

碩士學位論文

청정지역 봄철 대기 에어로졸 입자의
구성 분석 및 특성 연구



濟州大學校 大學院

化學科

高 善 英

2001年 12月

청정지역 봄철 대기 에어로졸 입자의 조성 분석 및 특성 연구

指導教授 姜 昌 禧

高 善 英

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2001年 12月

高善英의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 印

委 員 印

委 員 印

濟州大學校 大學院

2001年 12月

Composition Analysis and Characteristics of
Atmospheric Aerosol Particles Collected in Spring
Season at Clean-Air Area

Sean-Young Ko

(Supervised by professor Chang-Hee Kang)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE
REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER OF
NATURAL SCIENCE

2001. 12.

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

ABSTRACT	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
I. 서 론	1
II. 실 험	4
1. 측정소 설비 및 측정기기	4
1) 측정소 설비	4
2) 측정기기	4
2. 에어로졸 시료의 채취 및 분석	6
1) 에어로졸 시료 채취	6
2) 수용성 성분 분석	6
3) 금속 성분 분석	7
III. 결과 및 고찰	9
1. 에어로졸 분석 결과	9
1) 동북아 지역의 대기오염물질 배출 현황	9
2) 수용성 성분 분석 결과	14
3) 금속 성분 분석 결과	17
2. 계절별 농도 변화	21
1) 계절별 농도 변화	21
2) 황사시의 농도변화	33
3. 풍향별 농도 변화	42
4. 성분들간의 상관관계 비교	46
5. 오염물질의 발생 기원	49
IV. 결 론	51
V. 참 고 문 헌	54

ABSTRACT

The atmospheric aerosol particles have been collected with high volume tape sampler installed at the Kosan measurement station, which is located at the western part of Jeju Island, during the period of 1998 to 2000. The various components of aerosols have been analyzed in order to investigate the compositions and the characteristics of aerosol particles. The average concentrations of NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} cations were $1.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and SO_4^{2-} , NO_3^- , and Cl^- anions were $6.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively. Also the 19 metals such as Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Zn, Pb, Mn, Ti, Ba, Cu, Sr, V, Ni, Cr, Mo, Cd, Co and sulfur were quantitatively analyzed. Among those aerosol components, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg and S showed higher concentrations with the values of $0.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $1.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively, and others showed relatively lower concentrations. From the results of seasonal comparison, all of aerosol components showed the highest concentrations in spring and the lowest in summer with the exception of Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} and Na , which were shown with higher concentrations in winter season probably due to be derived from sea-salt. Especially, the concentrations of soil-derived components such as Ca^{2+} , K^+ , Al, Ca, Fe, K and Ti, and anthropogenic components such as SO_4^{2-} and NO_3^- were highly increased in spring season. From the investigation of the soil enrichment factors, the Na, Mg, Zn, Pb, Co, Cu, V and Cr were thought to be introduced into the atmospheric aerosols through non-soil pathways, but Ca, Fe, K and Ti found to be mainly from the soil sources.

In the comparison of concentration variances between Yellow Sand and Non-Yellow Sand event, the Ca^{2+} , SO_4^{2-} and NO_3^- concentrations were more increased up to 7.0, 1.4 and 2.4 times respectively, and 11.9, 9.7, 8.4 and 5.9 times respectively for Al, Ca, Fe and K concentrations during the Yellow Sand event. From the comparison of concentrations as a function of wind direction, the concentrations of Ca^{2+} and NO_3^- have shown higher values in west wind direction ($210^\circ \sim 330^\circ$), and in west to north wind

direction ($240^{\circ} \sim 15^{\circ}$) for SO_4^{2-} . And also, Al, Fe, Ca, K and Ti, which were soil-derived elements, were shown with higher concentrations in west wind direction. The results of the correlations of all aerosol components showed that SO_4^{2-} was highly correlated with NH_4^+ , and Ca^{2+} was with NO_3^- . And among Al, Ca, Fe, and Ca^{2+} , the good correlations have been shown each other. Four emission sources were identified by the factor analysis using the SPSS program. The explanation abilities of the first, second, third and fourth principal components were 50.2 %, 15.0 %, 9.9 %, 5.3 % of the total variance. Based on the factor analysis, the emission sources were regarded to be soil, anthropogenic sources, sea salt and industrial sources, respectively.



List of Tables

Table 1. Sampling table for aerosols collected at Kosan measurement station	6
Table 2. Instrumental conditions and detection limits (3σ) of ICP-AES for metals and sulfur analyses	8
Table 3. SO ₂ , NO ₂ and TSP concentrations in highly polluted cities of China	10
Table 4. Annual amounts of SO ₂ emitted in China during the year of 1993 to 1998	10
Table 5. Total emission amounts(ton/Year) of air pollutants in northeast Asia countries	12
Table 6. Contribution ratio(%) by a few northeast Asia countries for the sulfur compound deposition into Korea peninsular(using CADM model)	13
Table 7. Annual mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components during the period of 1998 to 2000	16
Table 8. Annual mean concentrations of sulfur and metal components during the period of 1998 to 2000	19
Table 9. Comparison of seasonal mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components	26
Table 10. Comparison of seasonal mean concentrations(ng/m^3) of metal components ..	27
Table 11. Comparison of seasonal mean concentrations(ng/m^3) of metal components ..	28
Table 12. Comparison of seasonal mean concentrations(ng/m^3) of metal components ..	29
Table 13. Comparison of soil enrichment factors in atmospheric aerosols collected at Kosan site and other remote sites in Korea	32
Table 14. List of Yellow Sand event days in Cheju, Mokpo, Kunsan and Seoul	36
Table 15. Comparison of concentrations between Yellow Sand and Non-Yellow Sand event days	39
Table 16. Cross correlation for all components of aerosols	48
Table 17. Results of varimax factor analysis for aerosol components	50

List of Figures

Figure 1. Comparison of annual mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components during the period of 1998 to 2000	17
Figure 2. Comparison of annual mean concentrations(ng/m^3) of major metal and Sulfur components during the period of 1998 to 2000	20
Figure 3. Comparison of annual mean concentrations(ng/m^3) of metal components during the period of 1998 to 2000	20
Figure 4. Comparison of annual mean concentrations(ng/m^3) of metal components during the period of 1998 to 2000	21
Figure 5. Seasonal comparison of water-soluble component concentrations	30
Figure 6. Seasonal comparison of metal component concentrations	30
Figure 7. Seasonal comparison of metal component concentrations	31
Figure 8. Seasonal comparison of metal component concentrations	31
Figure 9. Daily variation of NH_4^+ , Na^+ and Ca^{2+} concentrations	37
Figure 10. Daily variation of SO_4^{2-} and NO_3^- concentrations	37
Figure 11. Daily variation of Al, Fe, Ca, Na and K concentrations	38
Figure 12. Daily variation of Ti, Pb, Zn, Mn and V concentrations	38
Figure 13. Comparison of water-soluble components concentrations between Yellow Sand and Vs. Non-Yellow Sand days	40
Figure 14. Comparison of metal components concentrations between Yellow Sand Vs. Non-Yellow Sand days	40
Figure 15. Comparison of metal components concentrations between Yellow Sand Vs. Non-Yellow Sand days	41
Figure 16. Comparison of metal components concentrations between Yellow Sand Vs. Non-Yellow Sand days	41
Figure 17. Variances of NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} and NO_3^- concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) as a function of the wind direction	43

Figure 18. Variances of Al, Fe, Ca and K concentrations(ng/m^3) as a function
of the wind direction 44

Figure 19. Variances of Ti, V, Pb and Zn concentrations(ng/m^3) as a function
of the wind direction 45



I. 서 론

급속한 경제발전은 생활수준의 향상이라는 긍정적인 측면과 함께 인구의 증가, 거대 도시화를 초래하였고, 이로 인한 오염물질의 배출량 역시 크게 증가되고 있다. 인위적 오염물질의 발생은 이미 환경용량을 크게 초과하고 있고, 날로 심화되고 있는 환경오염은 가장 심각한 사회문제 중의 하나로 부각되고 있다. 이러한 오염물질들 중 대기 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 물리적 특성이 다르고, 중금속이나 수용성 성분의 함량 등은 화학적 조성이 다른 특징을 나타낸다. 또한 직접적으로는 빛의 산란, 흡수 등에 의해 지구의 복사평형에 영향을 미치며, 간접적으로는 구름의 응결핵으로 작용하여 알베도와 구름의 수명에 영향을 주어 결과적으로 기후 변화에도 매우 큰 영향을 미치는 것으로 조사되고 있다. 이러한 대기 에어로졸은 다양한 오염물질들을 흡착한 상태로 대기 중에서 기류를 타고 장거리 이동되는 특성이 있으며, 황산화물, 질소산화물, 오존, 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compound) 등의 기체상 오염물질과 함께 대기 오염 정도를 평가하는데 아주 중요한 요소이다.

최근 이러한 에어로졸의 물리적, 화학적 특성을 규명하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하고 대기 에어로졸이 기후변화에 미치는 영향을 집중적으로 조사하기 위한 국제공동연구로 IGAC(International Global Atmospheric Chemistry) 프로젝트인 ACE (Aerosol Characterization Experiment) 연구가 진행 중에 있다(Huebert *et al.*, 1998, http://web.mit.edu/igac/www/sub_pages/acaps.html, <http://saga.pmel.noaa.gov/aceasia>). ACE 연구는 이미 1995년과 1997년에 태평양 지역과 대서양 지역에서 각각 ACE-1과 ACE-2 연구를 수행하여 남반구와 유럽 대륙의 인위적 에어로졸 및 아프리카 사막 먼지의 유출에 대한 조사를 끝낸 상태이다. 그리고 2001년 초부터는 최근에 대기오염이 급진전되고 있는 동아시아와 북서태평양 지역에서 에어로졸의 집중 관측과 연구를 위한 ACE-Asia 연구(Huebert and Bates, 1998)가 수행 중에 있다. ACE-Asia 국제공동연구는 동아시아에서 태평양까지의 사막먼지와 인위적인 에어로졸 유출에 초점을 맞추고 있다. 특히 동아시아와 북서 태평양에서의 인위적 대기 에어로졸의 특성과 복사 강제력에

대한 관련성을 추정하기 위하여 동아시아와 북서태평양 지역에서 에어로졸의 물리적, 화학적, 복사적 특성 및 구름 핵 응결 특성을 결정하고 이들 특성간의 관련성을 연구하게 된다. 이를 목적으로 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 국제공동연구를 수행하기 위한 국내 지상 관측소로는 여러 면에서 제주도가 가장 적합한 것으로 평가되고 있다. 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하기 위해서는 지엽적인 오염 영향을 최소화시켜야 하기 때문에 도시 지역보다는 자체 오염원이 없고 오염원으로부터 멀리 격리된 청정지역에서의 측정이 필요하다(Akimoto and Narita, 1994). 제주도는 산업시설이 거의 없고 인구밀도가 낮을 뿐만 아니라 자체오염원이 거의 없는 국내에서 가장 청정한 지역이기 때문에 이러한 조건을 잘 만족시키고 있다. 또 지리적으로도 인접한 일본과 중국의 중앙에 위치하고 있어 이들 인접국, 특히 중국으로부터의 장거리 이동에 의해 유입되는 오염물질의 영향을 평가하는데 입지적으로 아주 적합한 지역이다(Chen Li *et al.*, 1997; ; Kim *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 2000, Chul-Un *et al.*, 2001). 이러한 이유로 제주도 북제주군 한경면 고산리 소재 수월봉은 ACE-Asia 연구를 위한 최적지로 지정(<http://www.metri.re.kr/nrl/6Inter-collaboration/ACE-ASIA-Korea.htm>, <http://www.cmdl.noaa.gov/aero/net/kos>)되어 환경부, 기상연구소, 광주과학기술원, 한국과학기술연구원 등이 공동으로 측정소를 설치하여 운영 중에 있다. 그리고 ACE-Asia 지상측정소로 지정되어 지난 3월부터 5월까지 국내외 26개 연구팀이 참가하여 집중측정을 수행하였고, 지금도 일부 주요 오염물질들에 대한 측정이 지속적으로 이루어지고 있다.

또한 고산 측정소는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치하고 있어서 중국의 오염 영향을 평가하는데 아주 유리한 위치에 있다. 우리 나라와 중국, 일본을 포함하는 동북아 지역은 최근 급속한 산업발달과 인구의 증가, 그리고 생활수준의 향상에 따라 많은 양의 대기오염물질을 방출하고 있다(Arndt *et al.*, 1998). 특히 우리 나라와 인접해 있는 중국은 최근 급속한 공업화 정책에 따른 황해 연안의 개발과 에너지 수요의 증가로 대기오염물질의 발생이 크게 증가하고 있고, 연평균 약 10%의 급속한 경제성장으로 에너지 수요가 급증하고 있다. 그리고 이 지역에서 배출되는 대기오염물질이 편서풍을 타고 한반도로 이동하여 그 피해가 큰 것으로 조사되고 있다. 중국의 SO₂ 배출량은 지난 20년간 3배 이상 증가했으며 2020년에는 1990년에 비해 최대 3배 정도 더 증가할 것으로 예측되고 있고, 이에 따라 산성 대기오염물

질의 강하량 역시 크게 증가할 것으로 보인다(Arndt *et al.*, 1998; Carmichael *et al.*, 1997).

