로  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ 로 존재하는 것으로 보고하고 있다. 고산지역에서도 강화도의 경우와 마찬가지로  $nss-SO_4^{2-}$ 와  $K^+$ 의 상관성이 큰 것으로 보아  $nss-SO_4^{2-}$  성분은  $(NH_4)_2SO_4$  외에도 상당량이  $K_2SO_4$ 의 형태로 존재하고 있는 것으로 판단된다. 이외에  $nss-SO_4^{2-}$ 와 상관성이 큰 성분으로는 S와 Pb로 각각  $r = 0.78$ ,  $0.68$ 의 값을 보였다. Pb의 경우  $nss-SO_4^{2-}$ 과  $PbSO_4$  등으로 존재할 가능성은 있으나 이에 대한 연구 사례가 없

어서 확실히 단언하기는 어렵고 좀 더 다양한 조사가 이루어져야 할 것으로 보인다. 또  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과 금속 성분들 간의 계절별 상관성을 조사해 본 결과 여름에 Fe, Mn, Pb, Ba, K, Ca, Mo, Cu등과 상대적으로 상관성이 높고, 겨울에는 Pb, Mo, Cu, Cd, Ba 등과 상대적으로 큰 상관성을 보였다.

다음으로 이차입자인  $\text{NO}_3^-$ 과 가장 큰 상관성을 나타낸 성분은  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{K}^+$ 으로 각각 상관계수가 0.67, 0.65의 값을 나타내었다. 이는  $\text{NO}_3^-$ 이  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3$  등의 형태로 존재할 수 있음을 의미한다. 그러나  $\text{NO}_3^-$ 은 대표적인 인위적 발생 기원의 성분이고, 반면에  $\text{Ca}^{2+}$ 은 토양기원의 성분으로 그 발생기원이 전혀 다르다. 이 점을 고려하면 두 성분은 동일한 경로로 대기 중에 유입되고 있고, 질산염이 토양입자에 흡착된 상태로 제주지역 대기 에어로졸에 유입됐을 가능성도 있어 보인다.

또 토양의 지표성분인  $\text{Ca}^{2+}$ 은 다른 수용성 성분들과는 달리 여러 금속 성분들과의 상관성이 좋으며, 특히 토양 기원의 Al, Ba, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Sr, Ti, V 등과 각각 0.65, 0.72, 0.67, 0.71, 0.69, 0.69, 0.76, 0.65, 0.68의 높은 상관성을 보였고, 미량 성분인 Co, Cr, Cu와는  $r = 0.62, 0.61, 0.59$ 의 상관성을 나타내었다. 그리고 특히 겨울철에 다른 계절보다 더 큰 상관성을 보이는 것으로 조사되었다. 나머지  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  성분은 모두 상호 양호한 상관성을 보이고 있고,  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 과  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Mg}^{2+}$  간의 상관계수는 각각 0.87, 0.71, 0.71의 값을 나타내었다. 이는 해염입자인  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ 이 상당량 대기 에어로졸에 유입되고 있음을 입증하는 결과이다.

한편 금속 성분들간의 상관계수를 살펴보면 토양 성분인 Al, Fe, Ca, Ti, Mn, Ba, Sr 성분들 간에 서로 상관성이 큰 것으로 조사되었다. Al의 경우 Fe, Ca, Ti, Mn, Ba, Sr 등과  $r = 0.96, 0.97, 0.83, 0.93, 0.95, 0.90$ 의 높은 상관성을 보였고, Fe은 Ca, Ti, Mn, Ba, Sr과  $r = 0.97, 0.83, 0.94, 0.95, 0.93$ , Ca은 Ti, Mn, Ba, Sr과  $r = 0.81, 0.93, 0.96, 0.94$ , Ti은 Mn, Ba, Sr과  $r = 0.82, 0.85, 0.79$

의 상관성을 보였다. 또 Mn은 Ba, Sr과  $r = 0.95, 0.91$ , Ba와 Sr 간에는  $r = 0.90$ 으로 이들 성분들은 모두 토양에서 유래되어 대기 중으로 유입된 것으로 보인다. 그러나 여름철에 세 성분이 상관성은 의외로 Al과 Ca의 상관계수가  $r = 0.34$ , Al과 Fe의 상관계수가  $r = 0.35$ , Ca와 Fe의 상관계수가  $r = 0.83$ 으로 다른 계절에 비해서는 낮은 값을 보였다. 이는 여름철 강우의 세정효과에 기인한 영향으로 보이며, 조대입자인 토양입자들이 상대적으로 영향을 많이 받기 때문인 것으로 추정된다. 또한 황과 금속 성분들간의 상관성을 살펴보면 황은 토양 성분들과 대체적으로 큰 상관관계를 나타내었으며, 인위적 기원의 성분들과는 S과 Pb만이  $r = 0.72$ 로 가장 높은 상관성을 보였다. S은 인위적 발생기원의 성분으로 일반적으로 토양 성분들과는 발생기원이 전혀 다르다. 그러나 S과 토양 기원의 성분들이 큰 상관성을 보이는 것은  $\text{NO}_3^-$ 의 경우에서와 마찬가지로 이들 성분들이 동일한 경로로 대기 중에 유입되고 있고, 화합물 또는 토양입자에 흡착된 상태로 대기 에어로졸에 유입되고 있을 가능성이 큰 것으로 추정된다.

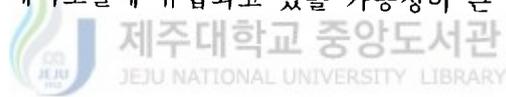


Table 28. Linear Correlation coefficients between the TSP aerosol components during the year of 1992 to 2002.

	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	S	Br	Ti	V	NH4+	Na+	K+	Ca2+	Mg2+	NO3-	Cl-	SO42	Zn	
Al	1.00																												
Ba	0.95	1.00																											
Ca	0.97	0.96	1.00																										
Cd	0.47	0.54	0.51	1.00																									
Co	0.88	0.90	0.91	0.51	1.00																								
Cr	0.82	0.81	0.80	0.54	0.77	1.00																							
Cu	0.62	0.69	0.65	0.57	0.67	0.59	1.00																						
Fe	0.96	0.95	0.97	0.50	0.90	0.79	0.63	1.00																					
k	0.95	0.94	0.96	0.50	0.87	0.80	0.67	0.95	1.00																				
Mg	0.92	0.92	0.93	0.57	0.83	0.78	0.66	0.91	0.90	1.00																			
Mn	0.93	0.95	0.93	0.52	0.88	0.79	0.69	0.94	0.92	0.89	1.00																		
Mo	0.18	0.29	0.22	0.52	0.29	0.30	0.53	0.21	0.29	0.29	0.25	1.00																	
Na	0.51	0.54	0.55	0.43	0.53	0.57	0.40	0.55	0.58	0.63	0.52	0.27	1.00																
Ni	0.64	0.72	0.66	0.58	0.64	0.70	0.66	0.67	0.70	0.66	0.70	0.40	0.50	1.00															
Pb	0.16	0.30	0.23	0.56	0.22	0.26	0.58	0.19	0.31	0.32	0.30	0.65	0.25	0.47	1.00														
S	0.36	0.46	0.40	0.56	0.41	0.45	0.61	0.38	0.47	0.48	0.44	0.59	0.36	0.55	0.72	1.00													
Br	0.90	0.94	0.94	0.52	0.88	0.81	0.66	0.93	0.96	0.89	0.91	0.31	0.62	0.76	0.34	0.48	1.00												
Ti	0.83	0.85	0.81	0.53	0.78	0.78	0.57	0.83	0.77	0.83	0.82	0.28	0.62	0.69	0.25	0.40	0.79	1.00											
V	0.94	0.95	0.94	0.53	0.88	0.82	0.65	0.94	0.89	0.91	0.92	0.24	0.54	0.67	0.21	0.41	0.87	0.88	1.00										
NH4+	-0.01	0.07	0.01	0.27	0.02	0.01	0.33	0.01	0.08	0.09	0.10	0.35	-0.05	0.17	0.53	0.61	0.06	0.03	0.03	1.00									
Na+	0.14	0.15	0.16	0.17	0.13	0.15	0.08	0.16	0.20	0.25	0.16	0.07	0.63	0.19	0.13	0.06	0.25	0.26	0.12	-0.12	1.00								
K+	0.21	0.34	0.27	0.45	0.24	0.23	0.53	0.25	0.36	0.36	0.33	0.57	0.24	0.40	0.84	0.67	0.37	0.27	0.24	0.64	0.23	1.00							
Ca2+	0.65	0.72	0.71	0.44	0.62	0.61	0.59	0.67	0.71	0.69	0.69	0.28	0.44	0.65	0.42	0.43	0.76	0.65	0.68	0.07	0.28	0.49	1.00						
Mg2+	0.58	0.61	0.60	0.43	0.54	0.50	0.44	0.59	0.59	0.70	0.61	0.23	0.71	0.45	0.28	0.36	0.61	0.67	0.63	0.04	0.71	0.39	0.64	1.00					
NO3-	0.45	0.55	0.48	0.41	0.45	0.45	0.54	0.46	0.49	0.55	0.54	0.37	0.39	0.50	0.53	0.38	0.55	0.50	0.49	0.30	0.30	0.65	0.67	0.55	1.00				
Cl-	0.23	0.23	0.26	0.13	0.22	0.23	0.09	0.25	0.28	0.32	0.23	0.02	0.65	0.24	0.04	-0.02	0.33	0.34	0.21	-0.21	0.87	0.12	0.39	0.71	0.30	1.00			
SO42	0.17	0.26	0.21	0.39	0.19	0.18	0.47	0.18	0.28	0.27	0.26	0.47	0.08	0.36	0.68	0.78	0.29	0.20	0.21	0.83	0.01	0.79	0.41	0.25	0.41	-0.13	1.00		
Zn	0.40	0.50	0.44	0.63	0.44	0.43	0.72	0.43	0.51	0.48	0.51	0.61	0.36	0.55	0.81	0.67	0.51	0.40	0.43	0.45	0.14	0.71	0.53	0.39	0.56	0.10	0.60	1.00	

Table 29. Linear correlation coefficients between the PM<sub>2.5</sub> aerosol components during the year of 1997 to 2002.

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.00							
Na <sup>+</sup>	-0.03	1.00						
K <sup>+</sup>	0.62	0.19	1.00					
Ca <sup>2+</sup>	0.03	0.41	0.29	1.00				
Mg <sup>2+</sup>	0.15	0.69	0.38	0.66	1.00			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.64	0.09	0.39	0.20	0.20	1.00		
Cl <sup>-</sup>	-0.16	0.84	0.05	0.32	0.56	0.04	1.00	
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.89	0.09	0.72	0.18	0.30	0.37	-0.11	1.00

또한 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 수용성 성분들 간의 상관관계를 조사하여 Table 29에 나타내었다. PM<sub>2.5</sub> 에어로졸에서도 TSP의 경우와 마찬가지로 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 간에 상관성이 가장 크게 나타났으며, r = 0.89의 값을 보였다. 그 다음으로 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 큰 상관성을 보인 것은 K<sup>+</sup>으로 0.72의 상관계수를 나타내었다. 이는 TSP 에어로졸에서와 유사한 결과로 PM<sub>2.5</sub> 미세입자 상에서도 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 주로 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 형태로 존재할 가능성이 큰 것으로 추정된다.

nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>과 함께 이차입자로 알려진 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>과 가장 큰 상관성을 나타낸 성분은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>으로 상관계수는 0.64의 값을 보였다. 이는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 주로 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>의 염 형태로 미세입자에 존재하고 있음을 의미한다. 그러나 TSP 에어로졸에서 비교적 큰 상관성을 보였던 Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>과는 상관계수가 각각 0.20, 0.39로 TSP에 비해 훨씬 더 낮은 값을 나타내었다. 이는 미세입자에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 주로 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>의 형태로 함유되고, TSP와는 달리 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub> 등의 형태로는 거의 존재하

지 않는다는 것을 시사하는 결과이다. Park *et al.* (2003)의 연구에 따르면 미세 입자상에서 Ca와 NO<sub>y</sub>의 반응이 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 생성에 기여한다고 했지만 본 연구결과로는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 토양성분 중의 Ca와 반응하여 생성되었다고 보기에는 어려운 결과를 나타내었다. 반면에 해염 성분인 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>들 간의 상관성은 Na<sup>+</sup>과 Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>과 Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>과 Mg<sup>2+</sup>의 상관계수가 각각 0.84, 0.56, 0.69로 비교적 크게 나타났다. 그러나 TSP 에어로졸에서 이들의 상관계수가 각각 0.87, 0.71, 0.71이었던 것에 비하면 상관성이 더 낮은 결과이며, 이러한 결과로 유추해 보면 이들 해염 성분들은 미세입자보다는 조대입자에 더 많이 분포할 가능성이 큰 것으로 추정된다.

## 2) 입자 크기별 농도 특성

대기 에어로졸은 토양, 해양, 탄화물질 등은 물론 중금속, 다중방향족 탄화수소(PAHs) 등과 같은 각종 유해성 물질들을 흡착 또는 내포한 상태로 존재한다(Querol *et al.*, 1998). 이 중 입자크기가  $10\ \mu\text{m}$  이하인 입자는 장거리 이동이 가능하며, 호흡기를 통해 체내로 흡수되기 쉽고, 단위 질량 당 표면적이 크기 때문에 각종 유해성분을 다량 함유하고 있어 환경보건학적 중요성이 매우 크다(박찬구 등, 2001; Monn *et al.*, 1997; Prospero and Carlson, 1990; Zhang, 1982; Duce *et al.*, 1980). 특히  $5\ \mu\text{m}$  이상의 입자들은 대부분 호흡 시 코 점막에 의해 제거되지만,  $2.5\ \mu\text{m}$  미만의 미세입자들은 호흡 시 쉽게 폐속으로 침투된다(Berico *et al.*, 1997). 폐속으로 침투된 미세입자들은 규폐증, 진폐증, 탄폐증, 폐종양 등의 폐질환, 기관지염, 기관지 천식 등의 호흡기질환과 또 폐암 등 발암의 원인이 되기도 하며 이 밖의 대사 장애, 소화기 장애, 정신신경 장애, 시력 감퇴 등 대기오염이 인체에 미치는 피해는 대단히 광범위하다. 분진의 입자 크기는 호흡기내로 흡수되는 정도에 따라 인체에 크게 영향을 주기 때문에 건강 측면에서 중요한 요인이 되고 있으며 크기에 따라 가시도에도 그 영향이 큰 것으로 알려져 있다(백남준 등, 1994; 허문영 등, 1990; John *et al.*, 1990; Appel *et al.*, 1985). 이처럼 분진입자는 Table 30에서 보는 바와 같이 특성이 다르게 나타나고, 크기에 따라 여러 가지 인체건강에 대한 피해 정도가 달라지기 때문에 입자크기별로 시료를 분리 채취하여, 그 성분 및 농도 등의 특성을 조사해 볼 필요가 있다.

이러한 대기 분진의 입경별 특성을 조사하기 위하여 2001년과 2002년에 8단 cascade impactor를 설치하여 대기 에어로졸을 입자크기별로 8단계로 분리, 채취하고 각 입자크기별로 성분들을 분석하였다. 시료는 2001년 4월 10일부터 15일까지, 그리고 4월 15일부터 20일까지, 4월 20일부터 5월 8일까지 봄철에 3회, 8월 10일부터 15일까지, 8월 10일부터 15일까지 여름에 2회, 11월 5일부터 11월

14일까지 가을에 1회로 2001년도에 모두 6회, 그리고 2002년 3월 5일부터 3월 15일까지, 4월 16일부터 4월 24일까지, 4월 24일부터 5월 1일까지 봄에 모두 3회를 합하여 총 9회에 걸쳐 채취하였다. 그리고 입자크기별 중량농도 및 각 성분의 농도를 Table 31, 그리고 계절별 농도를 Table 31 ~ Table 34에 수록하였다. 또 각 성분들의 농도 분포를 Fig. 29 ~ Fig. 32에 비교하였다. 측정기간 동안 에어로졸의 전체 중량농도는  $22.37 \sim 60.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 나타내었고, 전체 평균중량농도는  $32.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 보였다. 계절별 평균 중량농도는 2001년과 2002년 봄철에 각각  $43.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $26.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2002년 봄철보다는 2001년 봄에 농도가 높게 나타났으며, 특히 황사가 심했던 2001년 4월 10일 ~ 15일에 측정된 중량농도는  $60.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최소 농도를 보인 2001년 8월에 비하여 2.7배의 더 높은 농도를 보였다. 여름철에는 2001년 8월 5일 ~ 10일에  $31.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 8월 10일 ~ 15일에  $22.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 비해 훨씬 낮은 농도를 보였다. 또 2001년 11월 5일부터 11월 14일까지 가을철 중량농도는  $33.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 보였다. 8월의 경우 측정 중에 수 차례 비가 내려 여름철 미세먼지의 중량농도를 나타내기에는 그 대표성에 문제가 있어 보이나 이를 감안하더라도 대체적으로 대부분의 성분들이 여름철보다는 봄철과 가을에 농도가 높은 값을 나타 내는 것으로 보인다.