본 연구는 대기오염물질의 장거리 이동 특성과 중국의 오염 영향을 평가하기 위한 목적으로 수행되었다. 이를 위해 고산 측정소에서 3년간 지속적으로 에어로졸 시료를 채취하고, 에어로졸의 주요 수용성 성분과 중금속 성분을 분석하여 에어로졸의 계절별, 풍향별 조성 변화 및 특성을 조사하였다. 이러한 연구는 국내 청정지역의 대기오염 배경농도 측정은 물론 장거리 이동에 의해 주변국가로부터 유입된 오염물질의 영향을 평가하고, 한반도에 영향을 미칠 수 있는 대기오염원과 그 이동경로를 규명하는데 중요한 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.



II. 실 험

1. 측정소 설비 및 측정 기기

1) 측정소 설비

제주도 북제주군 한경면 고산리 소재 수월봉 (33°28' N, 127°17' E)에 컨테이너를 설치하여 측정소를 마련하였다. 이 지역은 바다와 인접해 있고 이동오염원, 점오염원, 면오염원에 의한 영향을 비교적 적게 받고 있는 제주도에서도 가장 청정한 지역에 속하는 곳이다. 고산 측정소로부터 가장 가까운 거리에 위치한 도로는 국도 12호선으로 이곳에는 1일 약 3,326대 정도의 차량이 통행하고 있으나 현장 관측소와는 약 2km정도 떨어져 있어서 이동오염원에 의한 영향이 크지 않은 곳이며, 측정소로부터 가장 가까운 마을이 약 1km 정도 떨어져 있어서 면오염원의 영향도 크지 않은 곳이다. 측정용 컨테이너는 제주 고층 레이다 기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300m 떨어져 있는 해발 약 72m의 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 유지하였다. 또 전원은 AVR을 사용하여 안정화시켰고, 에어로졸 시료 채취를 위한 high volume tape sampler는 컨테이너 내부에 설치하였다.

2) 측정 기기

(1) High volume tape sampler

대기 중의 에어로졸 시료는 일본 KIMOTO ELECTRIC사에서 제작한 high volume tape sampler(Model 195A)를 사용하여 채취하였다. 이 sampler는 roll type의 PTFE(polytetrafluoroethylene) 필터(Sumitomo Electric, 100 mm × 10 m)를 사용하여 연속적으로 시료를 채취할 수 있는 자동시스템이며, 시료의 채취시간을 임의로 조절할 수 있는 timer가 부착되어 있다. High volume tape sampler는 측정소의 컨테이너 내부에 탑재하여 흡입관(길이 6m, 내경 38mm인 flexible hose)은 컨테이너의 측면을 관통시켜 지상 약 5m 높이의 에어로졸이 포집될 수 있도록 설치하였다. 이 때 흡입 공기의 유속은 초기속도가 대략 170

L/min이 되도록 조정하였다.

(2) Inductively Coupled Plasma Spectrophotometer

에어로졸의 여러 금속 및 황 성분(Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd)은 ICP-AES (Thermo Jarrell Ash, Model IRIS-DUO)를 사용하여 분석하였다. ICP-AES는 Simultaneous mode 가능형, Radial/Axial Plasma 선택형이고, 40.68 MHz의 RF frequency를 조사할 수 있도록 설계되어 있다.

(3) Atomic Absorption Spectrophotometer

에어로졸의 수용성 양이온 성분은 원자흡수분광광도계(GBC사, Model Avanta-P)를 사용하여 분석하였고, atomizer는 10 cm와 5 cm slot length의 burner head 를 사용하였으며, Na, K, Ca, Mg 용 single hollow cathode lamp 를 사용하였다.

(4) Microwave Digestion System

에어로졸의 금속성분은 에어로졸 필터를 혼산용액에 침적시켜 마이크로파 분해장치로 용출시켰다. 이 때 마이크로파 분해장치는 CEM Co.의 Model MARS-5를 사용하였다.

(5) Ion Chromatograph



에어로졸의 주요 음이온 성분은 DIONEX 사의 Model DX-500 Ion Chromatograph를 사용하여 분석하였다. 이 때 음이온 분석에는 IonPac AG4A-SC / IonPac AS4A-SC 분리관을 사용하였고, 검출기는 conductivity detector를 사용하였다.

(5) UV-Visible Spectrophotometer

수용성 양이온 성분 중 NH_4^+ 이온은 indophenol 법 및 Ion Chromatography법을 병행하여 분석하였고, indophenol법에서는 스위스 KONTRON사의 Model UVIKON860 UV - Visible Spectrophotometer를 사용하였다.

2. 에어로졸 시료의 채취 및 분석

1) 에어로졸 시료 채취

에어로졸 시료는 high volume tape sampler 와 PTFE(polytetrafluoroethylene) 필터를 사용하여 1998년 1월부터 2000년 12월까지 총 363개의 시료를 채취하였다. 1998년의 경우 봄철(3월 ~ 5월)에는 24시간 단위로 매일, 나머지 기간에는 3일 간격으로 채취하였고, 1999년과 2000년에는 매회 24시간 단위로 3일 간격으로 채취하였다. 시료 채취용 필터는 테프론 재질(PTFE)의 롤테이프형(100 mm × 10 m)으로 한 개의 롤테이프가 완전히 감길 때마다 sampler로부터 필터를 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 aerosols collected at Kosan measurement station.

Year	Sampling Period	Sampling Unit	Number of Samples
1998	Jan - Dec	24 hrs	144
1999	Jan - Dec	24 hrs	115
2000	Jan - Dec	24 hrs	104
Total			363

2) 수용성 성분 분석

(1) 시료의 전처리

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 0.2 mL로 침적시킨 후 초순수 50 mL를 가하여 초음파세척기에서 30분간 수용성 성분을 용출시키고, 재차 진탕기(shaker)에서 1시간 동안 수용성 성분들을 완전히 용출시켰다. 이 때 용기는 125 mL 용량의 PE병을 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) 양이온 분석

NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 수용성 양이온 분석에는 앞에서 전처리를 거친 시료용액을 4 °C 냉장실에 보관한 상태로 사용하였다. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 양이온은 원자흡광광도법으로 분석하였다. 이 중 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 성분은 아세틸렌과 공기의 혼합 불꽃(10 cm slot length) 상에서 각각 589.0 nm, 766.5 nm, 585.2 nm 파장의 광원으로, 또 Ca^{2+} 은 아세틸렌과 N_2O 의 혼합 불꽃(5 cm slot length) 상에서 422.7 nm 파장의 광원을 이용하여 분석하였다. 이 때 검량선 작성용 표준용액은 MERCK 사의 1000 ppm 표준용액과 초순수를 사용하여 조제하였다. 또한 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 검량선 작성시 사용한 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준급 시약 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 과 초순수를 사용하여 조제하였다.

(3) 음이온 분석

SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 음이온은 앞의 방법으로 전처리를 거친 시료용액을 4 °C 냉장실에 보관한 상태에서 소량 분취하여 Ion Chromatography법으로 동시에 분석하였다. Ion Chromatography에 의한 이들 음이온의 분석은 IonPac AG4A-SC / IonPac AS4A-SC 분리관, 2.4 mM Na_2CO_3 / 2.25 mM NaHCO_3 용리액을 사용하여 25 μL 씩 주입하였으며, ASRS Suppressor 와 Conductivity Detector를 이용하여 검출하였다. 이 때 검량선 작성시 사용한 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준급시약 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KNO_3 , NaCl 과 초순수를 사용하여 자체적으로 조제하였다.

3) 금속성분 분석

(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 3051A의 방법으로 마이크로파 분해장치를 사용하여 혼산 용액으로 용출시켰다. 시료가 채취된 필터를 테프론 vessel에 넣고 진한 질산 9 mL와 진한 염산 3 mL를 가한 후 마이크로파를 조사하여 5.5분 동안 온도를 175 °C로 올리고, 다시 이 온도에서 4.5분간 유지시킨 후 10분간 서

서히 온도를 떨어뜨려 분해하였다. 이렇게 마이크로파 분해를 거친 용액은 0.45 μm 필터로 여과하여 불용성 입자를 거른 후 초순수를 사용하여 최종적으로 용량플라스크에서 50 mL로 표충하여 ICP분석용 시료로 사용하였다.

(2) 금속성분 분석

앞의 방법으로 전처리를 거친 에어로졸의 금속 성분들은 ICP법으로 Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Zn, Pb, Mn, Ti, Ba, Cu, Sr, V, Ni, Cr, Mo, Cd, Co 등의 금속 성분과 황 성분을 분석하였다. ICP 분석시 표준용액은 AccuStandard사의 ICP용 1000 ppm 용액을 초순수와 혼산 용액으로 희석하여 조제하였다. 이 때 희석용매는 매트릭스 효과를 최소화시키기 위하여 시료의 전처리 과정과 동일한 비율로 HNO_3 과 HCl 을 혼합한 용액을 사용하였다. 검량선 작성시 사용한 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.1~5.0 $\mu\text{g/mL}$, 저농도 성분들은 0.01~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 범위로 조제하였다. 이 때 20종의 금속 성분과 황을 분석하기 위한 ICP-AES의 조건 및 검출한계는 다음과 같다.

Table 2. Instrumental conditions and detection limits (3 σ) of ICP-AES for metals and sulfur analyses.

Instrument		Thermo Jarrel Ash, Model IRIS-DUO			
Operation Mode	Simultaneous mode	RF Power	1150 W		
Plasma Type	Radial, Axial	Ar Flow Rate	Outer = 16.0 L/min Inner = 0.5 L/min Nebulizer = 28, 35 psi		
RF Frequency	40.68 MHz	Pump Rate	130 rpm		
Element	Detection Wavelength (nm)	Detection Limit (ppm)	Element	Detection Wavelength (nm)	Detection Limit (ppm)
Al	396.152	0.044	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. 에어로졸 분석 결과

1) 동북아지역의 대기오염물질 배출 현황

(1) 중국의 대기오염물질 농도 및 배출 현황

중국환경상황공보에 의하면 중국의 대기오염은 매연형 위주로서, 아황산가스와 매연, 먼지가 주 오염물질이다. 특히 인구와 산업시설이 밀집되어 있는 도시 지역의 대기질은 아직 오염이 심한 상태이다. 도시의 대기질은 북방의 도시가 남방보다 심하며, 대부분의 도시에서 매연과 자동차 배기가스 혼합형 오염현상이 나타나고 있다. 1998년에 전국 322개 도시의 대기 중 오염물질 평균농도는 총부유분진이 $298 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (도시 일평균값 범위, 111 ~ 1,199 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 아황산가스는 21.5 ppb (0.8 ~ 147 ppb, 1기압 25 °C 기준), 질소산화물은 NO_2 로 환산하여 20.0 ppb (3.2 ~ 82 ppb, 1기압 25 °C 기준)이었다. 이 외에도 산성비 문제도 아직 심각한 상태로 산성비 강하 면적은 중국 전 국토의 30%를 차지하며, 북부보다는 남부에서 심한 특성을 보이고 있다. 이는 오염원과 토양 성분 등 여러 가지 요인이 복합적으로 작용하여 발생하는 것으로 알려져 있다. Table 3에 비교적 오염이 심한 도시지역의 대기오염 농도를 나타내었다.

또한 중국 환경연감에 수록된 1996년까지의 아황산가스 배출량을 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 1995년까지의 배출량은 70,177개 공업기업에서의 배출량이며, 그 외의 활동에 의한 배출량은 공식적으로 파악이 안되고 있다. 그리고 1997년 환경연감에 수록된 SO_2 배출량 통계자료에서는 배출량 산정 기업수가 62,867개로, 이전의 70,177과는 다르기 때문에 아주 정확한 양을 확인하기는 어려운 상태이다. 그러나 발표된 자료를 기준으로 보면 1996년도에는 공업생산에서의 아황산 가스 배출량이 약간 감소하였고, 1996년의 70,177개 기업에서의 총 배출량은 약 1,850만톤 정도로 추측할 수 있다. 또 중국 정부가 1999년에 발표한 중국환경상황공보에 발표한 1997년과 1998년 공업기원과 생활기원의 아황산가스 배출량을 보면 각각 2,266만톤, 2,090만톤 정도로 조사되어 있다.

Table 3. SO₂, NO₂ and TSP concentrations in highly polluted cities of China.

성분	중국 북부	연평균	중국 남부	연평균
SO ₂ (ppb)	치박(淄博)	81	귀양(貴陽)	160
	태원(太原)	78	중경(重慶)	123
	대동(大同)	77	선빈(宣賓)	84
	석취산(石嘴山)	73	남충(南充)	56
	낙양(洛陽)	70	오주(梧州)	55
	청도(靑島)	69	자공(自貢)	50
NO ₂ (ppb)	북경(北京)	62	광주(廣州)	80
	안산(鞍山)	45	상해(上海)	46
	안양(安陽)	41	만현(萬縣)	41
	정주(鄭州)	41	무한(武漢)	40
	심양(沈陽)	40	항주(杭州)	38
	우르무치(烏魯木齊)	39	성도(聖都)	36
TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	길림(吉林)	618	만현(萬縣)	618
	난주(蘭州)	595	회화(懷化)	586
	안양(安陽)	571	포향(萍鄉)	372
	대동(大同)	557	라샤(拉)	317
	초작(蕉作)	536	귀양(貴陽)	312
	연안(延安)	536	삼명(三明)	301



Table 4. Annual amounts of SO₂ emitted in China during the year of 1993 to 1998.

연도	총배출량 (만톤)	공업기업에 의한 배출량 (70,177기업, 만톤)	공업기업에 의한 배출량 (62,867기업, 만톤)
1993	-	1,795	1,292
1994	-	1,825	1,341
1995	-	1,891	1,405
1996	-	-	1,364
1997	2,266	1,772*(78.24%)	-
1998	2,090	1,593*(76.2%)	-

* 1993-1995년 70,177개 공업기업 대상 자료는 중국환경연감(1996)에서,
 1993-1996년 62,867개 공업기업 대상 자료는 중국환경연감(1997)에서,
 총배출량 자료는 중국환경상황공보 번역본(환경부, 1999)에서 인용하였음.

2) 일본의 대기오염물질 배출과 대기오염도 현황

Akimoto and Narita(1994)가 일본 정부의 지원으로 작성한 아시아 지역 배출량에 관한 논문에 수록된 내용을 보면 1987년 기준으로 아황산가스의 배출량은 986,000 톤 정도인 것으로 알려지고 있다. 또 OECD자료를 인용한 1989년 기준 아황산가스 배출량은 876,000 톤으로 나타나(통계청, 1998) 두 자료가 약 10%의 차이를 보이고 있다. 일본의 대기오염도는 안정된 경향을 보이고 있고(일본 환경청, 1998), 연평균 농도가 1987년부터 1996년까지 이산화질소의 경우 16 ~ 18 ppb, 부유입자상물질(우리 나라의 PM₁₀에 해당)의 농도는 35 ~ 38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 나타내고 있다. 한편 아황산가스와 일산화탄소의 경우에는 1987년 ~ 1991년에 각각 11 ~ 12 ppb와 1.5 ~ 1.6 ppm으로 비슷한 농도를 보이다가 1992년부터 감소하여 1996년에는 각각 8 ppb와 1.1 ppm 정도를 유지하는 것으로 나타내고 있다.

3) 동북아시아의 대기오염물질 배출량

동북아시아 지역 여러 나라의 대기오염물질 배출량을 Table 5에 수록하였다. 이들 배출량 데이터들이 산출자에 따라, 또 산출방법에 따라 배출량 추산결과가 상당히 달라지기 때문에 어느 정도의 편차를 갖고 비교가 되어야 할 것으로 보인다. 아황산가스의 1995년 배출자료(중국환경연감, 1996)는 공업기업에서 배출된 중국의 공식자료이다. 그리고 박순웅 등(1997)의 자료는 연료사용량은 중국의 연감자료에서, 연료 황 함량자료는 중국의 연구자로부터, 그리고 배출계수는 일본과 미국의 배출계수를 참고로 하여 계산한 것으로 각종 쪼 등의 생물체 소각에서 배출되는 아황산가스도 포함한 것이다. 따라서 중국의 배출량 자료는 그 산출방법, 시기 등에 따른 차이를 감안하여야 할 것으로 보인다. 그러나 Table 5에서 보는 바와 같이 동북아시아 대기오염물질 배출량의 대부분이 중국에서 배출되고 있고, 산출자료에 따라 다르기는 하지만, 아황산가스의 경우 80% 이상을 중국이 배출하고 있는 것으로 나타나고 있다. 반면에 몽골리아는 다른 나라에 비해 배출량이 매우 낮고, 러시아의 동북아시아지역의 배출량도 그다지 많지 않다. 이는 이 지역에서의 대기오염물질의 장거리이동을 저감하기 위해서는 중국에서의 배출을 저감하는 것이 가장 중요하다는 것을 의미한다.

Table 5. Total emission amounts(ton/ Year) of air pollutants in northeast Asian countries.

국가	SO ₂	NO ₂
중국	18,908,273 ¹⁾	9,700,000 ²⁾
	31,200,000 ³⁾	
	20,090,000 ⁴⁾	
한국 (1996) ⁵⁾	1,500,260	1,257,993
북한	406,600 ⁶⁾	429,200
	332,000 ⁷⁾	470,000
일본	986,000 ⁷⁾	1,935,000 ⁷⁾
	876,000 ⁸⁾	
러시아 (1990) ⁹⁾	399,840	420,144
몽골리아 (1987) ⁷⁾	100,600	72,000

¹⁾1995년 공업기업 배출량임 (중국환경연감, 1996), ²⁾1994년 자료임 (박순웅 등, 1997a), ³⁾1995년 자료임 (박순웅 등 1997b), ⁴⁾ 1998년 자료임 (환경부, 1999), ⁵⁾환경부 (1998), ⁶⁾1994년 자료임, 정회성 등 (1996)의 자료를 수정한 값임, ⁷⁾1987년 자료임 (Akimoto and Narita, 1994), ⁸⁾1989년 자료임 (통계청, 1998), ⁹⁾Ryaboshapko et al.(1996), 동북아시아지역만 고려한 값임.

4) 동북아시아 지역 대기오염물질 이동 및 침적량

한반도로 장거리 이동하여 침적되는 대기오염물질의 양에 대한 연구는 환경부의 선도기술개발사업의 하나인 「산성비 감시 및 예측기술 개발」 과제(박순웅 등, 1999)에서 이미 이루어졌고, 그 결과를 Table 6에 수록하였다. 이 연구에서는 CADM을 이용하여 황화합물의 국가별 침적량에 대한 각 국가의 상대적인 기여율을 건성과 습성으로 분류하여 계산하였다. 건성 침적의 경우 1996년의 15개 사례의 평균으로는 한국의 아황산가스나 황산염 모두 한국에서 배출되는 비율이 77 ~ 82%로 대부분이며, 중국과 북한에서의 기여율은 14 ~ 17%, 일본에서의 기여율은 1 ~ 8%인 것으로 보고되었다. 그러나 습성 침적의 경우에는 한국에서 60%, 중국과 북한에서 37%, 일본에서 3%로 훨씬 더 높게 측정되었다. 특히 표에서 보듯이 중국 남부에서 이동, 침적한 양이 중국 다른 지역에서의 기여율보다 훨씬 크게 나타나는 특징을 보였고, 북한에서의 기여율은 중국에 비해 아주 작을 것으로 판단된다.

Table 6. Contribution ratio(%) by a few northeast Asian countries for the sulfur compound deposition into Korea peninsular(using CADM model)¹⁾.

국가별	건성 침적		습성 침적
	아황산가스	황산염	황화합물
한국	82.1	77.0	59.4
중국 남부	5.4	6.8	34.1
중국 북부	5.0	3.2	1.5
북한과 동북 중국	6.8	4.6	1.4
일본	0.7	8.4	3.6

¹⁾박순웅 등 (1999), 1996년 기준 15개 사례 평균임

또한 Arndt와 Carmichael(1995)은 “RAINS-Asia” 프로젝트의 일부로 ATMOS라는 장거리이동 모델을 이용하여 아시아지역에서의 황화합물의 계절별 이동, 침적량을 산출하였다. 이 보고서에서 1990년을 기준으로 우리 나라에 침적되는 황화합물의 국가별 기여율을 산출한 결과를 보면 중국에서 우리 나라로 이동, 침적하는 양은 전체의 13% 정도이고, 일본에서 화산의 영향으로 발생한 황화합물의 영향이 2% 정도로 국내에서 발표된 자료에서 보다는 낮게 나타나 있다. 한편 이 연구에서 Arndt 등(1998)이 보고한 바에 의하면 일본에 침적되는 황화합물은 반 이상이 일본에서 배출된 것이며, 중국과 한국의 영향이 각각 7~30%, 9~21% 정도인 것으로 조사되었다. 특히 주풍이 서풍인 겨울과 봄에는 중국과 한국의 영향이 아주 크고, 상대적으로 여름과 가을에는 덜 영향을 받고 있는 것으로 보고되고 있다. 또 일본전력중앙연구소에서 Ichikawa 등(1998)이 Lagrangian 모델을 이용하여 추정된 결과에서도 일본에 침적되는 황화합물의 국가별 기여도가 중국 25%, 한국 16% 정도인 것으로 나타나고 있다. 그러나 이러한 모든 결과들은 배출량 산정의 신뢰도에 아직 문제가 있고, 이동, 변환, 침적 등의 여러 과정에 대한 모사 모델의 정밀도가 그다지 높지 않기 때문에 보다 정확한 결과를 도출해 내기 위해서는 앞으로 지속적인 데이터의 축적이 이루어져야 할 것으로 보인다.

2) 수용성 성분 분석 결과

1998년 1월부터 2000년 12월까지 고산 측정소에서 채취한 총 363개의 시료에 대해 수용성 성분들을 분석하고 그 결과를 Table 7과 Figure 1에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 3년간 측정된 에어로졸 수용성 성분들의 평균 농도는 양이온이 $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순을 보였고, 음이온은 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 순이었으며, 전체적으로는 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 순의 농도를 나타내었다. 이들 성분 중 가장 높은 농도를 나타낸 SO_4^{2-} 의 경우 1998년 $6.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1999년 $6.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2000년 $7.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 연도별로는 2000년에 가장 높은 농도를 보였다. SO_4^{2-} 는 주로 대기 중으로 배출된 1차 오염물질(SO_2)이 대기 중에서 화학적인 변환을 거쳐 생성된 2차 오염물질로 알려지고 있다. 제주지역의 SO_2 배출은 난방이 22.9%, 산업활동 13.2%, 수송 8.0%, 화력발전이 55.9%로 기여하고 있는 것으로 조사되고 있다. 그리고 부분적으로 해양의 영향을 많이 받고 있고, 에어로졸 분석결과를 기초로 대략 3~10% 정도가 이러한 해양에서 발생하는 생물학적 기원이라는 보고도 있다(Arimoto *et al.*, 1996). 해양기원의 SO_2 는 해수면에서 발생된 DMS(dimethyl sulfide)가 대기 중에서 산화반응에 의해 생성된다. 그러나 본 연구에서는 DMS의 농도를 측정하지 않았기 때문에 순수하게 해양의 생물학적인 기원에 의한 SO_4^{2-} 배출은 추정이 어려웠고, 단지 해염입자의 유입에 기인한 SO_4^{2-} 의 양만을 고려하였다. 본 연구가 수행된 고산 측정소의 경우 해안가에 위치하고 있어서 해염의 유입이 비교적 큰 편이다. 이는 Na^+ 과 Cl^- 의 농도가 타 지역에 비해 훨씬 높은 것으로도 쉽게 확인할 수 있다. 해염입자의 유입에 의한 SO_4^{2-} 의 농도는 이미 해수의 조성이 잘 알려져 있기 때문에 해수의 주성분인 Na^+ 또는 Cl^- 의 농도를 기준으로 유추할 수 있다. Table 7에서 nss- SO_4^{2-} 는 비해염(non-sea salt) SO_4^{2-} 의 농도이다. 즉, SO_4^{2-} 의 총 농도에서 해염의 유입에 기인한 SO_4^{2-} 의 농도를 뺀 값으로 $[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.251$ 의 식에 의해 계산된 농도이다. 이러한 nss- SO_4^{2-} 농도는 대체적으로 해양 영향을 배제한 인위적 요인의 SO_4^{2-} 농도로 볼 수 있으며, 1998년, 1999년, 2000년의 nss- SO_4^{2-} 평균농도는 각각 $6.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $5.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $6.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 이 농도 역시 3년의 측정기간 중에 2000년이 가장 높고, 다음으로 1998년, 1999년 순으로 나타났다.