분석된 주요 성분들의 농도를 입자크기별로 비교해 보면  $\text{SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NH}_4^+$ 의 농도는 9회 측정 결과에서 모두 아주 유사한 입경별 분포를 나타내었으며,  $2.1 \mu\text{m}$  이하의 미세먼지에 주로 분포되는 경향을 보였다. 반면에  $\text{NO}_3^-$ 은  $2.1 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 의 입자에서 최대 농도를 보이고 이산형 분포를 나타내는 것으로 조사되었다(Yao *et al.*, 2003). 이러한 결과로부터 인위적 기원의  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  성분들은 조대입자의 에어로졸보다는 상대적으로 미세먼지에 많이 분포되어 있음을 확인할 수 있었고, 인체에 대한 위해성이 더 크게 영향을 미칠 수 있음을 확인할 수 있었다. 또  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{Na}^+$ 의 입자크기별 농도 변화를 조사해 본 결과 토양의 지표성

분인  $\text{Ca}^{2+}$ 은  $2.1 \mu\text{m}$  이상의 조대입자에 주로 포함되는 이산형 분포를 보였고, 해염 성분인  $\text{Na}^+$  역시  $2.1 \mu\text{m}$  이상의 조대입자에 주로 분포되는 것으로 조사되었다. 특히 봄철 4~5월에 측정된 결과를 보면 칼슘 성분의 농도가 8월의 결과에 비해 아주 높은 경향을 보였고, 이러한 원인은 4월 10일부터 14일, 4월 25일부터 26일까지 무척 심하게 나타났던 황사현상에 기인한 것으로 보인다. 다른 성분들에 비해 상대적으로 미량인  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 농도를 보면 봄과 여름철 모두에서  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ 과 유사하게  $2.1 \mu\text{m}$  이하의 미세입자에 주로 분포되었고,  $\text{Mg}^{2+}$ 은  $2.1 \mu\text{m}$  이상의 조대입자에서  $\text{Ca}^{2+}$ 과 유사한 이산형 분포를 나타내었다.

$\text{nss-SO}_4^{2-}$ 은 기온이 높은 여름철에 승화성이 높은  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  등의 물질이 가스상으로 휘산된 후 생성된 가스상  $\text{NH}_3$ 와 결합하여 미세입자에서 농도가 증가한다고 보고되고 있다. 반면 봄철에는  $\text{CaSO}_4$ 의 형태로 조대입자인 토양성분과 결합하고 있는 것으로 알려져 있다. 또  $\text{NO}_3^-$ 는 일반적으로 기온이 높은 여름철에는 조대입자에 더 많이 포함되나 기온이 낮은 겨울철에는 미세입자 영역에서 농도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 국내 도시지역 에어로졸의 분석 결과를 보면  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  성분은 대체로 계절에 상관없이 미세입자에서 높은 농도를 보이는 반면,  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{Cl}^-$ 는 겨울철에는 미세입자에서, 여름철에는 상대적으로 조대입자에서 농도가 높은 것으로 조사되고 있다(최금찬 등, 1994). 본 연구에서 역시  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 는 이와 잘 일치하는 경향을 보였고,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ 는 약간 다른 추세를 보여 도시지역과는 조금 다른 결과를 나타내었다. 또한  $\text{NH}_4^+$  성분은 일반적으로 계절에 상관없이 미세입자에 많이 분포되어 있다고 알려져 있고, 본 연구에서도 잘 일치하는 결과를 보였다.

한편 에어로졸 성분의 TSP와  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸에서의 농도 분포를 비교해 보기 위하여, 각 성분의  $\text{PM}_{2.5}$  미세입자(fine particle, FP)에 대한 TSP 입자(total suspended particle, TP)의 농도비(FP/TP)를 구해 본 결과 각 성분들의 FP/TP의 비는  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 가 각각 0.89, 0.72, 0.75, 0.51로  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$

의 각 0.21, 0.28, 0.32에 비해 훨씬 큰 값을 보였다. 이는  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 는 상대적으로 미세입자에 많이 분포되고 있으며,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 는 조대입자에 더 많이 분포되는 경향을 보였다. 이러한 경향을 계절별로 비교해본 결과 대체적으로 봄철에는 조대입자의 농도가 높고 상대적으로 여름철과 가을철에는 미세입자에서 농도가 높은 경향을 보였다. 이처럼 봄철에 상대적으로 조대입자에서 농도가 증가하는 것은 비교적 큰 입자를 갖는 토양입자와 이에 흡착된 여러 성분들이 동시에 장거리 이동되기 때문인 것으로 추측된다(Senifeld, 1986).

Table 30. Characteristics between ambient fine and coarse particles.

	Fine Particle	Coarse Particle
Formation pathway	Chemical reactions Nucleation Condensation Coagulation Cloud / fog processing	Mechanical disruption Suspension of dusts
Composition	Sulfate / Nitrate Ammonium Hydrogen ion Elemental Carbon Organic compounds Water Metals(Pb, Cd, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, etc.)	Resuspended dust Coal and oil fly ash Crustal element(Si, Al, Ti, Fe) oxide CaCO <sub>3</sub> , NaCl Pollen, Mold, spores Plant, animal, debris Tire Wear debris
Solubility	Largely soluble, Hygroscopic	Largely insoluble and non-hygroscopic
Sources	Combustion (coal, oil, gasoline, diesel, wood) Gas-to-particle conversation of NO <sub>x</sub> , SO <sub>3</sub> , and VOCs, Smelters, mills, etc.	Resuspension of industrial dust and soil Suspension of soil (farming, mining, unpaved roads) Biological sources Construction / demolition Ocean spray
Atmospheric lifetime	Days to week	Minutes to days
Travel distance	100 ~ 1000 km	< 10 km

Data source: Seinfeld and Pandis (1998), Willsion and Such (1997), U. S. EPA (1996).

Table 31. Concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble components upon the particle sizes for the atmospheric aerosols at the Gosan Site from April, 2001 to May, 2002.

Size( $\mu\text{m}$ )	Mass	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{nss-SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
9.0 Up	6.91	0.04	0.99	0.04	0.27	0.11	0.42	0.56	1.67
5.8-9.0	5.55	0.04	0.73	0.03	0.30	0.09	0.38	0.67	1.08
4.7-5.8	3.02	0.06	0.31	0.01	0.20	0.04	0.23	0.44	0.38
3.3-4.7	5.21	0.05	0.55	0.02	0.33	0.07	0.40	0.85	0.65
2.1-3.3	3.57	0.08	0.36	0.03	0.25	0.06	0.36	0.84	0.34
1.1-2.1	3.28	0.19	0.21	0.05	0.12	0.04	0.68	0.60	0.11
0.7-1.1	2.71	0.51	0.04	0.08	0.02	0.01	1.36	0.40	0.02
0.4-0.7	2.69	0.57	0.02	0.06	0.01	0.00	1.37	0.35	0.01
Sum	32.95	1.55	3.21	0.32	1.50	0.42	5.21	4.69	4.26
Coarse	20.69	0.20	2.58	0.11	1.10	0.32	1.43	2.51	3.78
Fine	12.25	1.35	0.62	0.21	0.39	0.11	3.78	2.18	0.48
FP/TP	0.37	0.87	0.19	0.66	0.26	0.25	0.73	0.46	0.11

Table 32. Concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble components upon the particle sizes for the atmospheric aerosols at the Gosan Site in spring

Size( $\mu\text{m}$ )	Mass	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$
9.0 Up	7.02	0.06	0.97	0.04	0.36	0.11	0.51	0.69	1.51
5.8-9.0	6.03	0.06	0.73	0.02	0.43	0.09	0.48	0.81	0.98
4.7-5.8	3.49	0.06	0.33	0.01	0.28	0.04	0.30	0.56	0.39
3.3-4.7	6.13	0.07	0.57	0.02	0.48	0.08	0.52	1.05	0.64
2.1-3.3	4.25	0.10	0.38	0.03	0.35	0.07	0.47	1.08	0.34
1.1-2.1	2.98	0.22	0.21	0.05	0.16	0.04	0.76	0.80	0.11
0.7-1.1	2.47	0.56	0.05	0.09	0.02	0.01	1.52	0.54	0.02
0.4-0.7	2.36	0.62	0.02	0.05	0.01	0.00	1.53	0.47	0.02
Sum	34.75	1.74	3.26	0.33	2.11	0.44	6.09	6.00	4.01
Coarse	22.68	0.24	2.60	0.10	1.56	0.32	1.80	3.10	3.52
Fine	12.08	1.50	0.66	0.22	0.55	0.12	4.28	2.89	0.49
FP/TP	0.35	0.86	0.20	0.69	0.26	0.27	0.70	0.48	0.12

Table 33. Concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble components upon the particle sizes for the atmospheric aerosols at the Gosan Site in summer, 2001.

Size( $\mu\text{m}$ )	Mass	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{nss-SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
9.0 Up	6.35	0.00	1.11	0.05	0.07	0.13	0.22	0.27	1.85
5.8-9.0	3.80	0.01	0.78	0.04	0.06	0.09	0.16	0.34	1.14
4.7-5.8	2.42	0.05	0.30	0.01	0.02	0.03	0.07	0.20	0.35
3.3-4.7	2.99	0.01	0.57	0.03	0.04	0.07	0.14	0.42	0.65
2.1-3.3	2.13	0.01	0.35	0.03	0.03	0.05	0.14	0.33	0.30
1.1-2.1	3.94	0.14	0.23	0.05	0.02	0.03	0.59	0.14	0.09
0.7-1.1	2.77	0.47	0.03	0.06	0.02	0.00	1.10	0.05	0.01
0.4-0.7	2.73	0.48	0.00	0.06	0.01	0.00	0.89	0.04	0.00
Sum	27.13	1.18	3.39	0.34	0.26	0.39	3.31	1.80	4.39
Coarse	15.56	0.07	2.77	0.14	0.19	0.32	0.59	1.23	3.99
Fine	11.57	1.11	0.62	0.20	0.07	0.07	2.72	0.57	0.40
FP/TP	0.43	0.94	0.18	0.59	0.27	0.19	0.82	0.32	0.09

Table 34. Concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble components upon the particle sizes for the atmospheric aerosols at the Gosan Site in fall, 2001.

Size( $\mu\text{m}$ )	Mass	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{nss}^-$ $\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
9.0 Up	7.35	0.00	0.87	0.03	0.08	0.12	0.31	0.35	2.24
5.8-9.0	6.16	0.00	0.66	0.01	0.07	0.09	0.26	0.45	1.53
4.7-5.8	1.44	0.10	0.19	0.01	0.04	0.04	0.11	0.25	0.40
3.3-4.7	4.10	0.07	0.37	0.02	0.04	0.05	0.20	0.47	0.76
2.1-3.3	2.39	0.05	0.23	0.00	0.04	0.04	0.16	0.36	0.38
1.1-2.1	3.74	0.11	0.14	0.04	0.03	0.03	0.39	0.34	0.14
0.7-1.1	4.03	0.33	0.03	0.04	0.00	0.01	0.90	0.23	0.01
0.4-0.7	4.52	0.45	0.02	0.05	0.02	0.01	1.42	0.21	0.01
Sum	33.73	1.11	2.51	0.20	0.32	0.39	3.74	2.67	5.48
Coarse	19.05	2.00	2.69	0.33	0.37	0.45	6.46	3.44	5.64
Fine	14.68	0.94	0.42	0.13	0.09	0.10	2.87	1.14	0.54
FP/TP	0.44	0.84	0.17	0.67	0.30	0.25	0.77	0.43	0.10

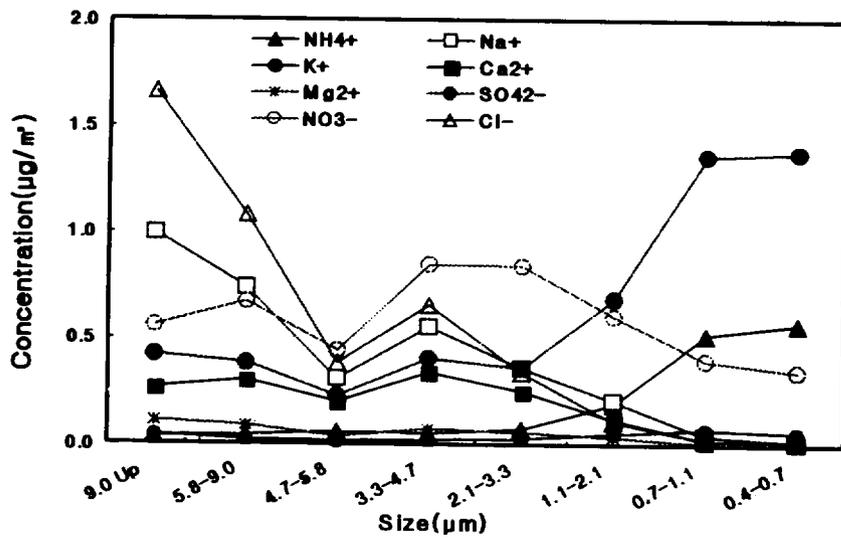


Fig. 31. Size-segregated concentrations of aerosol components from April, 2001 to May, 2002.

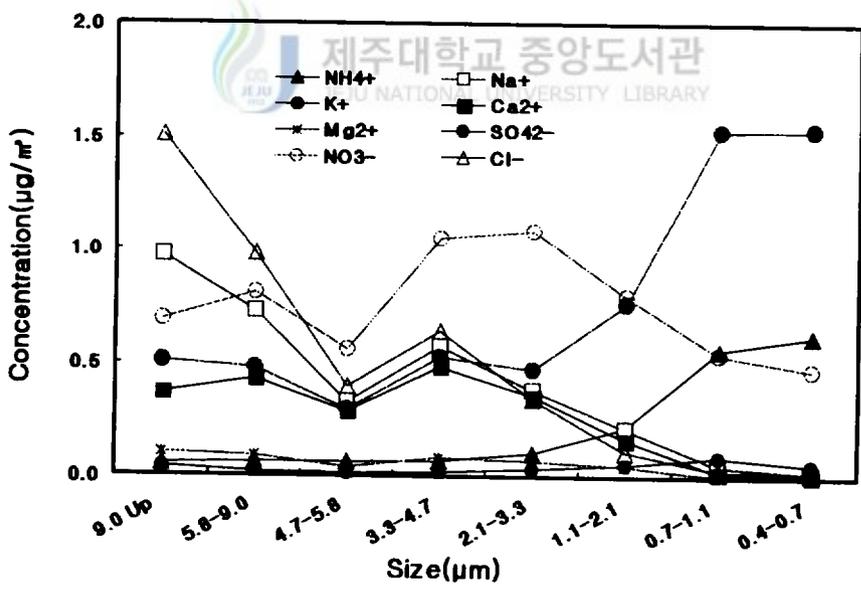


Fig. 32. Size-segregated concentrations of aerosol components in spring.