NO_3^- 는 SO_4^{2-} 와 마찬가지로 대부분 인위적 요인의 발생기원을 나타내고, 1차 오염물질인 NO_x 가 산화과정을 거쳐 생성되는 2차 오염물질이다. NO_3^- 의 경우 토양중의 NH_4^+ 이 질화 세균에 의해서 NO_3^- 으로 전환되어 토양 입자가 대기 중으로 유입되면서 에어로졸에 유

입될 수도 있다. 또 낙피나 산불 (biomass burning) 등에 의해 자연발생적으로 대기 중에 유입되기도 한다. 그러나 NO_3^- 의 발생은 대부분 화석연료의 사용과 관련이 크고, 난방, 자동차, 산업활동 등의 영향으로 발생하는 대표적인 인위적 오염물질이다(박경윤외, 1994). 본 연구 기간에 측정된 NO_3^- 의 농도는 1998년 $1.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1999년 $1.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2000년 $2.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2000년에 가장 높고, 다음으로 1999년, 1998년 순으로 SO_4^{2-} 와 달리 오히려 1998년에 비해 1999년에 조금 높은 경향을 보였다. 제주지역의 경우 도시지역에 비해 산업 시설이 거의 없고, 인구밀도도 훨씬 낮은 점을 감안하면 다른 요인보다는 자동차의 영향이 상대적으로 크게 작용할 가능성이 있다. 그러나 고산 측정소 현장이 자동차의 통행이 비교적 많은 국도와 약 2km정도 떨어져 있고, 측정소로부터 가장 가까운 마을이 약 1km정도 떨어져 있어서 이동오염원과 면오염원의 영향을 크지 않는 곳에 위치하고 있다. 따라서 이러한 인위적 오염 성분의 유입이 국지적인 것인지 아니면 외부에서 이동된 것인지 그 유입 경로를 다각도로 조사해 볼 필요가 있다.

SO_4^{2-} 와 NO_3^- 다음으로 높은 농도를 보인 성분은 Na^+ 와 Cl^- 로 Na^+ 평균 농도는 $1.82 \sim 1.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Cl^- 의 평균 농도는 $1.59 \sim 1.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 보였고 내륙지방에 비해 상대적으로 높은 경향을 나타내고 있다. 이러한 원인은 앞에서 언급한 바와 같이 고산 측정소의 위치가 해안가에 인접해 있기 때문에 해염 성분이 크게 영향을 미친 것으로 보인다 (Gordan, 1997). 다음으로는 NH_4^+ 가 높은 농도를 보였고, 연평균농도는 1998년 $1.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1999년 $1.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2000년 $1.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 측정되었다. 이는 SO_4^{2-} 의 농도변화와 유사한 경향으로 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 두 성분은 상호 상관성이 큰 것으로 확인되었다. 또 다른 특징은 일반적으로 내륙지방에서는 NH_4^+ 가 Na^+ 보다 훨씬 높은 농도를 나타내나 본 연구에서는 오히려 Na^+ 가 더 큰 농도를 보이고 있는데, 이는 고산지역이 국내에서 가장 청정한 곳 중에 하나이고, 아직 인위적 오염원의 영향이 그리 크지 않기 때문이다.

또한 Ca^{2+} 성분은 1998년 $0.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1999년 $0.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2000년 $0.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 1998년, 2000년, 1999년 순으로 높은 농도를 나타내었다. Ca^{2+} 의 경우 대표적인 토양의 지표성분으로 주로 토양입자의 유입에 의해 대기 에어로졸에 존재하기 때문에 황사의 영향을 가장 크게 받는 성분이다. 연구 기간 동안의 황사 발생 빈도를 보면 1998년과 2000년이 1999년에 비해 훨씬 많고, 영향이 크게 작용한 것으로 보인다. 그러나 이에 대한 정확한 원인은 다른 토양의 지표성분 즉 Al, Fe 등의 금속성분 분석 결과와 연계시켜 검토하면 더 명확하게 규명이 가능할 것으로 보인다.

Table 7. Annual mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components during the period of 1998 to 2000.

Component	1998				1999				2000			
	Mean	Max	Min	S.D.	Mean	Max	Min	S.D.	Mean	Max	Min	S.D.
NH_4^+	1.49	7.28	0.04	1.36	1.22	3.82	0.13	0.86	1.66	5.67	0.29	1.09
Na^+	1.82	8.85	0.08	1.32	1.82	10.39	0.13	1.39	1.85	5.07	0.15	1.19
K^+	0.44	2.73	0.01	0.39	0.37	1.73	0.01	0.33	0.37	2.45	0.06	0.32
Ca^{2+}	0.60	7.05	0.00	1.03	0.45	5.13	0.01	0.58	0.51	3.10	0.04	0.54
Mg^{2+}	0.25	1.02	0.01	0.16	0.27	1.35	0.02	0.2	0.26	0.69	0.04	0.16
SO_4^{2-}	6.95	23.72	0.26	5.09	6.28	16.61	0.70	3.84	7.10	19.53	1.94	3.51
NO_3^-	1.84	8.91	0.00	1.73	1.93	6.89	0.20	1.36	2.06	10.28	0.36	1.70
Cl^-	1.59	8.85	0.09	1.72	1.80	17.17	0.06	2.60	1.64	6.89	0.08	1.76
nss- SO_4^{2-}	6.50	23.40	0.21	5.07	5.83	16.05	0.52	3.84	6.63	18.85	1.10	3.51

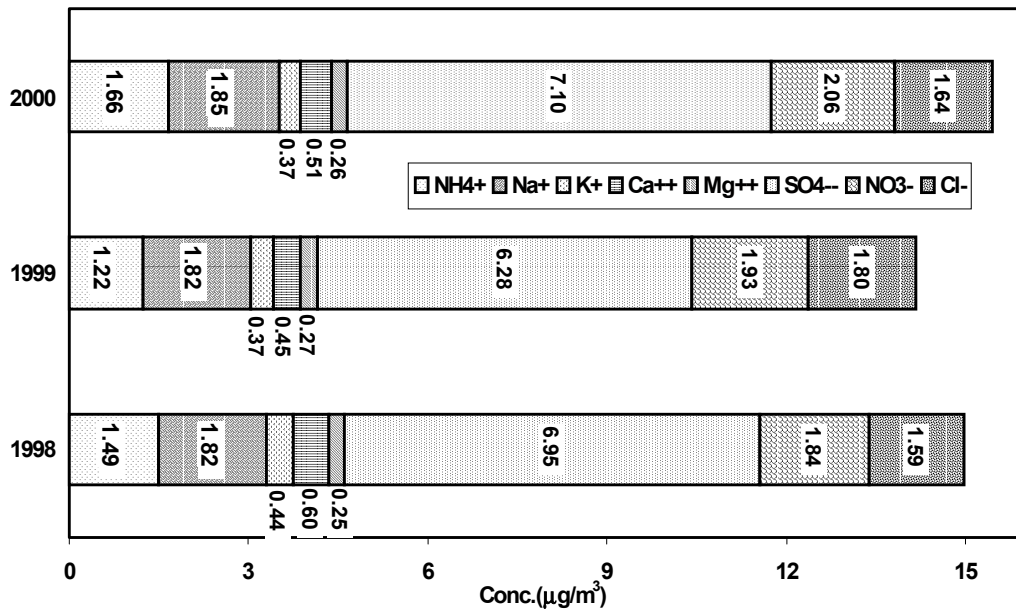


Figure 1. Comparison of annual mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components during the period of 1998 to 2000.

3) 금속성분 분석 결과

대기 중의 에어로졸 입자들은 성분, 조성이나 입자 크기에 따라 인간의 건강이나 식물의 생육에도 크게 영향을 미치고, 다양한 종류의 대기오염물질을 흡착한 상태로 부유된다. 또 에어로졸은 발생기원에 따라 입자의 크기, 밀도, 흡습성 등이 물리적 특성이 다르고, 중금속, 수용성 성분의 함량 등 화학적 조성이 다른 특성을 보인다. 일반적으로 입자상 대기오염물질 중의 중금속 성분들은 이온성분, 탄소 성분과 함께 주요한 구성성분이다. 특히, 주로 인위적 오염물질에서 배출되는 미세입자 중 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. 대기 에어로졸은 토양의 먼지 및 해염 등에 의해 발생하는 자연적인 것과 연료의 연소, 자동차 배출가스 등에 의해 방출되는 인위적, 그리고 대기 중의 광화학 반응에 의해 생성되는 2차 생성입자 등으로 구성된다. 일반적으로 각 성분별 발생기원을 보면 Al, Ca, Fe, Zn, Mn, Mg 등은 토양 혹은 먼지의 비산에 의해, Ni, V 등은 연료의 연소 과정에서, Pb는 자

동차의 배출가스에서, Cu, Cd, Zn, Cr, Pb 등은 소각 과정에서, Na, K, Mg 등은 해염에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다(Huang *et al.*, 1994).

본 연구에서는 에어로졸에 포함된 여러 금속성분들의 함량을 비교하기 위해 19종의 금속 성분들과 황 성분들을 분석하였고, 그 결과를 Table 8과 Figure 2 ~ Figure 4에 나타내었다. 우선 이들 각 성분들의 3년간 평균농도를 비교해 본 결과 $S > Na > Al > Ca > Fe > K > Mg > Zn > Ti > Pb > Mn > V > Ba > Sr > Cu > Ni > Cr > Mo > Co > Cd$ 의 순으로 주로 인위적 발생기원을 나타내는 S의 농도가 가장 높고, 다음으로 Na, Al, Ca, Fe, K, Mg 등의 해염 및 토양 성분들이 대체적으로 높은 농도를 보였다. 연도별로 각 성분들의 농도를 비교해 본 결과 1998년에는 $S > Na > Al > Ca > Fe > K > Mg > Zn > Ti > Pb > Mn > V > Ba > Sr > Cu > Ni > Cr > Mo > Co > Cd$, 1999년에는 $S > Na > Ca > Al > Fe > Mg > K > Pb > Zn > Ti > Mn > V > Ba > Cu > Sr > Cr > Ni > Mo > Co > Cd$, 2000년에는 $S > Na > Ca > Al > Fe > Mg > K > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ba > Ni > Sr > Cu > Cr > Cd > Mo > Co$ 의 순으로 높은 농도를 보였다. 이 중 비교적 함량이 큰 S와 Al, Ca, Fe, Na, Mg의 농도를 비교해 보면 S는 1998년, 1999년, 2000년에 각각 연평균 $1.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2000년에 가장 높은 농도를 보였다. 또 토양의 지표성분 중 Al은 1998년, 1999년, 2000년에 각각 $1.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Ca은 각각 $0.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Fe은 각각 $0.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, K은 각각 $0.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 대체적으로 이들 성분들은 1998년에 가장 높고, 다음으로 2000년, 1999년의 순이었다. 또한 해염의 주요 성분인 Na과 Mg의 농도는 1998년, 1999년, 2000년에 Na가 각각 $1.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Mg는 각각 $0.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 1998년과 2000년이 높고 상대적으로 1999년에 조금 낮게 나타났다. 이들 두 성분은 토양 성분들의 농도 경향과는 다른 양상을 보였고, 토양 성분들에 비해 연도별 농도 차이도 그리 크지 않은 것으로 조사되었다.

Table 8. Annual mean concentrations of sulfur and metal components during the period of 1998 to 2000.

Component	1998				1999				2000				
	Mean	Max	Min	S.D.	Mean	Max	Min	S.D.	Mean	Max	Min	S.D.	
	Al	1.12	13.24	0.00	2.57	0.42	1.96	0.02	0.34	0.55	5.92	0.03	0.86
	Fe	0.79	7.13	0.00	1.46	0.39	3.11	0.00	0.44	0.50	4.04	0.03	0.62
	Ca	0.94	10.91	0.03	2.23	0.54	4.04	0.00	0.57	0.59	3.93	0.06	0.64
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Na	1.35	5.15	0.00	0.97	1.31	3.82	0.00	0.91	1.48	8.38	0.13	1.12
	K	0.62	4.78	0.00	0.97	0.28	1.54	0.00	0.28	0.39	1.91	0.01	0.36
	Mg	0.49	4.06	0.00	0.84	0.33	1.55	0.02	0.26	0.48	2.07	0.03	0.37
	S	1.96	6.49	0.10	1.62	1.76	4.68	0.17	1.19	2.24	9.74	0.23	1.69
	Ba	7.5	57.1	0.0	11.6	4.6	32.1	0.0	4.5	5.9	51.8	0.5	7.5
	Cd	0.7	1.7	0.0	0.4	0.6	1.9	0.0	0.4	1.3	5.1	0.0	0.8
	Co	0.8	4.4	0.0	1.0	0.7	4.7	0.0	0.6	0.6	3.3	0.0	0.5
	Cr	2.4	25.8	0.0	4.2	2.9	26.1	0.0	3.2	2.9	47.5	0.0	4.9
	Cu	3.5	17.0	0.0	3.3	3.9	23.0	0.0	3.7	4.7	17.0	0.0	3.6
	Mn	24.4	140.0	0.0	32.5	17.2	94.5	0.1	16.1	17.8	153.2	1.7	21.9
ng/m^3	Mo	1.2	3.6	0.0	0.8	1.1	3.6	0.0	0.8	1.0	4.1	0.0	0.7
	Ni	3.4	12.9	0.0	3.0	2.8	7.8	0.0	1.9	4.9	22.8	0.0	4.6
	Pb	37.7	231.1	0.0	52.2	46.9	214.2	0.0	46.1	41.5	316.5	0.0	43.9
	Sr	6.2	37.9	0.0	8.3	3.8	23.1	0.5	3.2	4.9	23.5	0.5	4.1
	Ti	40.0	228.0	0.4	51.4	31.7	141.5	0.3	30.4	30.0	222.4	1.2	38.0
	V	8.9	58.7	0.7	11.5	7.5	30.9	1.9	4.3	7.3	41.9	0.0	6.4
	Zn	46.9	160.3	0.0	40.1	39.5	259.3	0.0	48.3	45.8	288.5	0.0	46.4

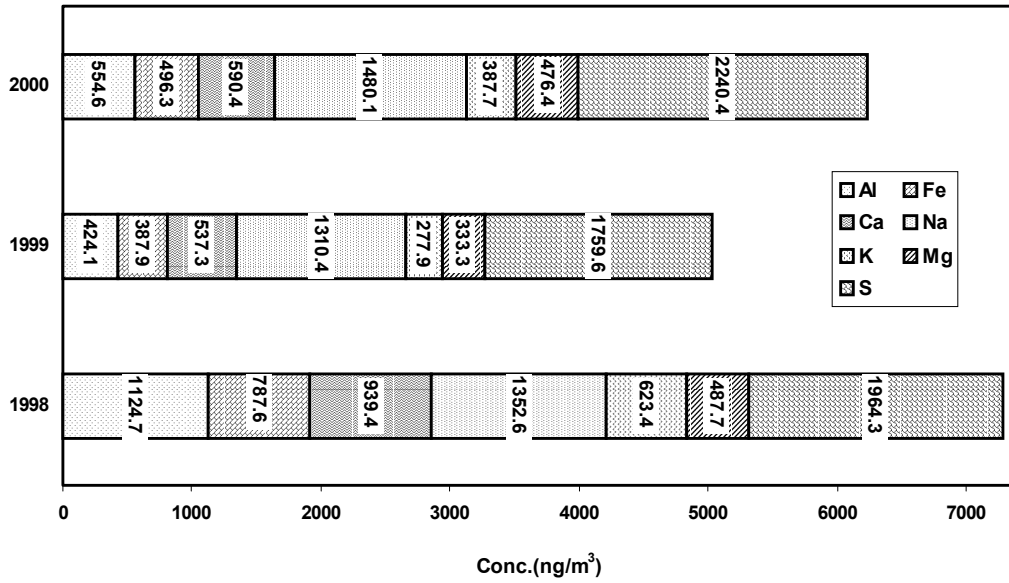


Figure 2. Comparison of annual mean concentrations(ng/m^3) of major metal and Sulfur components during the period of 1998 to 2000.

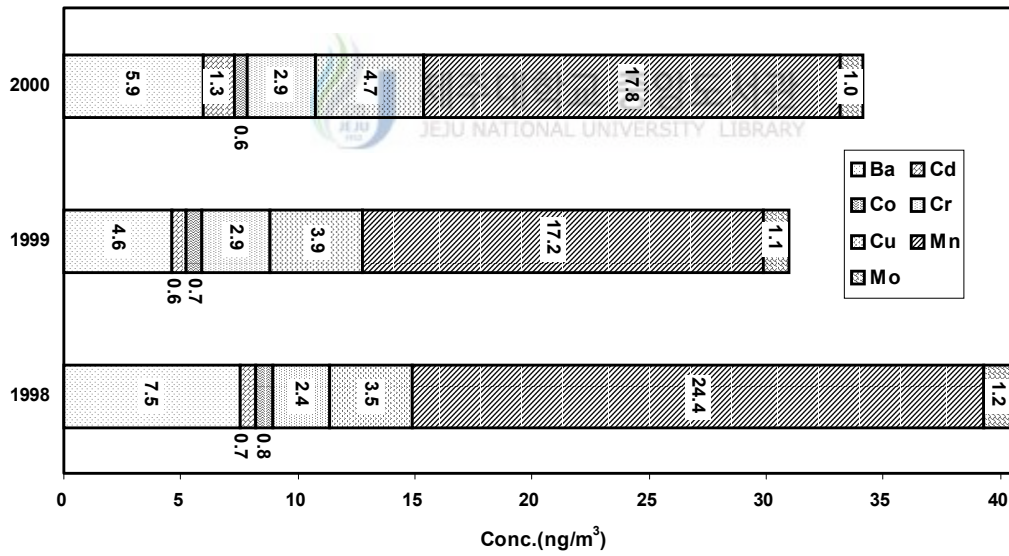


Figure 3. Comparison of annual mean concentrations(ng/m^3) of metal components during the period of 1998 to 2000.

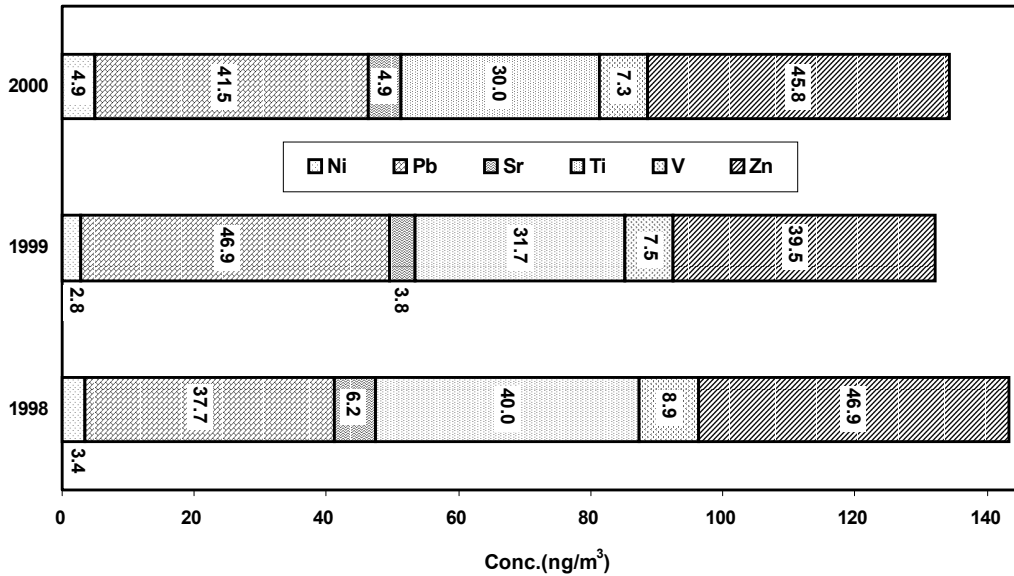


Figure 4. Comparison of annual mean concentrations(ng/m^3) of metal components during the period of 1998 to 2000.

2. 계절별 농도 변화

1) 계절별 농도 변화



1998년 1월부터 2000년 12월까지 총 363개 에어로졸 시료들에 대해 수용성 및 중금속 성분을 분석하고 그 결과를 Table 9 ~ 12에 수록하였다. 수용성 양이온의 조성을 계절별로 비교해 본 결과 대체적으로 양이온 함량은 $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순으로 대체적으로 양이온 중에서는 Na^+ 의 농도가 가장 높고, 다음으로 NH_4^+ 농도가 높게 나타났다. 본 연구에서 에어로졸 시료를 채취한 고산 측정소는 바람이 많은 해안가에 근접해 있다. 따라서 해양의 영향이 비교적 크게 나타나고 있으며, 해염입자의 유입 또한 큰 것으로 나타나고 있다. 이러한 영향으로 타 지역의 에어로졸에 비해 대부분의 시료에서 Na^+ 농도가 높은 경향을 보이고 있다. Na^+ 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 평균농도가 각각 $1.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 바람이 강한 겨울철에 가장 높고, 여름에 가장 낮은 농도를 보이고 있다. NH_4^+ 의 농도는 연구기간 동안 계절별 평균이 $1.25 \sim 1.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} 들에 비해 훨씬 높은 값을 보였다. 일반적으로 NH_4^+ 성분은 동물의 배설물, 비료,

식물의 부식 등에 의해 주로 배출되며 이 중 약 80% 정도가 동물의 배설물에 의해 발생하는 것(Howells, 1995)으로 알려져 있다. 또 NH₃의 발생량을 결정하는 가장 중요한 인자는 생물학적 활성과 온도(Pio, *et al.*, 1996)이다. 봄철에는 비료의 사용량 증가로 NH₃의 농도가 상승(Carmichael *et al.*, 1996)하고 여름에는 동물의 배설물이나 식물의 부패가 높은 기온의 영향으로 활발히 이루어지면서 NH₃의 발생량이 증가하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서도 NH₄⁺ 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 1.64 μg/m³, 1.40 μg/m³, 1.44 μg/m³, 1.25 μg/m³로 봄에 농도가 가장 높고, 겨울에 낮은 경향을 보였다. 그러나 다른 성분들에 비해서는 비교적 계절별로 큰 차이를 보이지 않았다. 또 Ca²⁺의 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 0.80 μg/m³, 0.18 μg/m³, 0.44 μg/m³, 0.56 μg/m³로 다른 성분들에 비해 계절별로 큰 농도차를 보였고, 봄철에 큰 농도 증가를 나타내었다. 제주지역의 계절별 주 풍향을 보면 대체적으로 봄에는 북서 계열의 풍향이 주류를 이루고 있고, 여름에는 남동 계열, 가을에는 북동 계열, 그리고 겨울에는 북풍이 주류를 이루고 있어 일년 중 70%가 대륙의 영향을 받는 것으로 나타나고 있다(Carmichael *et al.*, 1997). 주로 북서 계열이 우세한 봄에 Ca²⁺ 농도가 이처럼 크게 증가하는 것은 이러한 풍향과 상관성이 큰 것으로 보인다. 특히 황사 영향을 크게 받는 봄철에 이와 같이 Ca²⁺ 농도가 증가하는 것은 제주지역의 대기질이 중국의 영향을 많이 받고 있음을 의미하며, 봄철에 중국의 황사가 다량으로 제주지역 대기부유분진에 유입되고 있음을 잘 뒷받침해 주고 있다(Kotamarthi and Carmichael, 1993, Iwasaka *et al.*, 1988).

에어로졸에서 해염입자와 토양입자의 양을 빼 나머지 성분은 주로 인위적 요인에 의해 발생되며, 인위적 요인에 의해 발생하는 대표적인 대기오염 성분으로는 SO₄²⁻, NO₃⁻를 들 수 있다. SO₄²⁻와 NO₃⁻ 발생의 인위적 요인으로는 주로 자동차와 난방 연료의 사용에 기인하고 있다. 반면에 nss-SO₄²⁻는 화산 폭발 등의 자연발생적 요인에 의해, 또 NO₃⁻는 낙뢰, 녹색식물의 연소 등의 자연발생적 요인에 의해서 대기중에 존재하기도 하지만 대체적으로 이들 두 성분은 대부분 인위적 요인에 의해 발생되고 있다. SO₄²⁻와 NO₃⁻는 대부분 기체상 대기오염물질이 입자로 전환되는 과정에서 생성되는 2차 입자이며, 미세 에어로졸 중에 많이 함유되는 것으로 알려져 있다. 도시지역 에어로졸의 경우 미세입자 중 황산염, 질산염 등과 같은 2차 입자의 비율이 전체 입자의 40~50%를 점유하고 있는 것으로 보고되고 있다(Hong Zhang *et al.*, 1999; Harrison *et al.*, 1998). 특히 이들 성분들은 0.1~1.0 μm의 미세 에어로졸에 많이 함유되어 있고 이러한 미세입자들은 시계감소에 직접적인 영향을 줌은 물론 호흡 기관을 통과할 수 있기 때문에 관리가 필요한 것으로 지적되고 있다(Appel *et*

al., 1978). 이러한 성분들은 계절적인 농도 변동 폭이 크며, 봄철의 황사현상, 여름철의 광화학 반응, 겨울철의 고농도 배출 등 기상이나 지역적 특성에 따라 대기중의 전환과정에 영향을 많이 받게 된다. 본 연구에서 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 의 음이온 성분을 분석한 결과 농도는 대체로 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 순으로 나타났다. 이 중 SO_4^{2-} 는 다른 성분들에 비해 가장 높은 농도를 보였으며, 5.75 ~ 7.07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 보였고, 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 7.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 6.14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 6.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 6.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 역시 봄철에 농도가 가장 높게 나타났다. 그리고 NO_3^- 의 농도 범위는 1.33~2.73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 2.73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 1.33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 1.60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 1.87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 가장 높게 나타났다. 이러한 봄철의 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도 증가 역시 Ca^{2+} 와 마찬가지로 황사에 의한 영향으로 황사현상이 나타났을 때 이들 성분들이 동시에 증가하는 것으로 판단된다. 또 Cl^- 의 평균 농도는 0.82 ~ 2.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 보였으며, 겨울에 2.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높고, Na^+ 의 농도 변화와 아주 유사한 경향을 보였다.