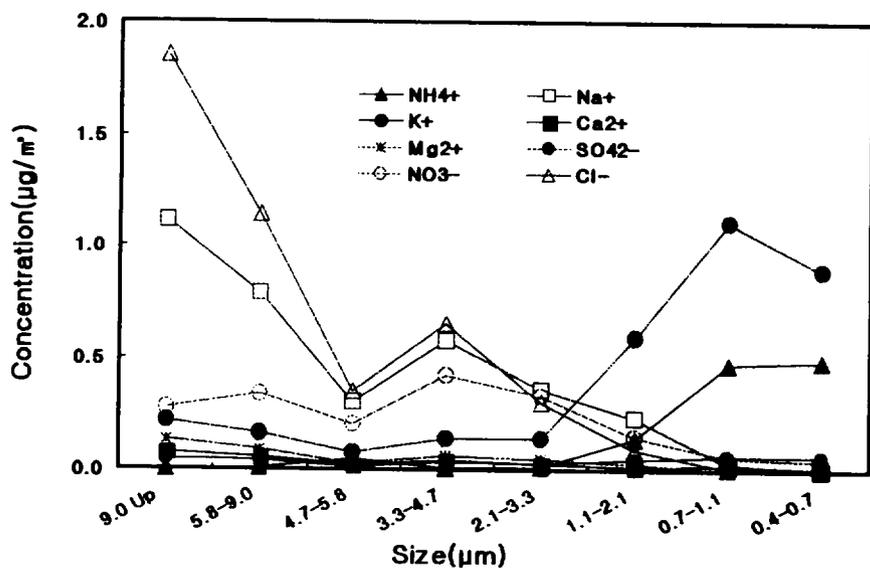


Fig. 33. Size-segregated concentrations of aerosol components in summer, 2001

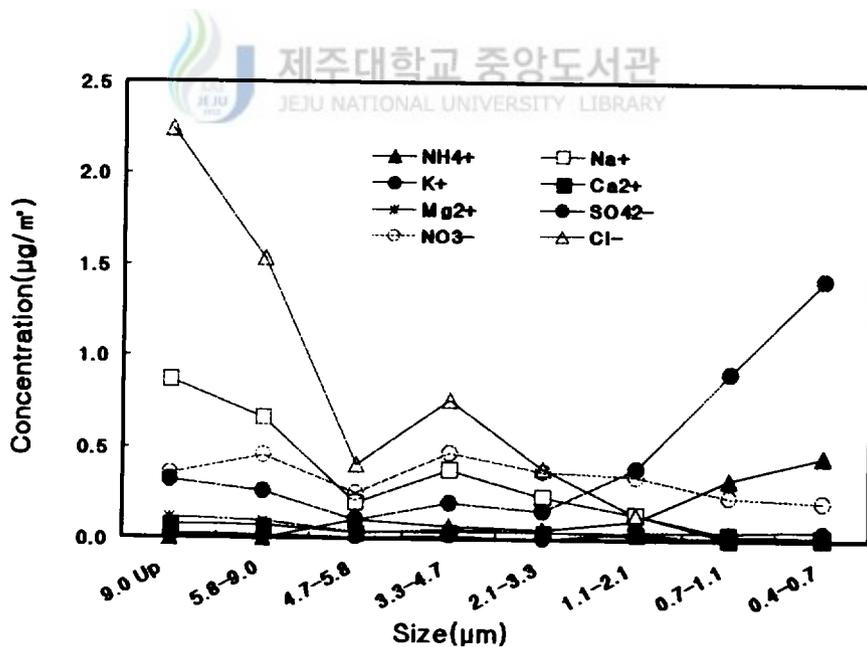


Fig. 34. Size-segregated concentrations of aerosol component in fall, 2001.

## 8. 에어로졸 성분의 발생 기원

### 1) 토양 및 해양의 영향

#### (1) 토양의 영향

대기 에어로졸의 조성은 주로 토양, 해염, 검댕, 비산재 등이 주성분이며, 이외에 여러 다양한 물질들을 흡착 또는 반응된 상태로 대기 중에 부유된다. 이들 구성 요소들은 발생기원에 따라 차이가 있지만 크게 토양, 해염 및 여러 오염기원의 성분들로 나눌 수 있다(Duce *et al.*, 1980). 그리고 이러한 구성 성분들의 발생기원을 농축인자(enrichment factor, EF)로 계산하고, 각 기원(토양, 해염 등)에 대해 상대적인 농축 정도를 측정하여 평가할 수 있다. 이 중 토양의 영향은 토양의 주요 성분인 Al, Ca, Fe을 기준으로 토양농축인자를 구하여 확인할 수 있다. 이는 지각에 많이 함유되어 있는 Al이나 Ca, Fe 등을 기준물질로 이용하여 지각에서의 이들 기준물질에 대한 각 성분들의 농도비와 입자 중의 농도비를 비교한 값이다. 본 연구에서는 농축계수법의 적용 시 일반적으로 기준물질로 널리 적용되고 있는 Al을 토양의 지표성분으로 이용하여 다음의 식으로부터 토양 농축인자를 구하였다(김원형 등, 2003).

$$EF = (C_X/C_{Ca^{2+}})_{Aerosol} / (C_X/C_{Ca^{2+}})_{Crust} \quad (3)$$

식에서  $(C_X/C_{Al})_{Crust}$ 는 Taylor와 McLennan(1985)가 분석한 지각 성분의 조성을 기준으로 계산하였다. 이렇게 계산된 농축인자는 값이 1에 가까울수록 토양의 유입이 큼을 의미하고 1보다 클수록 토양보다는 다른 요인에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다. 그러나 최만식 등(1989)에 의하면 일반적으로 각 성분들에 대해 구한 EF 값은 지표성분에 따라 다소 차이를 보이기 때문에 일반

적으로 EF 값이 3 ~ 5 이하의 성분들은 지표성분과 같은 기원을 갖고 그 이상의 값을 나타내면 다른 기원에 의해 유래된 것으로 추정하고 있다.

고산지역 대기 에어로졸의 각 금속 성분들에 대해 농축계수를 이러한 방법으로 구하여 그 발생기원이 토양에서 유래되고 있는지를 조사하였다. 각 금속 성분들에 대해 농축계수를 구하고, 이를 다른 국내 지역에서 구한 결과와 비교하여 Table 35에 수록하였다. 결과에서 보듯이 연구기간내 각 금속성분들의 전체 평균농도와 계절별 평균농도로부터 구한 EF 값이 Fe과 Ca가 각각 2.0, 2.7을 나타내었고, 계절별로는 Fe이 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 2.1, 1.0, 1.7, 2.2, Ca가 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 2.7, 1.4, 2.5, 3.5의 값을 보여 이들 두 성분의 농축인자는 비교적 1에 가까운 값을 나타내었다. 그리고 계절적으로는 겨울에 크고 여름에 낮은 값을 보였다. 다음으로는 K, Ti, Ba, Sr, Co, Cd의 전체 평균 EF 값이 각각 1.8, 1.0, 1.3, 1.6, 0.8, 1.2의 수치를 나타내어 이들 성분들 역시 농축인자가 비교적 1에 가까운 값을 보였다. 이러한 결과로부터 이들 Fe, Ca와 K, Ti, Ba, Sr, Co, Cd의 성분들은 다른 기원보다는 주로 토양기원으로 발생되어 대기 에어로졸에 유입되고 있음을 알 수 있다. 반면에 Na, Mg은 각 5.3, 3.8로 비교적 높은 값을 보였고, 특히 겨울철에 Na, Mg은 11.3, 6.4로 상대적으로 큰 값을 나타내었다. 이는 본 연구를 수행한 고산 측정소가 해안가에 근접하고 있어서 겨울철에 강한 북풍의 영향으로 타 계절에 비해 해양의 영향을 많이 받은 원인으로 생각된다. 또 대기환경보전법에서 특정 대기 유해물질로 규정된 Cd, Cr, Pb, Zn 중 Cr, Pb, Zn는 EF 값이 각각 8.9, 178.2, 67.8의 비교적 큰 값을 나타내어 토양보다는 다른 요인들에 의해 대기 에어로졸에 유입되고 있는 것으로 판단된다. 그리고 나머지 Mn, V, Cu, Ni, Mo 중 Mn은 EF 값이 3.4이나 그 외의 성분들은 모두 비교적 큰 값을 보이고 있어 이들 성분들 역시 토양입자에 의해서이기 보다는 다른 기원으로 인해 발생되고 있는 것으로 추정된다. 이러한 금속성분의 EF 값을 제주도의 동쪽지역인 성산포, 만리포, 소백산의 경우와 비교해 보면 Fe, Ca, Mn, Co 등은 모두 고산지역과 같이 토양의 발생기원을 나타내는 것으로 보이나, Na는 소백산의 경우 1에 가까운 값을 나타내어 주로 토양

으로부터 유래되나, 해안가에 위치한 성산포와 만리포에서 큰 값을 나타내어 다른 발생기원을 나타내었다. 그리고 Zn은 모든 지역이 비슷한 EF 값을 보였으나 Pb은 고산지역에 비해 다른 지역에서 더 큰 EF 값을 나타내었다.

Table 35. Soil enrichment factors for metal components.

Element	Gosan					<sup>1</sup> Seong-sanpo	<sup>2</sup> Mt. Soback	<sup>3</sup> Mallipo
	Annual	Spring	Summer	Fall	Winter			
Fe	2.0	2.1	1.0	1.7	2.2	1.9	0.94	1.2
Ca	2.7	2.7	1.4	2.5	3.5	2.1	2.87	1.7
Na	5.3	4.3	9.2	9.3	11.3	26.9	1.02	10.2
K	1.8	2.0	1.4	2.0	2.3	-	-	-
Mg	3.8	3.3	4.0	5.0	6.4	2.6	0.85	1.1
Ti	1.0	1.0	0.8	1.4	1.8	-	-	-
Mn	3.4	3.4	2.7	4.6	6.2	2.2	1.33	1.4
Ba	1.3	1.6	0.9	1.3	1.8	-	-	-
Sr	1.6	1.7	1.4	2.0	2.5	-	-	-
Zn	67.8	56.7	74.8	113.4	129.8	62	50	64
V	13.6	12.7	19.4	16.4	16.7	-	-	-
Cr	8.9	8.5	10.3	11.3	10.2	-	-	-
Pb	178.2	129.9	205.7	347.7	473.5	621	675	901
Cu	18.8	16.0	33.9	34.1	25.6	-	-	-
Ni	26.6	25.5	34.9	28.9	31.2	4.1	2.5	2.6
Co	0.8	0.8	0.7	1.2	1.0	2.0	1.1	1.0
Mo	6.1	5.2	9.9	13.7	9.9	-	-	-
Cd	1.2	1.0	2.1	1.4	2.2	-	-	-

<sup>1</sup> 최만식 (1999) 제주도 대기분진 중 미량금속의 농도 특성

<sup>2</sup> Choi *et al.* (1995) Mt. Soback. Geometric mean conc. and E.F. of 22 samples.

<sup>3</sup> Choi *et al.* (1999) Mallipo. Geometric mean conc. and E.F. of 134 samples

## (2) 해양의 영향

대기 에어로졸 입자에는 일반적으로 해염 성분이 상당량 함유되어 있으며, 제주 지역의 경우 그 영향이 클 것으로 예상된다. 이를 보다 정량적으로 확인하기 위하여  $Na^+$ 을 지표성분으로 주요 수용성 성분들에 대하여 해양농축인자를 다음의 식에 의해 계산하였다(Davis, 1972; Nishikawa *et al.*, 1986; 이호근 등, 1995).

$$EF = (C_X/C_{Na^+})_{Aerosol} / (C_X/C_{Na^+})_{Seawater} \quad (4)$$

식에서  $(C_X/C_{Na^+})_{Seawater}$ 는 해수 중  $Na^+$ 와  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ 의 농도비이고,  $(C_X/C_{Na^+})_{Aerosol}$ 는 에어로졸 중의  $Na^+$ 와  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ 의 농도비이다. 토양 농축계수와 마찬가지로 이렇게 계산된 농축인자는 값이 1에 가까울수록 성분들이 해염으로부터 유입되고, 1보다 클수록 이들 성분들이 해염보다는 다음 요인에 의해 에어로졸의 유입되고 있음을 의미한다. 이 식에 의해 계산된 해양농축계수를 Table 36에 수록하였다.  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ 는 14.7, 7.5, 5.6으로 큰 값을 가지는 것으로 보아, 다른 요인에 의한 영향을 많이 받고  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ 는 1.3, 0.7로 거의 1에 가까우며 이들 성분들은 해양에 의한 영향으로 생각된다.

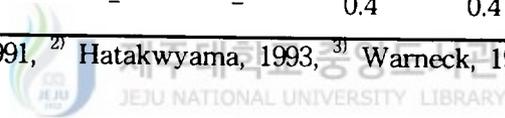
계절의 영향을 살펴보면 해양의 영향을 받는  $Cl^-$ 는 0.4 ~ 0.8의 범위를 보였고,  $Mg^{2+}$ 은 1.0 ~ 1.4의 범위를 나타내었다. 반면에,  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ 의 범위는 고산에서 각각 10.1 ~ 17.7, 3.1 ~ 11.6, 4.3 ~ 7.1로 비교적 큰 값을 나타내었다.  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  성분의 경우 다른 계절에 비해 봄철에 가장 높은 값을 보이고 있는데, 이는 봄철 황사가 유입되면서 토양입자의 영향이 크기 때문으로 여겨진다. 해염의 영향보다는 인위적 영향을 많이 받는  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ 는 대전보다는 크고 강화도와는 비슷한 값을 보였지만, 영국의 북동 해안가 Middle

sbrough의 산업도시인 Tee-side에 비해서 1/3 정도 작은 값을 나타내었다. 또한  $Ca^{2+}$ 의 EF 값은 일본의 Oki Island를 제외하고 Thushima와 Okinawa 보다는 조금 큰 값을 갖는 것으로 조사되었다.

Table 36. Sea - salt enrichment factors for water - soluble comonents.

Com- ponent	Gosan	<sup>1)</sup> Taeon	<sup>2)</sup> Kang -hwa	<sup>2)</sup> Oki Island	<sup>2)</sup> Thu- shima	<sup>2)</sup> Oki- nawa	<sup>3)</sup> Tee -side
$K^+$	5.6	2.5	3.2	2.6	4.4	0.9	10.1
$Ca^{2+}$	7.5	6.6	7.8	8.2	5.6	1.3	34.4
$Mg^{2+}$	1.3	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	4.3
$nss-SO_4^{2-}$	14.7	12.1	13.1	3.4	7.0	3.2	46.4
$Cl^-$	0.6	-	-	0.4	0.4	0.9	50.0

<sup>1)</sup> Kang *et al.*, 1991, <sup>2)</sup> Hatakwyama, 1993, <sup>3)</sup> Warneck, 1988



## 2) 요인분석

요인분석 (factor analysis)법은 복잡하고 방대한 환경자료의 해석을 위해 많이 사용되고 있으며, 오염원의 기여도를 정량적으로 추정할 수 없다는 단점에도 불구하고 주로 오염원 분류표의 부재 시 오염원 추정에 이용되는 통계기법으로서 보편적으로 사용되고 있다(황인조와 김동술, 1998; 최만식 등, 1995; Huang *et al.*, 1999; Hien *et al.*, 1999). 요인 분석은 수많은 변수들은 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하는 것이 그 목적이며, 변수들간의 상관 matrix에서 상관계수 (r)가 크면 높은 상관성을 갖고, 인자 적재치가 클수록 변수들간의 발생원이 유사하다고 추론할 수 있다.

고산지역 대기 에어로졸 성분의 발생기원을 확인하고 에어로졸의 특성을 조사하기 위하여, 1992년부터 2002년까지 수행한 에어로졸 분석 데이터에 대하여 SPSS 통계 프로그램을 이용하여 요인분석을 실시하였다(Seto *et al.*, 2000; Lee *et al.*, 2000; Olsen *et al.*, 1990). 요인분석에서 최적인자의 수는 주로 최소고유값을 기준으로 고유값 1 이상으로 결정하는 것이 일반적이다. 본 연구에서도 고유값 1 이상을 기준으로 varimax 회전법을 이용하여 요인분석을 실시하였고, TSP 에어로졸에 대한 요인분석에서는 4개의 인자를, PM<sub>2.5</sub> 에어로졸에 대해서는 3개의 인자를 추출하였다. 그리고 그 결과를 Table 37 ~ Table 41에 나타내었다.