또한 에어로졸의 구성 성분 중에서 19종의 주요 금속 성분들과 황 성분에 대한 계절별 평균 농도를 Figure 5 ~ Figure 8에 비교하였다. 이들의 조성을 계절별로 비교해 본 결과 농도는 봄에 $\text{S} > \text{Na} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Mo} > \text{Cd} > \text{Co}$, 여름에 $\text{S} > \text{Na} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Ba}, \text{Sr} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Mo} > \text{Co}$, 가을에 $\text{S} > \text{Na} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Cu} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Mo} > \text{Co}$, 그리고 겨울에 $\text{S} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Al} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Mo} > \text{Co}$ 의 순으로, 특히 S와 Na, Al, Ca, Fe, K, Mg 성분이 가장 높은 농도를 나타내었다. 이들 20종의 성분들 중에서는 황 성분이 전 계절에 걸쳐 1561.0 ~ 2209.2 ng/m^3 범위로 가장 높은 농도를 보였다. 이를 계절별로 보면 봄, 여름, 가을, 겨울의 평균농도가 각각 2209.2 ng/m^3 , 2039.9 ng/m^3 , 1561.0 ng/m^3 , 2000.1 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 조금 다른 결과를 나타내었다. 이러한 이유에 대해서는 시료 채취시의 국지적인 영향, 대기의 이동, 기상 조건 등 여러 인자들을 종합적으로 검토해야 좀 더 확실한 원인을 규명할 수 있을 것으로 보인다. 또 금속 성분의 농도는 Na가 봄, 여름, 가을, 겨울에 평균농도가 각각 1453.6 ng/m^3 , 940.9 ng/m^3 , 1232.9 ng/m^3 , 1679.8 ng/m^3 로 겨울에 가장 높고, 여름에 가장 낮은 값을 보였다. 이는 해염 성분인 Na^+ 와 Cl^- 의 농도 변화와 아주 유사한 결

과로 금속 성분의 Na 역시 주로 해염으로부터 유래되고 있음을 의미한다. 반면에 토양의 지표 성분인 Al은 봄, 여름, 가을, 겨울에 평균농도가 각각 944.4 ng/m³, 302.7 ng/m³, 381.8 ng/m³, 333.7 ng/m³로 봄철에 가장 높고, 여름철에 가장 낮은 값을 보였으며, 여름에 비해 봄에 3.1배 정도 더 큰 농도를 나타내었다. 다른 Ca, Fe, K 등의 토양 기원의 성분들 역시 이와 동일한 계절별 농도 변화를 보였고, 특히 Ca의 경우 봄, 여름, 가을, 겨울의 평균농도가 각각 924.0 ng/m³, 193.2 ng/m³, 358.2 ng/m³, 570.0 ng/m³로 여름에 비해 봄의 농도가 4.8배 더 높은 것으로 나타나 계절별 편차가 가장 큰 것으로 조사되었다. 이들 성분들보다는 비교적 농도가 낮은 금속들 중 토양 기원의 Ti은 봄, 여름, 가을, 겨울의 평균농도가 각각 44.8 ng/m³, 11.1 ng/m³, 20.2 ng/m³, 27.1 ng/m³로 역시 봄철에 가장 높고 여름철에 가장 낮은 동일한 경향을 나타내었다. 반면에 인위적 기원의 성분들의 농도를 계절별로 비교해 보면 Pb는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 48.6 ng/m³, 16.8 ng/m³, 36.1 ng/m³, 50.6 ng/m³로 겨울과 봄철에 가장 높고 여름철에 가장 낮은 경향을 보였다. Zn 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 51.3 ng/m³, 21.9 ng/m³, 36.3 ng/m³, 47.7 ng/m³로 봄철에 가장 높고 여름철에 가장 낮은 경향을 나타내었다. 또 V은 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 10.0 ng/m³, 6.0 ng/m³, 5.4 ng/m³, 5.4 ng/m³로 봄철이 높고 오히려 가을과 겨울이 약간 낮은 결과를 나타내었다. 이처럼 인위적 기원의 성분들은 토양 기원의 성분들과는 약간씩 다른 계절별 경향을 보였다. 그러나 대체적으로 봄철에 가장 높은 농도를 나타내고 있고, 이들 성분들 역시 서풍을 타고 황사와 함께 중국에서 상당량 이동되고 있는 것으로 추정된다.

대기 에어로졸은 주로 토양, 해염, 검댕, 비산재 등이 주성분이며, 이외에 각종 성분들이 흡착 또는 반응된 상태로 대기 중에 부유되어 있다. 본 연구에서 에어로졸을 채취한 고산 지역의 경우 국내에서 가장 청정한 지역으로 꼽히고 있다. 따라서 고산 지역 에어로졸의 경우 타 지역 에어로졸에 비해 비교적 인위적 오염 성분보다는 토양이나 해염과 같은 자연 발생 기원의 성분들이 주류를 이루고 있다. 특히 앞에서 검토한 바와 같이 황사의 영향을 크게 받기 때문에 토양의 유입이 많고, 에어로졸을 구성하는 여러 금속 성분들이 토양으로부터 유래된 것인지 아니면 다른 오염원의 영향에 의한 것인지를 확인할 필요가 있다. 이를 확인하기 위하여 각 금속 성분들에 대해 Al 성분을 토양의 지표성분으로 정하여 다음의 식으로부터 토양 농축인자(EF, enrichment factor)를 구하였고, 그 결과를 Table 13에 수록하였다. Table 13에서 본 연구의 결과는 각 성분의 1998년 ~ 2000년 전체 평균농도와 계절별 평균농도로 분리하여 비교하였고, 또 국내 다른 청정지역의 측정 결과와 고산 지역의 측

정 결과를 상호 비교하였다.

$$EF = (C_x / C_{Al})_{aerosol} / (C_x / C_{Al})_{Crust}$$

식에서 $(C_x / C_{Al})_{Crust}$ 는 Taylor와 McLennan(1985)가 분석한 지각 성분의 조성을 기준으로 계산하였다. Table 13에서 보는 바와 같이 각 성분들의 농축인자를 구한 결과 Na와 Mg 성분은 각각 4.3 ~ 14.0, 3.2 ~ 7.3의 비교적 큰 값을 나타내었다. 이처럼 비교적 큰 농축인자 값을 나타내는 것으로 보아 이들 두 성분은 토양으로부터 유입되기보다는 다른 발생기원에 의해 대기 에어로졸에 유입되고 있음을 알 수 있다. 즉, 이들 두 성분은 대표적인 해염의 지표 성분으로 주로 해양의 영향에 의해 유입되고 있는 것으로 보인다. 이는 함께 비교한 만리포 해안의 Na 농축인자가 10.2로 크고, 반대로 내륙에 위치한 속리산의 Na 농축인자가 1.0으로 매우 작은 것을 보면 이러한 영향을 잘 유추할 수 있다. 반면에 토양 성분으로 알려진 Ca, Fe, K, Ti의 농축인자는 대부분 1.0 가까운 값을 보이고 있고, 겨울철에만 상대적으로 큰 값을 보이고 있다. 이는 이들 성분들이 주로 토양으로부터 유래되고 있음을 의미하며, 단지 겨울철에는 상당 부분이 토양 이외의 다른 요인에 의해 유입되고 있음을 보여주는 결과이다. 또한 나머지 성분들 중에서는 Cd를 제외한 Zn, Pb, Mn, Co, Cu, V, Cr 성분들이 대체적으로 큰 값을 보이고 있다. 이는 이들 성분들이 토양보다는 다른 발생기원으로 대기 에어로졸에 유입되고 있음을 의미하며, 이들 성분들의 배출 특성을 감안해 보면 인위적 오염원의 영향으로 에어로졸에 유입될 가능성이 큰 것으로 판단된다.

Table 9. Comparison of seasonal mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components.

Season	Statistics	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	nss- SO_4^{2-}
Spring	Mean	1.64	1.80	0.48	0.80	0.28	7.52	2.73	1.75	7.07
	Median	1.64	1.87	0.45	0.87	0.26	7.50	2.44	1.62	7.13
	Max	1.99	2.04	0.57	0.96	0.32	8.28	3.32	2.02	7.81
	Min	1.28	1.47	0.42	0.57	0.26	6.78	2.43	1.61	6.27
	S.D.	0.35	0.29	0.08	0.20	0.03	0.75	0.51	0.23	0.77
Summer	Mean	1.40	1.47	0.25	0.18	0.19	6.14	1.33	0.82	5.77
	Median	1.23	1.21	0.25	0.17	0.18	5.31	1.31	0.80	4.90
	Max	2.14	2.06	0.29	0.19	0.22	7.93	1.58	1.20	7.63
	Min	0.82	1.13	0.21	0.17	0.16	5.18	1.09	0.47	4.79
	S.D.	0.67	0.52	0.04	0.01	0.03	1.55	0.25	0.37	1.61
Fall	Mean	1.44	1.87	0.41	0.44	0.26	6.36	1.60	1.71	5.75
	Median	1.21	1.78	0.36	0.37	0.25	5.79	1.54	1.75	5.34
	Max	2.00	2.26	0.62	0.62	0.28	8.15	1.78	1.86	7.58
	Min	1.10	1.57	0.25	0.34	0.24	5.15	1.47	1.52	4.76
	S.D.	0.49	0.35	0.19	0.15	0.03	1.58	0.16	0.17	1.49
Winter	Mean	1.24	2.14	0.43	0.56	0.32	6.39	1.87	2.22	5.85
	Median	1.30	2.32	0.38	0.48	0.32	5.81	1.74	2.26	5.34
	Max	1.31	2.39	0.52	0.75	0.38	7.59	2.25	2.78	6.99
	Min	1.13	1.70	0.38	0.46	0.25	5.76	1.63	1.63	5.23
	S.D.	0.10	0.38	0.08	0.16	0.06	1.04	0.33	0.57	0.99

Table 10. Comparison of seasonal mean concentrations(ng/m^3) of metal components.

Season	Statistics	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S
Spring	Mean	944.4	772.8	924.0	1453.6	548.8	507.3	2209.2
	Median	354.5	387.1	375.1	1143.9	319.0	297.0	1746.4
	Max	13235.7	7127.1	10910.4	8379.6	4780.4	4060.0	9740.1
	Min	0.0	0.0	33.7	0.0	0.0	0.0	100.4
	S.D.	1918.8	1151.8	1628.7	1183.7	744.9	650.5	1754.0
Summer	Mean	302.7	166.0	193.2	940.9	179.7	283.7	2039.9
	Median	253.5	157.7	157.4	974.0	141.7	213.8	1695.7
	Max	812.8	547.7	967.5	2276.0	653.6	703.4	9629.8
	Min	47.8	0.0	65.8	140.4	0.2	47.3	338.1
	S.D.	184.9	120.7	169.4	517.2	170.7	184.9	1782.5
Fall	Mean	381.8	304.3	358.2	1232.9	250.4	353.3	1561.0
	Median	339.1	258.4	267.3	1019.6	193.0	272.4	1184.6
	Max	1163.2	1115.8	1188.2	3138.3	890.8	1217.2	4366.6
	Min	26.0	0.0	-4.3	120.4	0.3	57.2	291.3
	S.D.	275.2	230.6	288.1	760.3	202.2	260.0	1061.4
Winter	Mean	333.7	348.6	570.0	1679.8	344.9	401.7	2000.1
	Median	277.4	293.1	468.2	1492.9	265.9	353.4	1921.0
	Max	1068.8	1091.7	1996.6	3624.3	926.8	1440.2	5739.1
	Min	1.9	2.2	1.6	6.6	0.7	1.7	4.7
	S.D.	262.8	261.0	423.9	981.4	244.1	305.6	1135.9

Table 11. Comparison of seasonal mean concentrations(ng/m^3) of metal components.