먼저 Table 37에서 1992년부터 2002년까지 TSP 에어로졸 분석 데이터를 이용하여 요인분석을 실시한 결과를 보면 4개의 인자를 추출했을 때 전체적으로 83.0%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자는 44.4%의 설명력을 보였고, Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Sr, Ti, V 등의 금속성분과 함께 Ca<sup>2+</sup>이 높은 적재값을 나타내었고, 이들 성분들은 대부분 토양 기원의 성분들로 고산지역 대기 에어로졸은 토양입자의 영향을 가장 크게 받고 있는 것으로 추정된다. 두 번째 인자는 Pb, S, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Zn 등이 높은 적재값

을 나타내었고, 18.2%의 설명력을 보였다. 이들 성분들은 대부분 자동차, 난방 연료, 산업시설 등에서 배출되는 물질들로 인위적 발생기원을 나타낸다. 세 번째 인자로는  $\text{Na}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 이 큰 적재값을 보였고 12.2%의 설명력을 보였으며, 이들 성분들은 대표적인 해염 성분으로 해양 영향의 기여도를 나타낸다. 네 번째 인자로는  $\text{Cd}$ ,  $\text{Mo}$ 이 상대적으로 높은 적재값을 갖고, 8.2%의 설명력을 보였다. 이들 성분들은 광산, 철광산업시설 등에서 주로 발생하는 것으로 조사되고 있으나 그 기여도는 크지 않은 것으로 판단된다. 이러한 결과들을 종합해 보면 고산지역 대기 에어로졸 조성은 토양 > 인위적 오염원 > 해양 등의 순으로 영향을 미치고 있는 것으로 추정된다.

또한 계절별로 에어로졸 성분들의 발생기원을 조사해 본 결과 Table 38에서 보는 바와 같이 봄철에는 첫 번째 인자에  $\text{Al}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  성분들이 높은 적재값을 갖고, 46.4%의 설명력을 보였다. 이들 성분들은 모두 토양 기원의 성분들로 봄철 황사의 영향으로 고산지역 대기 에어로졸이 토양입자의 영향을 아주 크게 받고 있음을 알 수 있다. 두 번째 인자에는  $\text{Pb}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 이 높은 적재값을 갖고, 14.0%의 설명력을 보였다. 이들은 전형적인 인위적 발생기원의 성분들로 봄철에 토양에 이어 인위적 오염원의 영향이 크게 작용하고 있음을 의미한다. 세 번째 인자에는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 이 큰 적재값을 갖고, 12.9%의 설명력을 보였으며, 이들은 대표적인 해염성분들로 대기 에어로졸에 유입되는 해양의 영향을 나타낸다. 네 번째 인자에는  $\text{Cd}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Zn}$  등이 높은 값을 나타내고 있는데, 이들 성분들만으로 발생기원을 추정하기에는 어려움이 있었다.

Table 39에는 여름철 시료의 요인분석 결과를 나타내었다. 결과에서 보듯이 첫 번째 인자에는 토양 기원 성분인  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Zn}$ 이 높은 적재값을 나타내었고, 39.0%의 설명력을 보였다. 이들 성분들 중  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  등은 주로 토양으로부터

유래되는 성분들이고, 나머지 Pb, S, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Zn 등은 인위적 기원을 나타내는 성분들로 토양의 영향과 인위적 오염원의 영향이 혼재되는 경향을 보였다. 또 두 번째 인자에는 Al, Cu, V 등이 높은 적재값을 나타내고, 이들 성분들은 토양과 부분적으로 인위적 기원을 나타내는 성분들이라서 그 기여도에 대한 명확한 해석이 어려웠다. 이처럼 여름철 시료의 첫 번째 인자와 두 번째 인자에서 토양의 영향과 인위적 오염원의 영향이 혼재되어 나타나는 것은 여름철에 집중된 강수의 영향으로 세정효과에 의해 대기 입자의 농도가 크게 낮아진 상태에서 시료를 채취했기 때문으로 보인다. 일반적으로 강우의 세정효과는 미세입자에 비해 토양입자를 많이 함유한 조대입자에서 크게 나타나고, 채취 시료의 양이 미량이기 때문에 미량 성분들에 대한 분석오차도 상대적으로 커질 가능성이 있다. 이런 이유로 두 가지 요인이 혼재되어 나타나는 것으로 추측되나 더 정확한 이유는 좀 더 집중적이고 지속적인 연구를 거쳐야 규명이 가능할 것으로 판단된다. 세 번째 인자에는 Na, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>의 해염 성분들이 높은 적재값을 나타내었고, 13.6%의 설명력을 보였다. 그러나 여름철 해염성분의 영향은 다른 계절에 비해 상대적으로 낮은 기여도를 나타내는 것으로 보인다. 네 번째 인자에는 Mg, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 성분이 높은 적재값을 나타내었으나 두 성분의 발생기원이 서로 달라서 역시 명확한 해석이 어려웠다. 이러한 결과들을 종합해 보면 여름철의 경우 토양과 인위적 오염 영향이 동시에 가장 크게 작용하고, 다음으로 해양 영향이 크게 나타나는 것으로 볼 수 있다.

또 Table 40의 가을철 요인분석 결과를 보면 첫 번째 인자에는 토양 기원의 Al, Ba, Co, Ca, Cr, Fe, Ni, Sr, Ti, V이 높은 적재값을 나타내고, 24.8%의 설명력을 보이고 있다. 두 번째 인자에는 K, Pb, S, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등이 비교적 높은 적재값을 나타내고 있고, 22.7%의 설명력을 보였다. 이들 성분들은 대부분 전형적인 인위적 발생기원의 성분들이고, Ca<sup>2+</sup>는 토양기원, K, K<sup>+</sup>는 인위적 및 토양 기원의 성분이다. 그러나 Ca<sup>2+</sup>의 적재값이 0.73으로 비교적

낮은 점을 감안하면 대체적으로 인위적 오염원의 영향으로 보는 것이 타당할 것으로 보인다. 세 번째 인자에는 Mg, Na,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ 가 높은 적재값을 나타내었고, 19.1%의 설명력을 보였다. 이들 역시  $\text{NO}_3^-$ 을 제외한 모든 성분들이 해염입자의 성분으로 해양 영향의 기여도를 나타낸다. 네 번째 인자에는 Cd, Cu, Mn, Zn 등이 비교적 높은 적재값을 나타내어 아연광과 같은 광산산업에서 유래될 수 있는 물질로 보이나 명확한 기원은 집중적인 연구를 통해서 규명이 되어야 할 것으로 판단된다. 이러한 결과들을 종합하면 가을철 대기 에어로졸은 토양 및 인위적 오염 영향이 가장 크고 다음으로 해양의 영향이 크게 작용하고 있는 것으로 판단된다.

마지막으로 Table 41의 겨울철 요인분석결과를 보면 첫 번째 인자에는 Al, Ba, Co, Cr, Fe, Ni, Sr, Ti, V의 금속과 함께  $\text{Ca}^{2+}$ 이 높은 적재값을 보이고 있고, 30.3%의 설명력을 보였다. 이들 성분들은 대부분이 토양입자의 성분들로 겨울철 에어로졸 조성 역시 토양의 영향이 가장 크게 나타나고 있다. 두 번째 인자에는 Ca, Cu, Mo, Pb, S,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , Zn 등이 높은 적재값을 나타내었고, 29.5%의 설명력을 보이고 있다. 이들 성분들은 대부분 인위적 발생기원을 나타내는 성분들이고 토양에 이어 다음으로 인위적 오염원의 영향이 크게 나타나고 있다. 세 번째 인자에는 해염 성분인 Na,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 가 15.5%의 설명력을 보이면서 높은 적재값을 나타내었다. 마지막 네 번째 인자에는 Mn만이 비교적 높은 값을 보이고 있지만 다른 요인들에 비해 설명력이 크지 않고, 단일 성분만 적재되어 있어서 적절한 해석에 어려움이 따랐다. 이를 종합해 보면 겨울철의 경우 봄철과 유사하게 토양 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적 영향, 그 다음으로 해양 영향이 크게 작용하는 것으로 추정된다.

이와 같은 계절별 요인분석 결과들을 종합해보면 계절별로는 봄철에는 토양의 영향이 가장 크고, 다음으로는 인위적 영향, 해양 영향 순으로 나타났고, 여름에는 토양 영향과 인위적 영향이 혼재되어 나타났으며, 다음으로 해양 영향이

높게 나타났다. 그리고 가을에는 토양 영향이 가장 크고 다음으로 인위적 영향과 해양 영향이 크며, 겨울철 역시 토양 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적 영향과 해양 영향이 큰 것으로 추정된다.

서울지역의 봄철에 토양, 도로, 건물 등의 자연적인 오염원이 39.5%로 기여한다고 보고하였(최재천 등, 1999)고, 이탈리아의 Milan에서 PM<sub>10</sub>의 배출원별 기여율을 토양 16.2%, 이차입자(Secondary aerosol) 46.2% 및 인위적 배출원(자동차 및 산업관련 배출원) 26.4%로 보고하였다(Marcazzan 등 2001). 또한 해안지역근처의 도시지역의 Santa Barbara Country에서 PM<sub>10</sub>의 기여율은 자동차 30~42%, 토양재 비산(road dust) 25~27%, 해염입자 18~23%로 보고되었다(Chow et al., 1996). 이러한 도시지역의 요인분석 결과를 고산지역의 결과와 비교해 보면 대체적으로 도시지역은 인위적 오염 영향과 토양 영향이 크게 나타나고 있는 반면 제주도 고산지역은 전체적으로는 토양 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적 영향 또는 해양 영향이 큰 기여율을 나타내어 도시지역에 비해 상대적으로 해양 영향의 비중이 큰 경향을 보였다.

또한 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 수용성 성분들에 대한 요인분석은 역시 최적인자의 수를 고유값 1 이상으로 결정하여 3개의 인자를 추출하였고, 이때 81.8%의 설명력을 나타내었다. 먼저 연구기간 동안 채취한 시료의 전체 분석데이터를 이용하여 요인분석을 실시한 결과 첫 번째 인자에는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup>이 35.3%의 설명력을 보이면서 높은 적재값을 나타내었다. 이들은 모두 대표적인 인위적 기원의 성분들이다. 두 번째 인자에는 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>이 높은 적재값을 나타내었고, 26.9%의 설명력을 보였으며, 이들 성분들은 모두 해염입자의 주성분이다. 세 번째 인자에는 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>이 높은 적재값을 나타내었고, 19.6%의 설명력을 보였으며, 이 성분은 대표적인 토양 발생기원을 나타내는 물질들이다.

이상과 같은 인자분석 결과를 종합해 보면 고산 지역의 PM<sub>2.5</sub> 미세분진은 인위적 요인이 가장 크고, 다음으로 해양의 영향과 토양의 영향을 많이 받고 있음

을 알 수 있다. 또한 계절별로 각 성분들에 대해 요인분석을 실시하고 그 결과를 비교해 본 결과 봄철에는 인위적 요인이 가장 높고, 다음으로 해염의 영향과 토양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다. 반면에 여름철에는 해염 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적 요인과 토양 입자의 영향이 큰 것으로 조사되었다. 또 가을철에는 인위적 오염 영향과 토양 영향이 동시에 높고, 다음으로 해염 입자의 영향이 크며, 겨울철에는 인위적 요인, 해염, 토양의 순으로 영향을 많이 받고 있는 것으로 조사되었다.



Table 37. Results of factor analysis for the TSP aerosol components between 1992 and 2002.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Al	0.97	0.05	0.09	0.05
Ba	0.95	0.17	0.11	0.12
Ca	0.96	0.10	0.12	0.08
Cd	0.42	0.30	0.12	0.64
Co	0.90	0.08	0.08	0.18
Cr	0.82	0.05	0.12	0.30
Cu	0.60	0.45	0.02	0.39
Fe	0.97	0.07	0.11	0.08
K	0.92	0.18	0.15	0.13
Mg	0.89	0.19	0.23	0.14
Mn	0.93	0.18	0.11	0.09
Mo	0.11	0.44	0.04	0.72
Na	0.46	0.00	0.67	0.34
Ni	0.65	0.27	0.15	0.38
Pb	0.09	0.76	0.11	0.49
S	0.31	0.69	-0.01	0.43
Sr	0.90	0.20	0.21	0.14
Ti	0.83	0.09	0.26	0.18
V	0.95	0.09	0.10	0.11
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.05	0.84	-0.18	0.02
Na <sup>+</sup>	0.03	0.03	0.95	0.04
K <sup>+</sup>	0.14	0.89	0.21	0.17
Ca <sup>2+</sup>	0.66	0.39	0.33	0.00
Mg <sup>2+</sup>	0.51	0.22	0.73	0.04
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.43	0.56	0.36	-0.01
Cl <sup>-</sup>	0.15	-0.09	0.93	-0.01
nss-SO <sub>4</sub>	0.12	0.92	-0.07	0.08
Zn	0.33	0.63	0.11	0.49
Eigenvalue	12.4	5.1	3.4	2.3
Variance(%)	44.4	18.2	12.2	8.2
Cumulative(%)	44.4	62.7	74.9	83.0

Table 38. Results of factor analysis for the TSP aerosol components in spring.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Al	0.97	0.05	0.12	0.07
Ba	0.95	0.13	0.17	0.14
Ca	0.96	0.07	0.16	0.10
Cd	0.54	0.04	0.17	0.68
Co	0.92	0.02	0.10	0.18
Cr	0.83	0.00	0.15	0.34
Cu	0.67	0.33	0.11	0.43
Fe	0.96	0.06	0.16	0.09
K	0.91	0.16	0.17	0.16
Mg	0.93	0.09	0.23	0.15
Mn	0.96	0.10	0.18	0.10
Mo	0.05	0.26	0.05	0.83
Na	0.57	-0.13	0.50	0.43
Ni	0.61	0.11	0.27	0.43
Pb	0.08	0.63	0.20	0.65
S	0.34	0.55	-0.03	0.61
Sr	0.89	0.14	0.26	0.17
Ti	0.82	0.04	0.28	0.20
V	0.95	0.06	0.13	0.13
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.11	0.81	-0.30	0.07
Na <sup>+</sup>	0.15	0.00	0.92	0.13
K <sup>+</sup>	0.12	0.85	0.29	0.25
Ca <sup>2+</sup>	0.58	0.35	0.55	0.07
Mg <sup>2+</sup>	0.63	0.18	0.58	0.09
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.43	0.52	0.49	0.03
Cl <sup>-</sup>	0.25	-0.05	0.91	0.10
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.08	0.93	0.00	0.16
Zn	0.42	0.49	0.26	0.58
<b>Eigenvalue</b>	13.0	3.9	3.6	3.3
<b>Variance(%)</b>	46.4	14.0	12.9	11.8
<b>Cumulative(%)</b>	46.4	60.4	73.2	85.0

Table 39. Results of factor analysis for the TSP aerosol components in summer.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Al	0.13	0.67	0.20	-0.18
Ba	0.87	0.29	0.03	0.00
Ca	0.82	0.32	0.28	0.04
Cd	0.59	0.11	-0.06	-0.22
Co	0.63	0.10	-0.22	0.24
Cr	0.00	0.43	-0.05	-0.53
Cu	0.31	0.63	-0.21	0.46
Fe	0.86	0.37	-0.08	0.11
K	0.86	0.08	-0.06	0.27
Mg	0.40	0.24	0.11	0.79
Mn	0.82	0.43	0.10	-0.25
Mo	0.86	-0.08	-0.07	0.11
Na	0.19	0.08	0.86	0.23
Ni	0.24	0.52	-0.27	0.10
Pb	0.89	0.23	0.12	-0.15
S	0.74	0.54	0.10	0.05
Sr	0.81	0.11	0.25	0.33
Ti	0.52	0.43	-0.02	-0.11
V	0.26	0.78	-0.17	0.31
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.56	0.53	-0.26	0.12
Na <sup>+</sup>	0.04	-0.17	0.91	0.08
K <sup>+</sup>	0.86	0.11	0.06	0.22
Ca <sup>2+</sup>	0.79	0.26	0.43	-0.02
Mg <sup>2+</sup>	0.30	0.04	0.93	0.05
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.12	0.12	0.18	0.71
Cl <sup>-</sup>	-0.33	-0.24	0.80	-0.03
nss-SO <sub>4</sub>	0.73	0.52	-0.01	0.08
Zn	0.85	0.22	0.07	0.03
Eigenvalue	10.9	3.8	3.8	2.3
Variance(%)	39.0	13.7	13.6	8.3
Cumulative(%)	39.0	52.7	66.3	74.6