Season	Statistics	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo
Spring	Mean	8.1	0.9	0.7	3.6	4.2	25.7	1.2
	Median	4.1	0.8	0.5	2.3	3.3	14.8	1.0
	Max	57.1	5.1	4.4	47.5	17.0	153.2	4.1
	Min	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	S.D.	10.5	0.7	0.8	5.8	3.6	30.1	0.8
Summer	Mean	2.2	0.8	0.3	1.4	4.7	6.3	0.6
	Median	1.8	0.7	0.3	1.0	4.2	5.4	0.5
	Max	10.4	3.0	0.6	4.8	15.3	23.4	1.4
	Min	0.5	0.0	0.0	0.2	0.0	1.3	0.0
	S.D.	1.9	0.6	0.2	1.2	3.8	4.8	0.4
Fall	Mean	3.7	0.7	0.7	2.2	4.6	14.5	1.1
	Median	3.2	0.6	0.6	2.0	3.9	11.2	1.0
	Max	11.5	2.2	4.7	8.6	23.0	72.7	2.8
	Min	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0
	S.D.	2.6	0.5	0.6	1.6	4.1	12.5	0.7
Winter	Mean	4.9	1.4	0.5	2.3	2.9	14.8	0.9
	Median	3.8	1.4	0.5	2.3	2.4	14.1	0.8
	Max	14.8	4.5	1.3	4.8	9.0	50.4	2.5
	Min	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	S.D.	3.6	0.8	0.7	1.4	3.5	12.7	0.6

Table 12. Comparison of seasonal mean concentrations(ng/m^3) of metal components.

Season	Statistics	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn
Spring	Mean	4.4	48.6	6.2	44.8	10.0	51.3
	Median	2.9	35.6	4.1	22.8	7.0	38.3
	Max	17.4	316.5	37.9	228.0	58.7	281.9
	Min	0.0	0.0	0.0	0.4	0.7	0.0
	S.D.	4.1	55.2	6.9	49.1	9.7	53.1
Summer	Mean	4.3	16.8	2.2	11.1	6.0	21.9
	Median	2.5	9.2	2.0	8.9	6.0	16.1
	Max	22.8	97.8	6.4	40.8	11.8	84.1
	Min	0.1	0.0	0.7	1.2	2.9	0.0
	S.D.	5.6	21.1	1.2	9.9	2.4	21.0
Fall	Mean	2.8	36.1	3.3	20.2	5.4	36.3
	Median	2.7	29.2	3.0	18.8	4.7	33.7
	Max	7.5	145.0	8.3	53.0	16.9	130.6
	Min	0.0	0.0	0.6	0.3	0.0	0.0
	S.D.	1.8	35.8	1.7	13.9	3.1	28.7
Winter	Mean	3.2	50.6	4.7	27.1	5.4	47.7
	Median	3.1	36.7	4.6	23.1	5.2	33.3
	Max	7.2	159.0	12.8	131.9	13.6	288.5
	Min	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.1
	S.D.	1.9	40.0	2.8	23.2	3.2	46.9

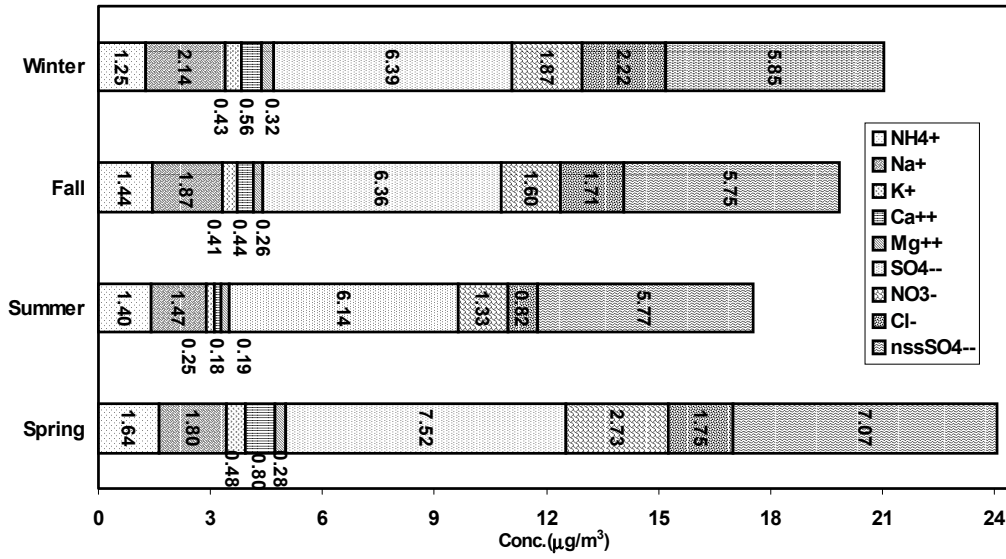


Figure 5. Seasonal comparison of water-soluble component concentrations.

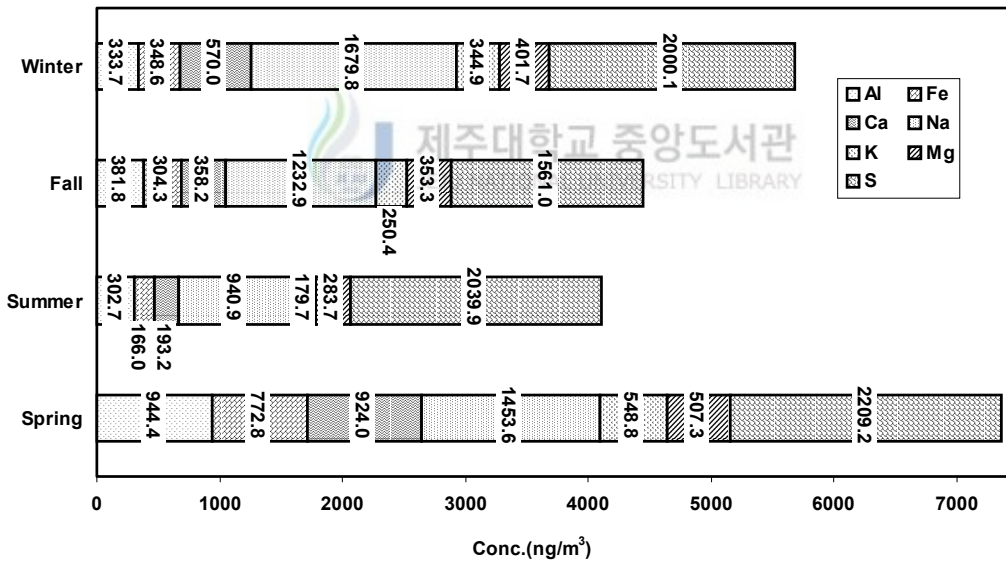


Figure 6. Seasonal comparison of metal component concentrations.

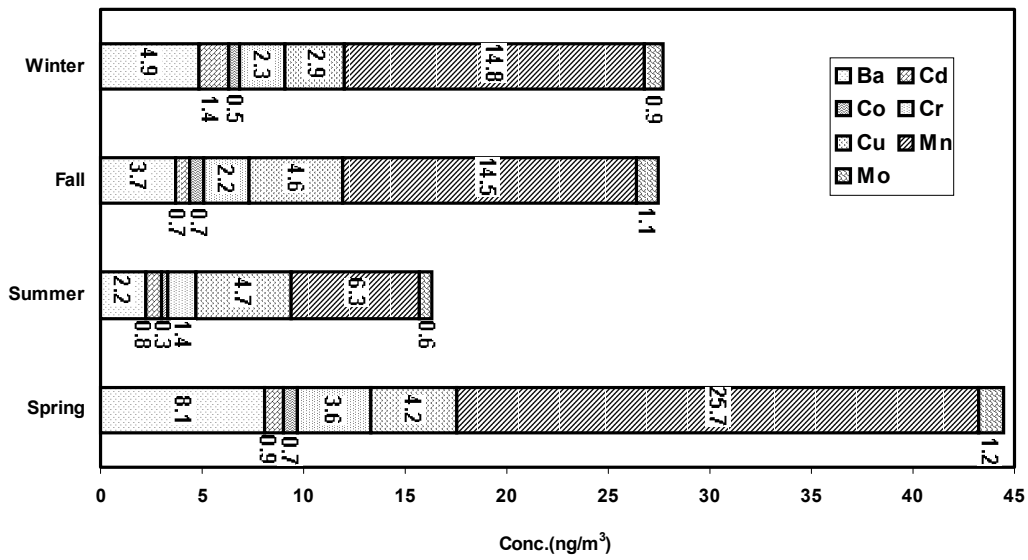


Figure 7. Seasonal comparison of metal component concentrations.

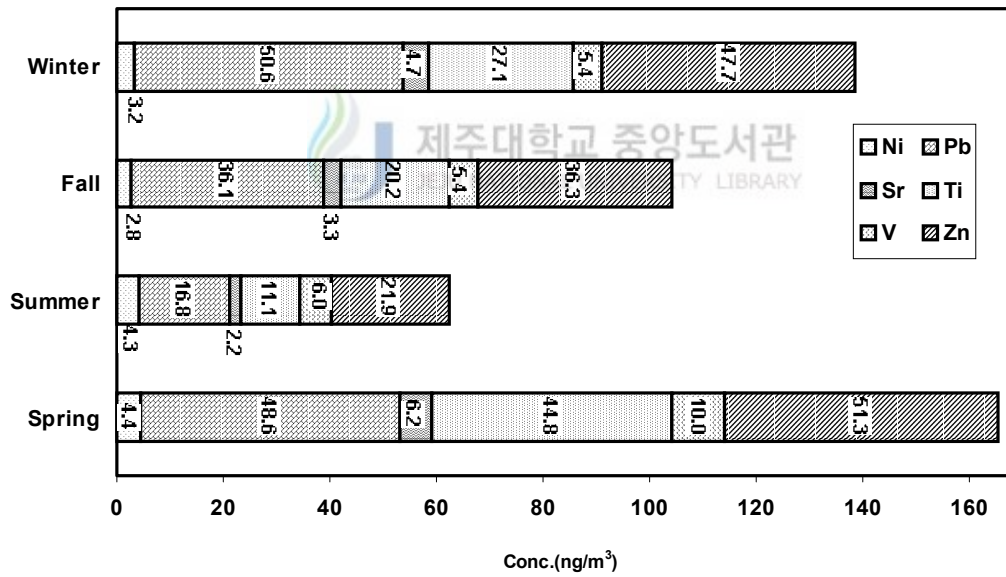


Figure 8. Seasonal comparison of metal component concentrations.

Table 13. Comparison of soil enrichment factors in atmospheric aerosols collected at Kosan site and other remote sites in Korea.

Component	This study					Mt. Soback	Mallipo
	Annual	Spring	Summer	Fall	Winter		
Na	6.1	4.3	8.6	9.0	14.0	1.0	10.2
Mg	4.1	3.2	5.7	5.6	7.3	0.9	1.1
Ca	2.7	2.6	1.7	2.5	4.6	2.9	1.7
Fe	1.9	1.9	1.3	1.8	2.4	0.9	1.2
K	1.8	1.7	1.7	1.9	3.0	-	-
Ti	1.4	1.3	1.0	1.4	2.2	-	-
Zn	9.2	7.2	9.7	12.7	19.1	50.0	64.0
Pb	332.9	257.3	277.9	472.3	758.2	675.0	901.0
Mn	50.4	30.2	23.0	42.2	30.8	1.3	1.4
Ni	30.2	23.5	70.3	36.5	47.6	2.5	2.6
Co	10.0	7.9	10.2	18.0	15.3	1.1	1.0
Cd	1.2	0.8	2.1	1.5	3.6	827.0	714.0
Cu	21.8	15.0	52.1	40.4	28.9	-	-
V	17.3	15.1	28.5	20.2	22.9	-	-
Cr	11.0	9.5	11.3	14.6	17.0	-	-

2) 황사시의 농도 변화

황사 현상은 봄철에 중국의 타클라마칸, 고비, 알라산 사막과 황하강 유역의 황토고원 등에서 발생된 직경 0.002~0.05 mm의 작은 모래먼지가 강한 바람에 실려 100 ~ 200 만톤씩 고공으로 비산되어 편서풍을 타고 이동하는 현상이다. 황사는 중국에서는 「Huangsha」, 일본에서는 「Kosa」, 국제적으로는 「Asian Dust」, 국내에서는 황사(Yellow Sand) 등으로 불리고 있다. 중국대륙의 북부 황토지역은 강수량이 400 mm 이하로 매우 건조한 지역이다. 이 지역에서 봄철 해빙기가 되면 건조해진 토양이 비산이 일어나게 되며, 특히 겨울철 강수량이 적을수록 두드러지게 된다. 이러한 현상은 대개 몽고 동북부에 강한 저기압이 형성되고, 중국 내륙에 고기압이 형성되면서 한랭전선의 영향으로 차가운 공기가 지표의 복사열로 따뜻해진 공기를 상승시키기 때문이다. 이 때 지표층 내에 기온역전층이 형성되어 급속한 대기의 기류이동에 의한 돌풍이 생긴다. 이러한 돌풍에 의해 황토가 5 km 이상 공중으로 올라가 편서풍을 타고 한반도, 일본을 거쳐 멀리 하와이까지 이동한다. 이 때 지표면에서의 풍속은 대략 12 ~ 20 m/s 정도이고, 40 ~ 50 m/s 의 제트기류도 황사를 운반하는데 크게 기여하고 있는 것으로 알려져 있다. 이렇게 발생한 황사현상은 대개 1 ~ 3일 정도 지속된 후 양쯔강 부근에서 생긴 이동성 고기압이나 북태평양에서 확장된 고기압에 밀려 소멸되며, 심한 경우 일주일 이상 지속되기도 한다. 황사 입자는 북태평양의 바다 밑에 대량으로 퇴적되어 대규모 토사 이동 현상을 일으키며, 또한 대기 부유분진의 주요 성분이 된다(김양균, 1989-1990; Yasunobu Iwasaka, 1983; Y. Takayama & T. Takashima, 1986; Veerabhadra R. Kotamarth, 1993; Y. Iwasaka, 1988; Eiji HIRA, 1991; Kikuo Okada, 1987; Masataka Nishikawa, 1991).