Table 40. Results of factor analysis for the TSP aerosol components in fall.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Al	0.75	0.34	0.08	0.45
Ba	0.68	0.58	0.13	0.30
Co	0.62	0.54	0.39	0.29
Ca	0.74	0.36	0.04	0.03
Cd	-0.12	0.09	0.06	0.89
Cr	0.66	-0.10	-0.09	-0.22
Cu	0.24	0.12	-0.05	0.89
Fe	0.77	0.18	0.27	0.25
K	0.51	0.72	0.11	0.31
Mg	0.49	0.14	0.80	0.25
Mn	0.38	0.38	0.08	0.81
Mo	0.45	0.42	-0.08	0.52
Na	0.31	-0.03	0.89	0.23
Ni	0.73	0.23	0.00	0.33
Pb	0.46	0.70	-0.08	0.21
S	0.24	0.75	-0.11	0.49
Sr	0.70	0.42	0.46	0.13
Ti	0.71	0.24	0.42	0.22
V	0.78	0.12	0.23	0.15
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.08	0.86	-0.29	0.16
Na <sup>+</sup>	-0.08	-0.09	0.96	-0.02
K <sup>+</sup>	0.24	0.92	0.06	0.05
Ca <sup>2+</sup>	0.33	0.73	0.35	-0.04
Mg <sup>2+</sup>	0.12	0.09	0.96	0.02
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.26	-0.05	0.57	-0.20
Cl <sup>-</sup>	-0.19	-0.27	0.86	-0.15
nss-SO <sub>4</sub>	0.08	0.90	-0.20	0.25
Zn	0.45	0.43	-0.06	0.64
Eigenvalue	6.9	6.4	5.4	4.2
Variance(%)	24.8	22.7	19.1	15.2
Cumulative(%)	24.8	47.5	66.6	81.8

Table 41. Results of factor analysis for the TSP aerosol components in winter.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Al	0.89	0.21	0.23	0.19
Ba	0.81	0.40	0.01	0.11
Co	0.89	0.28	0.14	0.11
Ca	0.09	0.76	0.01	-0.32
Cd	0.58	0.24	0.24	0.33
Cr	0.66	0.45	0.21	-0.18
Cu	0.30	0.78	0.07	0.29
Fe	0.93	0.20	0.17	0.17
K	0.59	0.40	0.48	0.01
Mg	0.45	0.65	0.29	0.25
Mn	0.39	0.35	-0.06	0.67
Mo	0.29	0.73	0.11	-0.13
Na	0.21	0.07	0.91	0.02
Ni	0.70	0.48	0.20	0.05
Pb	0.26	0.91	0.03	0.15
S	0.35	0.79	0.07	-0.04
Sr	0.85	0.31	0.31	0.08
Ti	0.61	0.00	0.42	-0.06
V	0.90	0.12	0.14	-0.01
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.07	0.80	0.00	0.35
Na <sup>+</sup>	0.19	0.12	0.95	-0.02
K <sup>+</sup>	0.25	0.89	0.11	0.23
Ca <sup>2+</sup>	0.82	0.29	0.12	0.21
Mg <sup>2+</sup>	0.31	0.20	0.88	0.02
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.36	0.64	0.16	0.41
Cl <sup>-</sup>	0.16	-0.14	0.95	0.05
nss-SO <sub>4</sub>	0.26	0.85	-0.06	0.06
Zn	0.15	0.85	0.08	0.11
Eigenvalue	8.5	8.3	4.4	1.4
Variance(%)	30.3	29.5	15.5	5.0
Cumulative(%)	30.3	59.7	75.3	80.2

Table 42. Results of factor analysis for the PM<sub>2.5</sub> aerosol components between 1997 and 2002.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.964	-0.091	-0.015
Na <sup>+</sup>	0.051	0.899	0.282
K <sup>+</sup>	0.739	0.016	0.405
Ca <sup>2+</sup>	0.059	0.238	0.864
Mg <sup>2+</sup>	0.208	0.580	0.679
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.736	0.217	-0.131
Cl <sup>-</sup>	-0.091	0.940	0.126
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.865	-0.112	0.281
Eigenvalue	2.8	2.2	1.6
Variance(%)	35.3	26.9	19.6
Cummulative(%)	35.3	62.2	81.8

Table 43. Results of factor analysis for the PM<sub>2.5</sub> aerosol components in spring.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.97	-0.11	-0.06
Na <sup>+</sup>	0.06	0.88	0.36
K <sup>+</sup>	0.81	0.04	0.32
Ca <sup>2+</sup>	0.05	0.26	0.90
Mg <sup>2+</sup>	0.21	0.50	0.80
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.77	0.21	-0.10
Cl <sup>-</sup>	-0.09	0.93	0.21
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.88	-0.14	0.27
Eigenvalue	3.0	2.0	1.8
Variance(%)	37.8	25.5	22.7
Cummulative(%)	37.8	63.3	86.0

Table 44. Results of factor analysis for the PM<sub>2.5</sub> aerosol components in summer.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.73	-0.63	0.06
Na <sup>+</sup>	0.46	0.79	-0.03
K <sup>+</sup>	0.69	-0.28	-0.35
Ca <sup>2+</sup>	0.55	0.33	0.36
Mg <sup>2+</sup>	0.60	0.56	-0.18
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.50	-0.42	0.68
Cl <sup>-</sup>	0.43	0.78	0.07
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.71	-0.51	-0.35
Eigenvalue	2.8	2.6	0.9
Variance(%)	35.3	32.2	10.9
Cummulative(%)	35.3	67.4	78.3

Table 45. Results of factor analysis for PM<sub>2.5</sub> aerosol components in fall.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.79	-0.07	0.49
Na <sup>+</sup>	0.18	0.93	-0.06
K <sup>+</sup>	0.90	0.05	0.00
Ca <sup>2+</sup>	0.80	0.30	-0.11
Mg <sup>2+</sup>	0.21	0.79	0.23
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.11	0.07	0.93
Cl <sup>-</sup>	-0.16	0.90	-0.05
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.93	0.01	0.27
Eigenvalue	3.1	2.4	1.3
Variance(%)	38.2	30.0	15.6
Cummulative(%)	38.2	68.2	83.8

Table 46. Results of factor analysis for the PM<sub>2.5</sub> aerosol components in winter.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.97	-0.02	0.07
Na <sup>+</sup>	0.08	0.95	0.08
K <sup>+</sup>	0.81	0.07	0.41
Ca <sup>2+</sup>	0.28	0.14	0.93
Mg <sup>2+</sup>	0.45	0.69	0.38
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.76	0.11	0.21
Cl <sup>-</sup>	-0.13	0.96	0.01
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.92	0.03	0.14
Eigenvalue	3.3	2.3	1.3
Variance(%)	41.6	29.1	15.6
Cummulative(%)	41.6	70.6	86.3

### 3) 풍향별 농도 변화

기상 상태는 대기오염물질의 확산, 유동, 혼합고, 세정 등과 관련되어 실제적으로 그 지역의 오염농도에 직접적인 영향을 미치게 되며, 특히 풍속과 풍향은 지역의 오염원 추정에서 중요한 변수가 된다. 제주도 고산 지역의 경우 제주도 서쪽 끝 지점에 위치하고 있고, 주변에 자체 오염원이 없기 때문에 이동오염원, 점오염원 및 면오염원에 의한 영향을 거의 받지 않는 국내에서는 아주 청정한 지역에 속한다. 따라서 고산지역 대기에 유입되는 대기 에어로졸 성분들은 주로 타지역에서 장거리 이동되는 오염물질들이 유입되어 대기질에 영향을 미치는 것으로 추정되고 있다. 특히 한반도가 편서풍 지대이고 지리적으로 풍하 방향에 위치하고 있어서 중국 대륙으로부터 장거리 이동되는 오염물질의 영향을 많이 받는 것으로 보고되고 있으며, 제주지역의 대기질 역시 이러한 영향을 크게 받고 있을 것으로 추정된다. 제주 지역의 연간 풍향을 보면 주로 봄철에는 북서풍 계열의 바람이 많이 불고, 여름에는 이와 반대로 남동풍 계열이 우세한 것으로 나타나고 있다. 또 가을에는 북동풍 계열의 바람이 많고, 겨울에는 북풍 계열의 바람이 많이 부는 것으로 나타나고 있다(Carmichael *et al.*, 1997). 그리고 연간 전체적으로는 편서풍의 영향으로 북서풍 계열의 바람이 가장 많은 것으로 조사되고 있다.

본 연구에서는 풍향에 따라 대기 에어로졸 성분의 농도 변화를 측정함으로써 기상조건과 오염물질 농도의 관련성을 분석하고, 오염물질의 발생기원을 추적하기 위한 목적으로 오염장미(pollution rose)를 작성하였다(Eleftheriadis *et al.*, 1998; Harrison and Williams, 1982). 연구 기간 동안에 채취한 1,757개의 시료들에 대해 수용성 성분과 금속 성분 농도를 풍향별로 비교하여 오염장미를 그리고 그 결과를 Fig. 35 ~ Fig. 40에 나타내었다. 이 때 풍향은 고층기상자료를 이용하여 850 hPa 즉, 고도 약 1500 m 내외의 대기 상층부 풍향을 적용하였다(Kim *et al.*, 2003).

우선 수용성 성분 분석 결과로부터  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  성분들의 풍향별 농도 변화를 비교해 본 결과 대체적으로  $\text{NH}_4^+$ 을 제외한 모든 성분들이 북풍 및 서풍일 때 농도가 증가하고, 남동풍 계열의 풍향일 때 그 농도가 감소하는 경향을 보였다. 즉, 중국과 한반도를 포함한 대륙쪽에서 바람이 불 때 그 농도가 증가하고, 북태평양 및 일본 쪽에서 바람이 불 때 상대적으로 농도가 감소하는 현상을 보였다. 특히 토양기원의  $\text{Ca}^{2+}$ 의 경우  $210^\circ \sim 330^\circ$ 의 서풍 계열의 풍향일 때 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 또 이와 유사하게  $\text{NO}_3^-$  성분 역시 서풍 계열의 바람이 불 때 그 농도가 훨씬 높은 것으로 조사되었다. 그리고  $\text{SO}_4^{2-}$  성분은 주로  $240^\circ \sim 15^\circ$ 의 서풍과 북풍 계열의 풍향일 때의 농도가 남풍 ~ 동풍 계열의 풍향에 비해 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 해염기원의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  성분들은  $320^\circ$ 를 중심으로 북서방향의 풍향일 때 농도가 상승하는 경향을 보였다.

또한 에어로졸의 주요 금속 성분들과 황 성분에 대해 풍향별 농도 변화를 조사해 본 결과 Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Zn, Pb, Mn, Ti, Ba, Cu, Sr, V, Ni, Cr, Mo, Cd, Co 및 S 중에서 Zn, Cu, Cd를 제외한 나머지 성분들이 북풍 또는 서풍 계열의 풍향일 때 농도가 상승하는 것으로 확인되었다. 특히 토양의 발생기원을 나타내는 Al, Fe, Ca, K, Ti, Ba, Sr, Ni 등이 주로  $210^\circ \sim 330^\circ$ 의 서풍 계열의 풍향일 때 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 또 주로 인위적 발생기원을 나타내는 S, Zn, V, Pb 등의 농도를 풍향별로 비교해 본 결과 S은  $240^\circ \sim 330^\circ$ 의 서풍 계열일 때 농도가 증가하였고, Zn 역시  $210^\circ \sim 300^\circ$ 의 서풍일 때 농도가 상승하였다. 또 V은  $210^\circ \sim 360^\circ$ 의 북서일 방향일 때, Pb은  $230^\circ \sim 310^\circ$ 의 서풍일 때 농도가 증가하는 경향을 나타내어 이들 인위적 기원의 성분들 역시 대체적으로 서풍 계열의 풍향일 때가 다른 풍향에 비해 농도가 상승하는 것으로 조사되었다. 이러한 결과를 종합해 보면 제주도 고산 지역의 대기 에어로졸은 조성은 대륙으로부터 장거리 이동된 오염물질들이 상당량 대기 중에 유

입되고 있을 가능성이 큰 것으로 추정된다. 특히 북태평양 쪽에서 이동하는 남풍일 때에 비해 중국과 한반도의 이동하는 북서풍 계열의 풍향일 때 장거리 이동된 여러 대기오염물질들이 대기 중으로 유입되어 제주지역 대기질에 크게 영향을 미치는 것으로 판단된다.

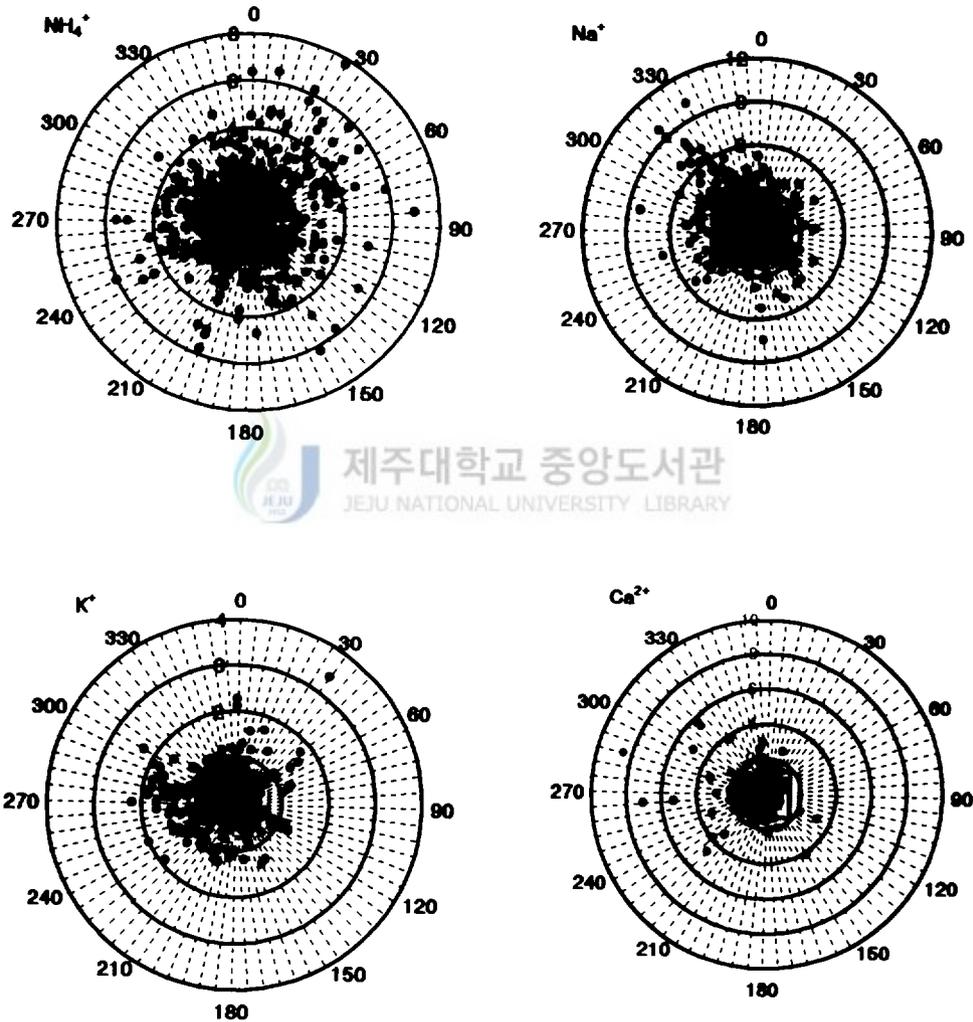


Fig. 35. Variation of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) as a function of the wind direction.

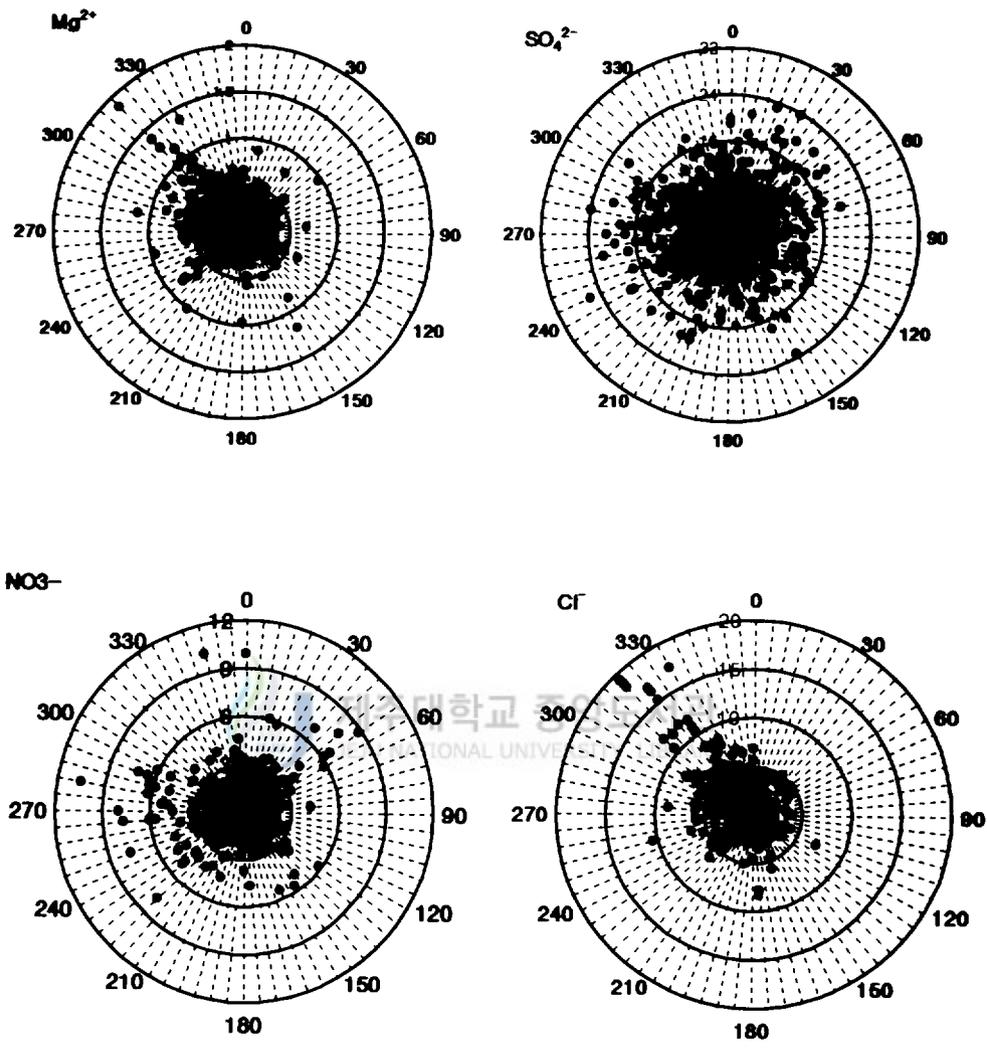


Fig. 36. Variation of Mg<sup>2+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and Cl<sup>-</sup> concentrations(μg/m<sup>3</sup>) as a function of the wind direction.

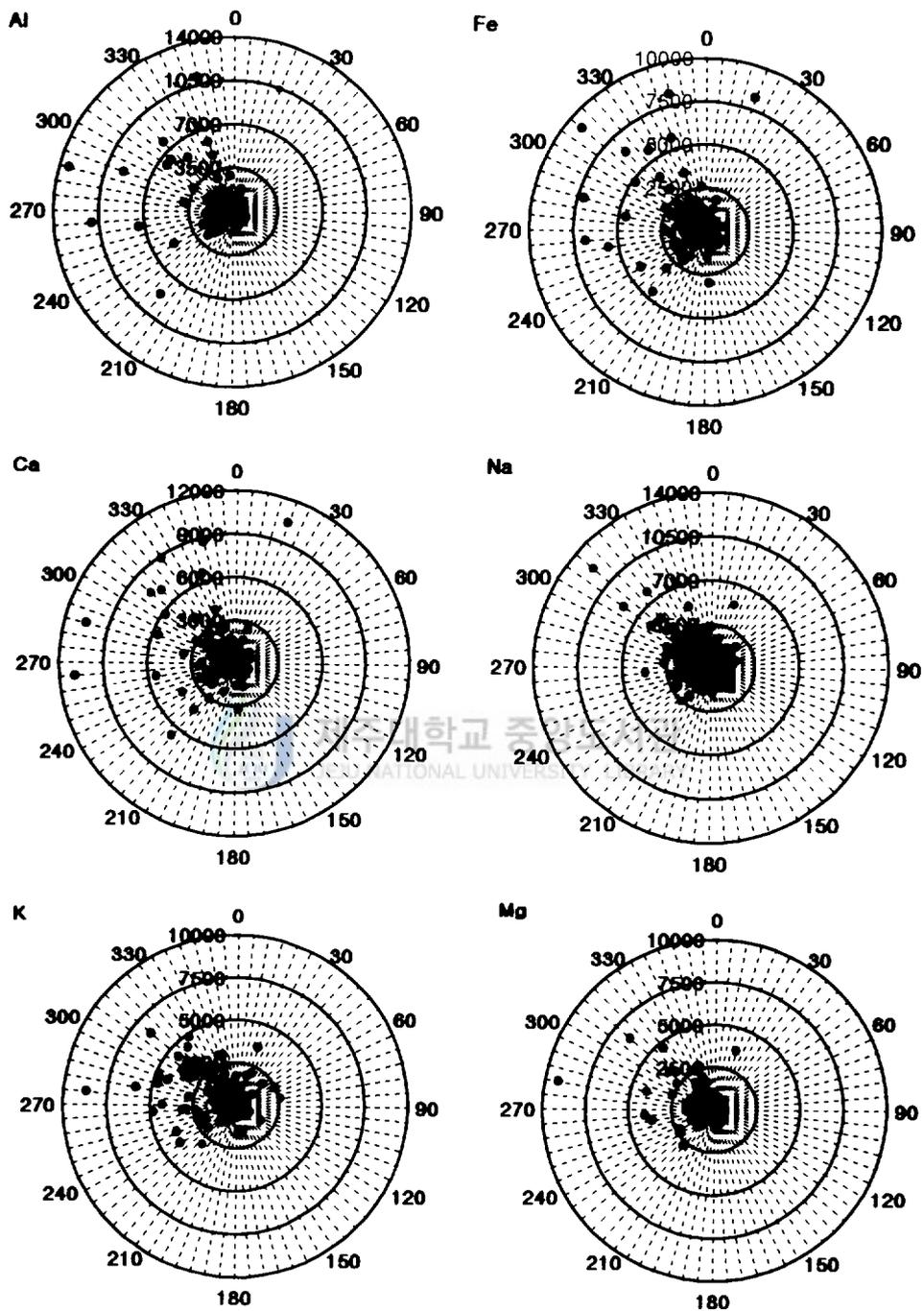


Fig. 37. Variation of Al, Fe, Ca, Na, K, and Mg concentrations( $\text{ng/m}^3$ ) as a function of the wind direction.

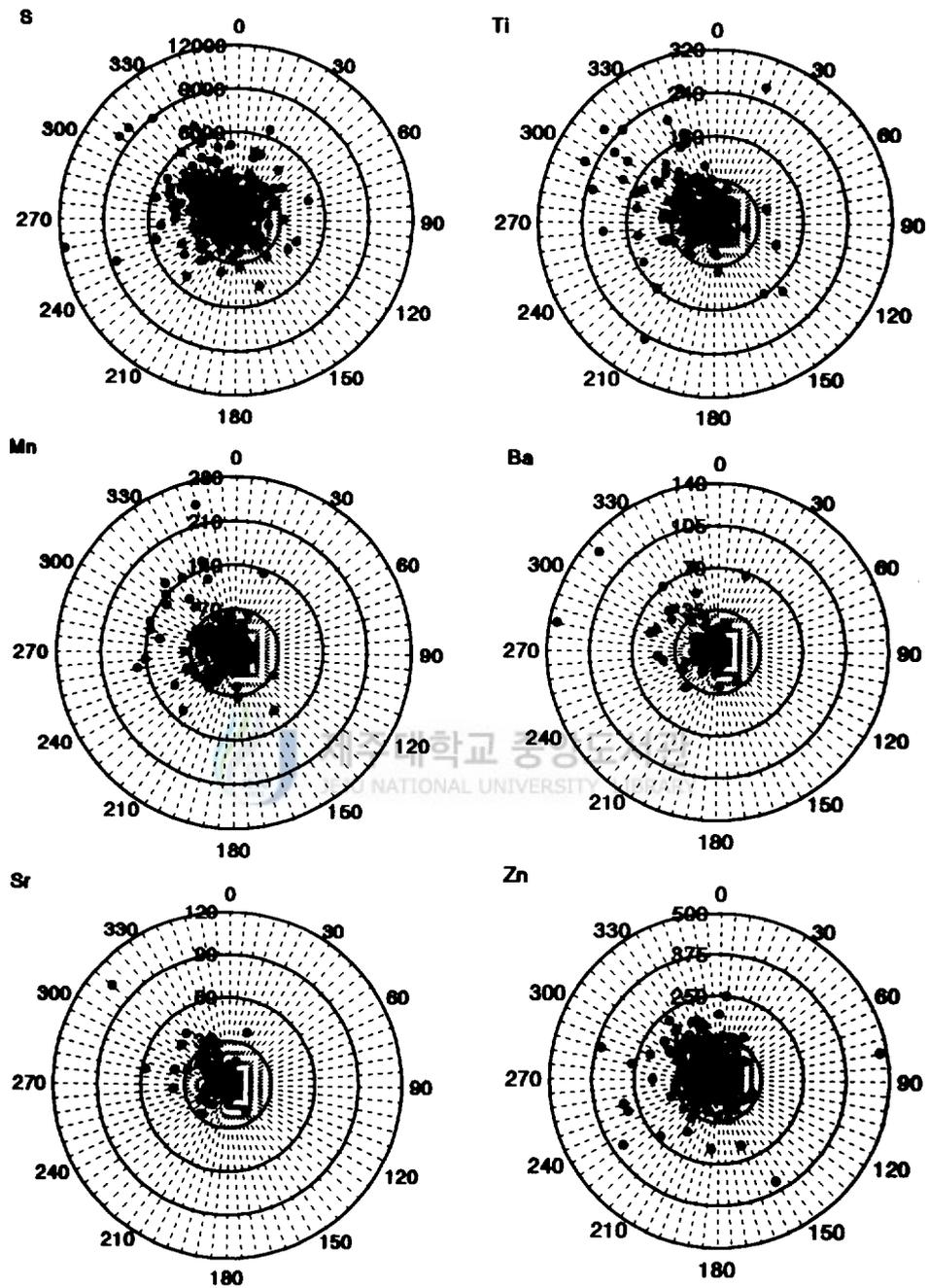


Fig. 38. Variation of S, Ti, Mn, Ba, Sr, and Zn concentrations( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) as a function of the wind direction.

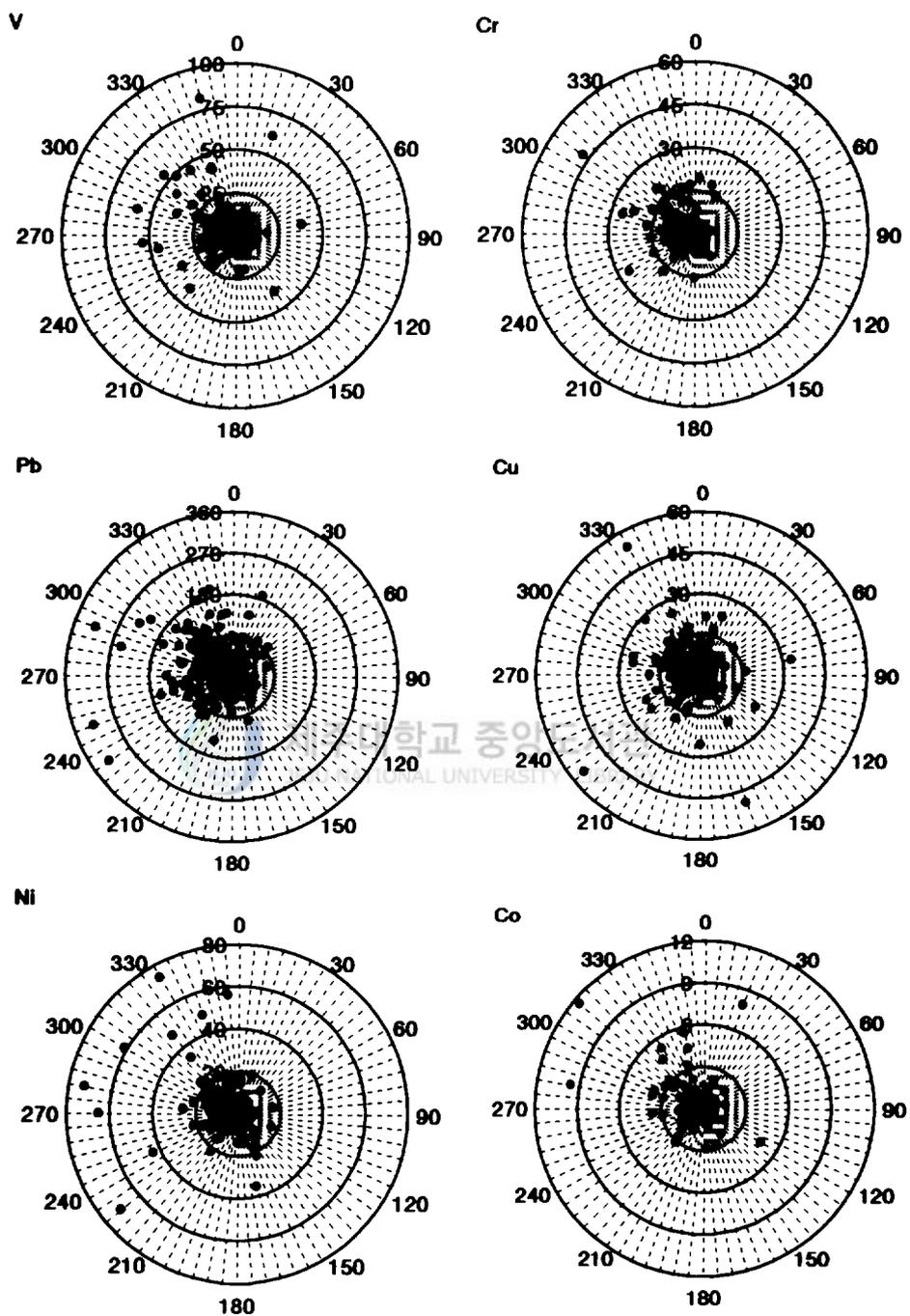


Fig. 39. Variation of V, Cr, Pb, Cu, Ni, and Co concentrations( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) as a function of the wind direction.

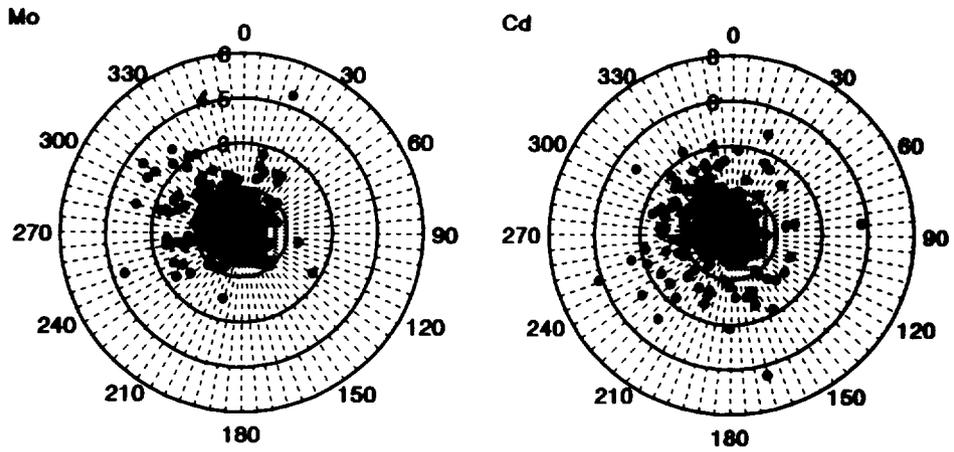


Fig. 40. Variation of Mo and Cd concentrations( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) as a function of the wind direction.

## IV. 결 론

제주도 북제주군 한경면 고산리 소재 수월봉에 위치한 고산 측정소에 1992년 3월부터 2002년 5월까지 총 1,757개의 TSP 에어로졸을 채취하여 에어로졸의 수용성 성분 및 금속성분을 분석하였고, 또 1997년 10월부터 2002년 6월까지 총 325개의 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸을 채취하여 수용성 성분들을 분석하였다. 분석 결과로부터 에어로졸 조성의 장기 변동 및 특성에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 연구기간의 고산 지역 TSP 에어로졸 수용성 성분의 평균농도는  $nss-SO_4^{2-} > Cl > Na^+ > NO_3^- > NH_4^+ > Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+}$  순으로,  $nss-SO_4^{2-}$  6.62  $\mu g/m^3$ ,  $NO_3^-$  1.58  $\mu g/m^3$ ,  $Ca^{2+}$  0.54  $\mu g/m^3$ 의 농도를 나타내었다. 금속 및 황의 평균농도는  $S > Na > Ca > Al > Fe > K > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ba > Sr > Ni > Cu > Cr > Cd > Mo > Co$  순으로 S이 1953.4  $ng/m^3$ , Al, Fe, Ca이 각각 826.2  $ng/m^3$ , 725.5  $ng/m^3$ , 831.9  $ng/m^3$ 로 높은 농도를 나타내었다. 또 PM<sub>2.5</sub> 미세 에어로졸에서 수용성 성분의 농도는  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > K^+ > Cl > Ca^{2+} > Mg^{2+}$  순으로  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ 의 농도는 각각 4.09  $\mu g/m^3$ , 1.33  $\mu g/m^3$ , 0.98  $\mu g/m^3$ 의 값을 보였다. 또한  $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$  질량비는 평균 약 0.24로 중국의 Shanghai 등과 비슷한 값을 나타내었고, 이동오염원보다는 고정 고정오염원의 영향을 받고 있는 것으로 추정된다.

2. 1992년부터 2002년까지 10년간의 TSP 에어로졸 조성을 연도별로 비교해 본 결과  $nss-SO_4^{2-}$  농도는 거의 비슷한 수준을 유지하였으나  $NO_3^-$  농도는 점차적으로 증가하는 경향을 보였다. 금속성분은 토양기원의 Al, Fe, Ca이 2002년과 1998년에 높은 농도를 나타내었고, 최근의 황사 영향으로 점차적으로 증가하는 경향을 보였다. 그리고 S의 농도는 2002년에 최대, 1999년에 최소농도를 나타내었다.

3. TSP 에어로졸 성분의 농도를 계절별로 비교한 결과  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3$ ,  $Ca^{2+}$ 의 농도가 봄 > 겨울 > 가을 > 여름의 순으로 높게 나타났으며, 특히 봄철에  $Ca^{2+}$ ,  $NO_3$ 의 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 그리고  $PM_{2.5}$  에어로졸 역시  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3$ ,  $Ca^{2+}$  성분이 봄철에 최대농도를 보였다. 또 금속성분들의 농도는 대부분 봄 > 겨울 > 가을 > 여름의 순으로 높은 농도를 보였으나 황 성분은 봄 > 겨울 > 여름 > 가을의 순으로 높은 농도를 나타내었고, 토양의 지표 성분인 Al, Ca, Fe은 여름에 비해 봄철에 각각 3.7배, 7.1배, 7.7배 농도가 상승하였다.

4.  $nss-SO_4^{2-}$ 의 월별 농도는 3월에  $7.84 \mu g/m^3$ 로 최대농도, 8월에  $4.10 \mu g/m^3$ 로 최소농도를 보여 약 1.9배의 차이를 보였고,  $NO_3$ 은 3월에  $2.37 \mu g/m^3$ 로 최대, 7월에  $0.67 \mu g/m^3$ 로 최소농도를 보여 3.5배의 차이를 나타내었다. 또  $Ca^{2+}$ 은 3월과 4월에  $0.85 \mu g/m^3$ ,  $0.93 \mu g/m^3$ 로 최대농도를 보였고, 낮은 농도를 보인 7월과 8월에 비해 4.7 ~ 7.8배 더 높았다. S 성분은 2월 ~ 5월에 농도가 높고, 8월에 가장 낮았으며, 최고농도를 나타낸 3월이 최소농도를 나타낸 8월에 비해 2.9배 높았다. 토양기원의 Al, Fe, Ca 성분은 3월과 4월에 가장 높은 농도를 보였고, 농도가 가장 높은 3월과 가장 낮은 8월의 농도를 비교해 보면 Ca, Fe, Al이 각각 11.2배, 16.5배, 6.0배의 큰 차이를 나타내는 것으로 조사되었다.

5. TSP 에어로졸 성분들 중  $NO_3$ 과  $Ca^{2+}$ 의 농도는 비황사시에 비해 황사시에 크게 증가하였고,  $NO_3$  농도는 황사시  $4.17 \mu g/m^3$ , 비황사시에  $1.50 \mu g/m^3$ 로 황사시에 2.8배 더 높았으며,  $Ca^{2+}$ 은 황사시  $3.27 \mu g/m^3$ , 비황사시  $0.47 \mu g/m^3$ 로 황사시에 7.0배정도 증가하였다. 그리고  $nss-SO_4^{2-}$  농도는 황사시  $8.98 \mu g/m^3$ , 비황사시  $6.55 \mu g/m^3$ 로 황사시에 1.4배 더 높았다. 또  $PM_{2.5}$  에어로졸의 경우  $nss-SO_4^{2-}$ 는 황사시  $4.90 \mu g/m^3$ , 비황사시  $3.95 \mu g/m^3$ 의 값을 보여 황사시에 1.2배,  $NO_3$ 는 황사시에  $1.67 \mu g/m^3$ , 비황사시에  $0.94 \mu g/m^3$ 로 1.8배,  $Ca^{2+}$ 은 황사시  $1.11 \mu g/m^3$ , 비황사시  $0.11 \mu g/m^3$ 로 10배정도 더 높은 농도를 나타내었다. 또한 토양의 지표

성분인 Al, Ca, Fe는 황사시 각각  $5.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $4.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $4.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비황사시  $0.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 각 10.4배, 8.4배, 9.1배 증가를 보인 반면 Pb, Zn, V, Cr, Cd 등은 황사시에 각각 1.8배, 2.1배, 5.2배, 3.8배, 1.6배의 농도 증가를 나타내었다.

6. 성분들 간의 상관성을 조사해 본 결과  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ 과  $\text{Ca}^{2+}$  간의 상관계수가 큰 값을 보였고, 토양의 지표성분인  $\text{Ca}^{2+}$ 은 Al, Ba, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Sr, Ti, V 등과 높은 상관성을 보였다. 그리고 발생기원이 다른  $\text{NO}_3^-$ 과  $\text{Ca}^{2+}$ , S과 토양 기원의 성분들 간에 상관성이 큰 특징을 보였는데, 이는 이들 성분들이 대기중의 유입경로가 동일함을 의미한다.

7. 에어로졸 성분들의 농도를 입자크기별로 비교해 본 결과  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ 은  $2.1 \mu\text{m}$  이하의 미세입자에 주로 분포되는 경향을 보였고,  $\text{NO}_3^-$ 은 주로  $2.1 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 의 입자에 함유되는 이산형 분포를 나타내었다. 또  $\text{Ca}^{2+}$ 은  $2.1 \mu\text{m}$  이상의 조대입자에 함유되는 이산형 분포를 보였고,  $\text{Na}^+$ 은  $2.1 \mu\text{m}$  이상의 조대입자에 주로 분포되는 것으로 조사되었다.

8. Al을 지표로 토양 농축인자를 조사한 결과 Fe, Ca와 K, Ti, Ba, Sr, Co, Cd의 성분들은 토양기원으로 발생되어 대기 에어로졸에 유입되고 있고,  $\text{Na}^+$ 을 지표성분으로 해양농축인자를 구한 결과  $\text{Mg}^{2+}$ , Cl가 해염에 의해 유입되는 것으로 조사되었다.

9. 요인분석으로 TSP 에어로졸 성분의 발생기원을 조사해 본 결과 고산지역 대기 에어로졸 조성은 토양 영향 > 인위적 오염원 영향 > 해양 영향을 많이 받는 것으로 추정된다. 그러나  $\text{PM}_{2.5}$  미세입자의 경우 인위적 오염원 영향 > 해양 영향 > 토양 영향을 많이 받아 TSP 에어로졸과 다른 경향을 나타내었다.

10. 풍향별 농도 변화를 비교해 본 결과 수용성 성분들은  $\text{NH}_4^+$ 을 제외한 모든

성분들이 대체적으로 북풍 및 서풍일 때 농도가 증가하였고, 남동풍 계열의 풍향일 때 그 농도가 감소하는 경향을 보였다. 또 토양기원의 금속들과 인위적 발생기원의 S, Zn, V, Pb 성분들 역시 서풍계열의 풍향일 때 농도가 증가하는 경향을 나타내었다.



## V. 참고문헌

1. 강병욱 (1998) 수용모델을 이용한  $PM_{2.5}$ 의 배출원 추정-청주지역을 중심으로, 건국대학교 박사학위논문.
2. 고선영 (2001) 청정지역 봄철 대기 에어로졸 입자의 조성 분석 및 특성 연구, 제주대학교 석사학위논문.
3. 고은옥 (1999) 1996-1999년 한라산 1100고지 대기 에어로졸의 풍향별 조성 변화, 제주대학교 석사학위논문.
4. 김병근, 안준영, 김종호, 박철진, 한진석, 나진균, 최양일 (1999) 황해상공에서의 항공기관측에 의한 황화합물 장거리이동 특징에 대한 조사, 한국 대기환경학회지, 15(6), 713-725.
5. 김지영, 전영신, 조하만, 최재천, 남재철, 김 산 (2000) 도시지역과 농촌 지역에 내린 강수의 중화 특성, 한국지상학회지, 36(1), 1524.
6. 김신도 (1997) 2000년대 서울시의 대기 오염물질 배출량 예측 및 관리방안 연구, 서울시립대 수도권 개발 연구 보고서.
7. 김양균 등 (1990) 대기오염물질의 장거리 이동과 산성비 강하에 관한 연구(II), 과학기술처 연구보고서.
8. 문길주 등 (1998) 동북아 대기오염 장거리 이동과 환경보전협력방안에 관한 조사(III), 국립환경연구원 연구보고서(BSG0557-6191-9).
9. 박경윤, 이호근, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1994) 제주도 고산 측정소에서의 대기 오염 배경농도 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(4), 252 -259.
10. 박민하, 김용표, 강창희 (2001) 황사/비황사의 입자 조성 변화:1993-1996 봄철 고산 측정자료, 한국대기환경학회지, 17(6), 487-492.

11. 박정호, 최금찬 (1999) 대기 에어로졸의 이론적 강수세정에 관한 연구, 한국 대기환경학회지, 15(1), 1-11.
12. 박찬구, 이수미, 기원주, 김기현 모세영 (2001) 황사가 서울시 대기중 PAHS 농도에 미치는 영향, 한국대기환경학회지, 17, 179-192.
13. 백남준, 김태오, 김성주, 김용표, 문길주 (1994) 서울시의 1993년 가을철 시정 및 입자 특성 측정 및 분석, 10(1), 32-40
14. 백남준, 이종훈, 김용표, 문길주 (1996) 1994년 6월 서울지역 시정장애의 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 12(4), 407-419.
15. 신도식, 김 산, 김정식, 차주완 (1999) 안면도에서 1998년 봄철에 관측된 황사의 광학적 특징, 한국대기환경학회지, 15(6), 739-746.
16. 신은상, 김희강 (1992) 서울시에서의 대기부유먼지에 대한 황사의 영향, 한국 대기환경학회지, 8(1), 52-57.
17. 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기전학회지, 10(2), 98-104.
18. 안승구, 김경남, 김무훈, 동종인, 명소영, 박대원, 원양수, 정종태, 조완근, 차준석 (2001) 최신환경화학, 동아출판사, 277.
19. 윤순창, 이강웅 (1998) 서울지역의 시정장애 요인에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 14(3), 229-235.
19. 윤용황 (1990) 한반도에 수송되는 황사의 특징에 관한 연구, 한국기상학회지, 26 (2), 111-120.
20. 이기호, 허철구 (1999) 제주지역 강하먼지의 조성에 관하여 (2) 오염원 추정, 한국대기환경학회지 15(2), 101-111.
21. 이민희, 한의정, 원양수 (1986) 황사 현상이 우리나라에 미치는 영향, 한국 대기환경학회지, 2(3), 34-44.
22. 이종훈, 김용표, 문길주, 김희강, 정용승, 이종범 (1997) 우리나라 청정지역

- 에서 측정된 PM<sub>2.5</sub>입자의 특성, 한국대기환경학회지, 13(6), 439-450.
23. 이진홍, 장미숙, 임종명 (2002) 다양한 통계기법을 이용한 대전 1,22 공단 지역의 미량금속원소의 특성 연구, 한국대기환경학회지, 18(2), 95-112.
  24. 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1995) 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245-252.
  25. 전영신, 부경은, 김지영, 이미혜, 최재천, 신도식, 정관영, 김남옥, 이영복, 박기준, 민희경, 조경숙 (1999) 황사현상과 관련된 에어로솔 특성 연구, 기상연구소(MR990A20).
  26. 전종갑, 예상욱, 권민호, 정용승 (1999) 호아사의 장거리 수송과 관련된 대기 순환 유형의 분류, 한국기상학회지, 35(4), 575-586.
  27. 정관영, 박순용 (1995) 한반도에 황사 출현시의 종관 기상특징, 한국기상학회지, 31(1), 45-63.
  28. 정문식, 정문호, 이진현, 김영규 (2000) 환경화학, 신평문화사, 541-546.
  29. 정용승, 김태균 (1991) 대기오염의 장거리이동 사례연구: 황사, TAP, Sulfate의 발원지 추적, 한국대기환경학회지, 7(3), 197-202.
  30. 최금찬, 박정호, 임경택 (1994) 대기 에어로졸 중 음이온 성분에 대한 입경 분포의 변화 특성, 한국대기보전학회지, 10(2), 124-129.
  31. 최만식, 박은주(1999) 제주도 대기 분진 중 미량금속의 농도 특성, 한국대기보전학회지, 15(6), 727-738.
  32. 최만식, 이선기, 최재전, 이민영 (1995) 소백산 대기 중 입자상 물질의 화학적 특성에 관한 연구(Ⅱ), 한국대기보전학회지, 11(2), 191-198.
  33. 최만식 조성록, 이동수 (1989) 서해안 분진의 화학적 조성 및 기원에 대한 연구(Ⅰ), 한국대기보전학회지, 5(2), 72-83.
  34. 최민규, 여현구, 임종역, 조기철, 김희강 (2000) 강화에서의 PM<sub>2.5</sub> 특성, 한국대기환경학회지, 16(6), 573 - 583.

35. 최재천, 조하만, 전영신, 박기준 (1999) 1998년 봄철 서울에서 관측된 에어로졸의 금속성분에 관한 연구, 한국기상학회지, 35(2), 263 - 271.
36. 허문영, 유기선, 김경호, 손동현 (1990) 대기부유분진중 미량유해물질들의 통계적 오염 해석, 한국대기보전학회지, 6(2), 155 - 160.
37. 황인조, 김동술 (1998) Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1), 11 - 23.
38. Appel B. R., Y. Tokiwa, J. Hsu, E. L. Kothny, and E. Hann (1985) Visibility as related to atmospheric aerosol consistent, *Atmospheric Environment*, 19, 1525 - 1534.
39. Arao K., Y. Ishizaka (1986) Model inter comparison study of long range transport and sulfur deposition in east asia J. Meteor. Soc. Japan., 64, 79-93.
40. Arimoto R. A., D. L. Duce, S. J. M. Prospero., R. Talbot, J. D. Cullen, U. N. Tomza, F. Lewis, and B. J. Ray (1996) Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM ~ West A, *J. Geophys. Res.*, 101(D1), 2011-2023.
41. Ayers G. P., M. J. Manton (1991) Rainwater composition at two BAPMON regional stations in SE Australia, *Tellus*, 43, 379 - 389.
42. Berico M., A. Luciani, and M. Formignani (1997) Atmospheric aerosols in urban area measurements of TSP and PM<sub>10</sub> standards and pulmonary deposition assessments, *Atmospheric Environment*, 31(21), 3659-3665.
43. Blifford I. H., G. O. Meeker (1967) A factor analysis model of large scale pollution, *Atmospheric Environment*, 1, 147-157.
44. Carmichael G. R., G. Calori, H. Hayami, I. Uno, S. Y. Cho, M. Engardt, S. B. Kim, Y. Ichikawa, Y. Ikeda, J. H. Woo, H. Ueda, M. Amann (2002)

- The MICS-Asia study: model intercomparison of Long-Range transport and sulfur deposition in East Asia, *Atmospheric Environment*, 36, 175-199.
45. Carmichael G. R., M. S Hong, H. Ueda, L. L Chen, K. Murano, J. K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shim (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6047-6061.
  46. 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.
  47. Charlson, R.J., J. Lagner, H. Rodhe, C.B. Leovy, and S.G. Warren (1991) Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic aerosols, *Tellus* 43AB, 152-163.
  48. Chow, J C., J. G. Watson, E. M. Fujita, Z. Lu, and D. R. Lawson (1994) Temporal and spatial variations of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosol in the Southern California air quality study, *Atmospheric Environment*, 28, 2061-2080.
  49. Chun Y. S, K. O. Boo, J. Y. Kim, S. U. Park and M. H. Lee (2001) Synopsis, transport, and physical characteristics of Asian dust in Korea, *J. Geophys. Res.*, 106(16), 18461-18469.
  50. Chung Y. S. (1986) Air pollution detection by Safelite The transport and deposition of air pollutants over oceans, *Atmospheric Environment*, 20, 617-630.
  51. Cohen D. D., J. W. Martin, G. M. Baily, and P. T. Crisp (1993) The determination of fine particle sulfur levels in the Wollongong, Newcastle and Sydney Areas, *Clean Air*, 27(2) 63-71.

52. 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.
53. Davis R. A (1972) Principles of ocean ography; Part III, Chemical oceanography, Addison - Wesley, 134-145.
54. Duce R. A., C. K. Unni, B. J. Ray, J. M. Prospero, and J. T. Merrill (1980) Long-range transport of soil dust form Asia to the tropical North Pacific: temporal variability, *Science*, 209, 1522-1524.
55. Eleftheriadis K., D. Balis, I. C. Ziomas. I. Colbeck, and M. Nikolaos (1998) Atmospheric aerosol and gaseous species in Athens, Greece, *Atmospheric Environment*, 32(12), 2183-2191.
56. Fujita S, Y. Ichikawa and R. K. Kawaratnai (1991) Preliminary inventory of sulfur dioxide emissions in East Asia, *Atmospheric Environment*, 25A, 1409-1411.
57. Gao Y., R. Arimoto, A. Duce, L. Q. Chen, M. Y. Zhou, and D. Y. Gu (1996) Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methane sulfate over the China Sea *J. Geophys. Res.*, 101(D7), 12, 610.
58. Guttikunda S. K., G. R. Carmichael, G. Calori, C. Eck, and J. H. Woo (2003) The contribution of megacities to regional sulfur pollution in Asia, *Atmospheric Environment*, 37, 11-22.
59. Harker, A. B., L. W. Richards, and W. E. Clark (1977) The effects of Atmospheric SO<sub>2</sub> Photochemistry upon Observed Nitrate Concentration in Aerosols, *Atmospheric Environment.*, 11, 8791.
60. Harrison R. M. and C. R. Williams (1982) Airborne cadmium, lead and zinc at rural and urban sites in north-west England, *Atmospheric Enviro-*

nement, 16(11), 2669-2681.

61. Harrison R. M., and C. A. Pio (1983) A comparative study of ionic composition of Rainwater and Atmospheric Aerosols: Implications for the mechanism of Acidification of Rainwater, *Atmospheric Environment*, 17(12), 25-39.
62. Hatakeyama S. (1993) Data of '91 IGAG/APARE/PEACAMPOT Survey, ISSN 1341 - 4356, *National Institute for Environmental Studies(Nies)*.
63. He. Z, Y. J. Kim, K. O. Ogunjobi, C. S. Hong, Characteristics of PM<sub>2.5</sub> species and long-range transport of air masses at Taeon background station, South Korea (2003) *Atmospheric Environment* 37, 219-230.
64. He K, F. Tang, Y. Ma, Q. Zhang, X. Yao, C. K. Chan, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa (2001) The characteristics of PM<sub>2.5</sub> in Beijing China *Atmospheric Environment*, 35, 4959-4970.
65. Hien P. D., N. T. Binh, Y. Truong, and N. T. Ngo (1999) Temporal variations of source impacts at the receptor, as derived from air particulate monitoring data in Ho Chi Minh City, Vietnam, *Atmospheric Environment*, 33(19), 3133-3142.
66. 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, 31-39.
67. Hong Y. M, B. K. Lee, K. J. Park, M. H. Kang, Y. R. Tung, D. S. Lee, M. G. Kim (2002) Atmospheric nitrogen and sulfur containing compounds for three sites of South Korea, *Atmospheric Environment*, 36, 3485-3494.
68. Howells G. (1995) Acid rain and acid waters(2nd Ed.), Ellis Horwood, 110.

69. Hu M, L.Y. He, Y. H. Zhang, M. Wang, Y. P. Kim, K. C. Moon (2002) Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao, China, *Atmospheric Environment*, 36, 5853-5859.
70. Huang S., K. A. Rahn, and R. Arimoto (1999) Testing and optimizing two factor analysis techniques on aerosol at Narragansett Rhode Island, *Atmospheric Environment*, 33(14), 2169-2185.
71. Huebert B., T. Bates (1998) ACE-Asia (Asian Pacific regional Aerosols Characterization Experimental) project prospectus, The 2nd ACE-Asia planning meeting, Nov. 10-13, Cheju.
72. 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, and W. C. Malm (2001) Asian dust event of April 1998, *Atmospheric Environment* 106(D16), 18317-18330.
73. Io H. J. and S. U. Park(2002) A simulation of long-range transport of Yellow Sand observed in April 1998 in Korea, *Atmospheric Environment*, 36(26), 4173-4187.
74. Iwasaka Y., M. Yamato, R. Imasu, and A. Ono (1988) Transport of Asian dust (KOSA) particles; importance of weak KOSA events on the geochemical cycle of soil particles, *Tellus, Ser.*, 40B, 494-503.
75. Hosiokangas J., J. Ruuskanen, and J. Pekkanen (1999) Effects of soil dust episodes and mixed fuel sources on source apportionment of PM<sub>10</sub> particles in Kuopio, Finland, *Atmospheric Environment*, 33, 3821-3829.

76. John W., S. M. Wall, J. L. Ondo, and W. Winklmayr (1990) Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosol, *Atmospheric Environment*, 24A, 2349-2359.
77. Kim K. H., H. Swan, Z. H. Shon, G. Lee, J. Kim, C. H. Kang (2004) Monitoring of reduced sulfur compounds in the atmosphere of Gosan, Jeju Island during the Spring of 2001, *Chemosphere* 54, 515-526
78. Kim K.H., G. H. Choi, C. H. Kang, J. H. Lee, J. Y. Kim, Y. H. Youn, and S. R. Lee (2003) The chemical composition of fine and coarse particles in relation with the Asian Dust events, *Atmospheric Environment*, 37, 753-756.
79. Kim Y. P., J. H. Lee, N. J. Baik, J. Y. Kim, S. G. Shim, and C. H. Kang (1998) Summertime Characteristics of Aerosol Composition at Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 32(22), 3905-3913.
80. Kim Y. P., J. H. Seinfeld and P. Saxena (1993) Atmospheric gas-aerosol equilibrium Thermodynamic model, *Aerosol Sci. Technol.*, 19, 157-181.
81. Kotamarthi V. R. and G. R. Carmichael (1993) A modeling study of the long-range transport of Kosa using particle trajectory methods, *Tellus*, 45B, 426-441.
82. 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.
83. Lee H. S., C. M. Kang, B. W. Kang, and H. K. Kim (1999) Seasonal variations of acidic air pollutants in Seoul, South Korea, *Atmospheric Environment*, 33, 3143-3152.

84. Lee J. H., Y. P. Kim, K. C. Moon, H. K. Kim, and C. B. Lee (2001) Fine Particle measurements at two background sites in Korea between 1996 and 1997, *Atmospheric Environment*, 35, 635-643.
85. Lin T. H., (2001) Long-range transport of yellow sand to Taiwan in Spring 2000: observed evidence and simulation, *Atmospheric Environment*, 35, 5873-5882.
86. Logan J. A (1983) Nitrogen oxides in the troposphere: Global and regional budgets, *J. Geophys. Res.*, 88, 10,785-10,807.
87. Ma Chang-Jin, Mikio Kasahara, Robert Holler, Tomihiro Kamiya (2001) Characteristics of single particles sampled in Japan during the Asian dust-storm period *Atmospheric Environment*, 35, 2707-2714.
88. Miles L. J., K. J. Yost (1982) Quality analysis of usings precipitation Chemistry data for new york, *Atmospheric Environment*, 16(12), 2892-2898.
89. Monn C. H., V. Carabias, M. Junker, R. Waeber, M. Karrer, and H. U. Wanner (1997) Small-scale spatial variability of particulate matter <math>< 10 \mu\text{m}</math> ( $\text{PM}_{10}$ ) and nitrogen dioxide *Atmospheric Environment*, 31(15), 2243-2247.
90. Mori I., M. Nishikawa, H. Quan, M. Morita (2002) Estimation of the concentration and chemical composition of kosa aerosol at their origin, *Atmospheric Environment*, 36, 4569-4575.
91. Nishikaw M., Y. Ambe, and S. Chubachi (1986) Concentrations of trace elements in surface snow in the area near Syowa Station, Antarctica, *Mem Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, 47-55.
92. Olsen A. R. (1989) 1986 wet deposition temporal and spatial patterns in North America. DE-AC06-76RL0 1830, prepared for the U.S. Enviro-



- mental Protection Agency under a Related Services and dimethyl sulfide distribution in Atlantic surface waters and atmosphere, *J. Geophys. Res.*, Vol. 95, 20607-20615.
93. Oravisjarvi K., K. L. Timonen, T. Wiikinkoski, A. R. Ruuskanen, K. H. einanen, and J. Ruuskanen (2003) Source contributions to PM<sub>2.5</sub> Particles in the urban air of a town situated close to a steel works, *Atmospheric Environment*, 37, 1013-1022.
94. Park M. H., Y. P Kim, and C. H. Kang (2003) Aerosol composition change between 1992 and 2002 at Gosan, Korea, *J. Geophys. Res.*, Submitted.
95. Pio C. A., Cerqueira, L. M. Castro, and M. L. Salgueiro (1996) Sulfur and nitrogen compounds variable marine/continental air masses at the south-west european coast, *Atmospheric Environment*, 30(18), 3115-3127.
96. Prospero J. M. (1990) Mineral aerosol transport to the North Atlantic and North Pacific : The impact of African and Asian sources, in *The Long-Range Transport of Natural and Contaminated Substances*, edited by A. H. Knap, *NATO ASE Ser.*, 297, 1908 - 1917.
97. Querol X., Andres Alastuey, Jose A. Puigercus, Mantilla, C. R. Ruiz, A. Lopez-Soler., F. Plana and R. Juan (1998) Seasonal evolution of suspended particles around a large coal - fired power station : Chemical characterization, *Atmospheric Environment*, 32 (4), 719-731.
98. Reist P. C. (1993) *Aerosol Science and Technology*, Blue Ridge Summit, PA, McGraw-Hill.
99. Ro C. U, K Y. Oh, H. K. Kim, Y. Chun, J. Osan, J. Hoog, and R. Grieken

- (2001) Chemical speciation of individual atmospheric particles using low-Z electron probe X-ray microanalysis: characterizing Asian Dust deposited with rainwater in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 4995-5005.
100. Seinfeld J. H (1986) *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*, John Wiley & Sons, New York, U.S.A., 23-26.
101. Sequeira R. and F. Lung (1995) A critical data analysis and interpretation of the pH, ion loadings and electrical conductivity of rainwater from the Territory of Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 29(18), 2439 - 2447.
102. Taylor S. R., S. M. Mc Lennan (1985) *The Continental Crust: Its and Evolution*, p.46, Blackwell Sci., Cambridge, Mass. 101. Terada H, H. Ueda, and Zifa Wang (2002) Trend of acid rain neutralization by elow sand in east Asia-anumerical study, *Atmospheric Environment*, 36, 503-515.
103. United States Environmental Protection Agency (1996) *Air Quality Criteria for Particle Matter*, EPA/600/P-95/011, Researcher Triangle Park, N.C.
104. United States Environmental Protection Agency (1997) *Air Quality Criteria for Particle Matter*, EPA/600/P-97/013, Researcher Triangle Park, N.C.
105. Warneck P. (1988) *chemistry of the Natural Atmosphere* Academic Press, Inc., New York. p.757.
106. Wu Y, J. Hao, L. Fu, Z. Wang and U. Tang (2002) Vertical and horizontal profiles of airborne particulate matter near major roads in Macao, China, *Atmospheric Environment*, 36, 3907-4918.
107. Xuan J, and I. N. Sokolik (2002) Characterization of sources and emission

- rates of mineral dust in Northern China, *Atmospheric Environment*, 36, 4463-4876.
108. Xiao H. Y, and C. Q. Liu (2002) Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, southwest China, *Atmospheric Environment*, 36, 5121-5130.
109. Yienger J. J., H. Levy (1995) Empirical model of global soil biogenic NO<sub>x</sub> emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, 11,447-11,464.
110. Yao X., C. K. Chan, M. Fang, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa, K. He and B. Ye (2002) The water-soluble ionic composition of PM<sub>2.5</sub> in Shanghai and Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 36, 4223-4234.
111. Yienger J. J., and H. Levy (1995) Empirical model of global soil biogenic NO<sub>x</sub> emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, 11,447-11,464.
112. Yeo H. G, and J. H. Kim (2002) SPM and fungal spores in the ambient air of west Korea during the Asian dust(Yellow sand) period, *Atmospheric Environment*, 36, 5437-5442.
113. Zhang De'er (1982) Analysis of dust rain in the historic times of China, *Kexue Tonggao*, 27(5), 294-297.
114. Zhang D. and Y. Iwasaka (1999) Nitrate and sulfate in individual Asian dust-storm particle in Beijing, china in spring of 1995 and 1996, *Atmospheric Environment*, 33, 3213-3223.

## 감사의 글

무엇보다 7년이라는 결코 짧지 않은 시간동안 지나긴 터널을 벗어날 수 있게 많은 격려와 항상 자상함을 보여주시며, 끝까지 저를 이끌어 주신 강창희 교수님께 머리 숙여 감사드립니다.

또한 부족한 논문을 위해 바쁜 직책에도 아랑곳 않고 심사를 위해 먼 발길을 해주신 이원 교수님과 김인환 교수님에게도 깊은 감사를 드립니다.

과정동안 저에게 용기와 많은 가르침을 주신 제주대학교 한성빈 교수님, 정덕상 교수님, 변종철 교수님, 김덕수 교수님, 이선주 교수님, 김원형 교수님, 이남호 교수님께 무한한 감사를 드리며 항상 건강하시기를 기원합니다.

어려운 실나래를 함께 풀어 준 홍상범, 한지숙, 고은옥, 변경희, 고선영, 고희철, 현진욱, 고수연과 기기분석실 학부생들 모두에게 너무나 감사 드립니다.

어려운 와중에서도 과정을 허락해주신 강기섭 교장선생님과 묵묵히 참고 많은 말씀을 해주신 김용현 선생님, 힘들어 할 때 마다 지긋대 역할을 해주신 문정홍 선생님, 김근대 선생님, 원종섭 선생님께 감사 드립니다. 그리고 자기 일처럼 아낌없이 도와 주셨던 남주의 모든 선생님들에게도 대단히 감사 드립니다.

호롱회, 백록회, 백마회, 축구심판 동우회원 여러분들께도 감사드리며, 지금까지 알게 모르게 물심양면으로 도와준 친구, 친지 여러분들께도 감사드립니다.

어려운 가정 환경에서도 저에게 지금의 자리를 설 수 있게 도와주신 큰 누님과 매형, 큰 형님과 형수, 작은 형님과 형수, 작은 누님과 매형, 막내 누님과 매형에게도 감사드립니다.

마지막으로 이 시간에도 막내아들이 집에 돌아올 때까지 잠을 이루시지 못하는 어머니, 뭐라고 표현할지 말문이 막혀 버립니다. 어머님! 너무 사랑합니다.

사랑하는 나의 민혜야! 아빠가 이제부터는 집에 빨리 들어가서 놀아 줄게 자지 말고 기다려.