황사는 일반적으로 동북아 지역에서 주로 3월 ~ 5월의 봄철에 관측되고 있으며 우리나라에 유입되는 황사는 근원지로부터 2 ~ 3일 전에 발생한 것이다(Chung and Park, 1995; Chun, 1997). 이러한 황사의 영향으로 인해 동아시아 지역에서는 봄철에 에어로졸의 농도가 높아지며, 이 기간에 시정감소 같은 여러 가지 결과가 나타난다. 황사입자는 대기중에서 응결핵과 빙정핵으로 작용하여 구름물리에 영향을 주며, 태양 복사선을 흡수, 산란시켜 일사량을 감소시킴으로써 식물의 광합성을 방해한다(Arao and Ishizaka, 1986). 또 기관지염, 천식, 안질, 알러지 등의 질병을 유발하며, 다양한 염물질이나 중금속 등을 흡착할 수 있고, 대기중에서 아황산 가스를 황산으로 산화시키는 촉매의 역할을 하기도 한다.

황토의 주성분은 장석, 석영 등으로 황토 성분은 SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , Na_2O , CaCO_3

등을 포함하고 있고, 이 중 가장 많이 분포되어 있는 원소는 $Si > Ca > Al > Fe$ 의 순인 것으로 알려져 있다. 일반적으로 비황사시의 부유분진은 연소입자를 다량으로 함유하고 미세입자의 비율이 높으나 황사시에는 토양입자 및 조대입자의 함유율이 높은 것으로 조사되어 있다(김양균, 1989-1990). 서울 지역에서 조사한 바에 따르면 황사입자의 크기는 $2.1 \mu m$ 이상의 조대입자가 50 % 이상을 차지하는 것으로 조사되고 있다.

우리 나라는 지리적으로 아시아 대륙의 풍하 측에 위치해 있어 황사는 물론 각종 대기 오염물질의 영향을 크게 받고 있다. 또 우리 나라에서 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.

본 연구가 수행된 1998년 초부터 2000년 말까지 서울, 군산, 목포, 제주에서 발생한 황사일을 Table 14에 수록하였다. 이 지역에서의 황사 발생은 횟수에 약간씩 차이가 있으나 발생 시기는 동일한 것으로 조사되었다. 또 본 연구에서 1998년부터 2000년까지 모두 363회에 걸쳐 채취한 에어로졸의 수용성 성분과 금속 성분들을 분석하고, 주요 수용성 성분들에 대한 3년간의 일별 농도 변화를 Figure 9 ~ Figure 10에, 그리고 금속 성분들의 일별 농도 변화를 Figure 11 ~ Figure 12에 나타내었다. 우선 주요 수용성 양이온의 농도 변화를 보면 전체적으로 Na^+ 과 NH_4^+ 의 농도가 Ca^{2+} 에 비해 높은 농도를 유지하고 있고, Na^+ 과 NH_4^+ 의 두 성분은 황사일과 비황사일에 큰 농도차를 보이지 않았다. 그러나 황사일에는 Ca^{2+} 의 농도가 크게 증가하는 경향을 보이고 있다. 특히 Figure 9에서 1998년 11월 3일에는 황사철이 아닌 가을철인데도 Ca^{2+} 의 농도가 $4.68 \mu g/m^3$ 까지 크게 증가하는 결과를 나타내었다. 이러한 농도는 연구기간의 전체 평균농도 $0.52 \mu g/m^3$ 에 비해 무려 9배 정도 더 높은 값이다. 이러한 원인을 조사해 본 결과 이 날짜에는 가을철인데도 심한 황사현상이 나타났음을 기상청에서 촬영한 위성사진을 통해 확인할 수 있었다. 또 수용성 음이온의 경우 SO_4^{2-} 성분이 NO_3^- 보다는 전체적으로 훨씬 높은 농도를 나타내고 있고, 일반적으로 황사일에 두 성분이 농도가 동시에 증가하는 경향을 보였다. 그리고 황사일의 SO_4^{2-} 농도 증가에 비해 상대적으로 NO_3^- 의 농도 증가폭이 훨씬 큰 경향을 보였다. 이상과 같은 수용성 성분의 일별 농도 변화를 종합해 보면 대체적으로 Na^+ 과 NH_4^+ 의 농도는 황사의 영향을 크게 받고 있지 않으나 Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- 성분은 황사일에 농도가 증가하는 경향을 보였고, 이들 중에서도 Ca^{2+} 와 NO_3^- 의 농도가 크게 증가하는 것으로 조사되었다. 또한 Figure 11과 Figure 12에서 금속

성분의 일별 농도 변화를 보면 이러한 황사일과 비황사일의 차이가 두드러짐을 알 수 있다. Figure 11에서 보는 바와 같이 토양의 지표 성분인 Al, Fe, Ca, K 성분이 황사일에 크게 증가한 반면 Na 성분은 황사와 무관한 농도 변화를 나타내고 있다. 나머지 Ti, Pb, Zn, Mn, V 성분들 중에는 대체적으로 Ti가 황사일에 농도가 크게 증가하였고, 나머지 성분들은 상대적으로 Ti보다 작은 상관성을 나타내었다. 이러한 농도 증가는 연구기간의 황사일 중에서도 1998년 3월 29 ~ 30일, 4월 17일 ~ 20일, 2000년 3월 24, 27일에 현저한 차이를 보였다.

또한 제주 지역 대기 에어로졸 성분 및 조성이 황사시와 비황사시에 어느 정도 차이를 보이는지를 비교하기 위하여 에어로졸의 각종 성분들의 분석 결과를 황사일과 비황사일로 분류하여 비교하였다. 그리고 그 결과를 Table 15와 Figure 13 ~ Figure 16에 나타내었다. Table 15에서 비교한 바와 같이 NH_4^+ 을 제외한 수용성 성분과 금속 성분 모두가 비황사시에 비해 황사시에 농도가 증가한 것으로 나타났다. 우선 수용성 성분의 분석 결과를 보면 토양의 지표 성분인 Ca^{2+} 의 농도가 서로 가장 큰 차이를 나타내었고, 황사시 $3.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 비황사시 $0.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사시에 약 7.0 배 정도 농도가 증가한 것으로 확인되었다. 또 인위적 기원의 지표 물질인 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도는 황사시에 각각 $9.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $4.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 비황사시에 각각 $6.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 보여 황사시에 SO_4^{2-} 가 1.4 배, NO_3^- 가 2.4 배 정도 증가한 것으로 확인되었다. 반면에 해염 성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 은 각각 1.0배, 1.9배, 1.7배의 농도 증가를 나타내어 상대적으로 황사의 영향이 낮은 것으로 조사되었다.

한편 황과 금속 성분의 분석 결과를 보면 인위적 오염 기원의 S 농도는 황사와 비황사시에 각각 $3.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비황사시에 비해 황사시에 1.7배 정도 더 높은 것으로 조사되었다. S는 토양에는 거의 존재하지 않는 성분으로 주로 황사 입자 표면에 흡착된 황산염의 성분으로 판단된다. 따라서 이러한 농도 증가는 황사가 중국으로부터 장거리 이동되는 과정에서 다량의 황화합물을 흡수 또는 반응한 상태로 제주 지역 대기에 유입되고 있음을 보여주는 결과이다. 또 금속 성분들 중 토양의 주요 성분인 Al, Ca, Fe, K의 농도를 비교해 보면 황사시에 각각 $5.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $4.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $3.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 비황사시에 각각 $0.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 Al은 11.9배, Ca은 9.7배, Fe은 8.4배 K은 5.9 배 정도 크게 증가한 것으로 나타났다. 반면에 대체적으로 해양의 기여가 큰 Na와 Mg 성분은 황사시에 각각 $2.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 비황사시에 각각 $1.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 Na는 1.6배, Mg는 5.3배 정도 증가하여 토양 성분들에 비해 상대적으로 낮은 증가 경향을 나타

내었다. 또한 이들 성분들에 비해 농도가 낮은 금속 성분들 중 토양 기원의 Ti, Ba, Sr은 황사시에 각각 118.7 ng/m³, 28.2 ng/m³, 22.0 ng/m³, 비황사시에 각각 29.4 ng/m³, 4.9 ng/m³, 4.1 ng/m³로 Ti가 4.0배, Ba가 5.8배, Sr이 5.4배의 증가를 보였다. 반면에 인위적 기원의 Pb, Zn, V, Cd, Cr 등은 각각 1.4배, 1.7배, 4.4배, 1.2배, 3.8배의 농도 증가를 보여 토양 성분들에 비해서는 증가율이 낮으나 비황사시에 비해서는 황사시에 농도가 증가하는 것으로 확인되었다.

Table 14. List of Yellow Sand event days in Cheju, Mokpo, Kunsan and Seoul.

City	1998	1999	2000
Cheju	March 29, 30		March 23, 24, 26, 27, 28, 29
	April 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 29	January 25, 26	April 7, 8, 10, 21, 26, 27
Mokpo	March 28, 29		March 23, 24, 26, 27, 28, 29
	April 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21	January 25, 26, 27, 28 February 27	April 7, 8, 10, 23, 26, 27
Kunsan	March 28		March 7, 23, 24, 26, 27, 28, 29
	April 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 27, 29	January 25, 26, 27, 28 February 27	April 7, 8, 10, 12, 23, 26 May 4
Seoul	March 28, 29, 30		March 7, 23, 24, 27, 28
	April 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 28	January 25, 26, 27, 28 February 27 April 5	April 7, 8, 23, 26, 27

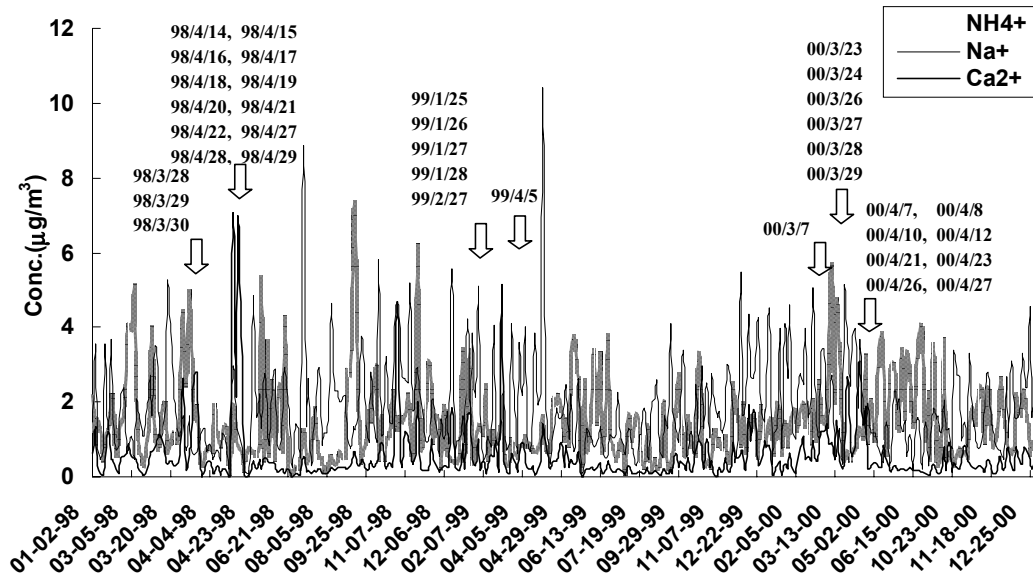


Figure 9.

Figure 9. Daily variations of NH_4^+ , Na^+ and Ca^{2+} concentrations.

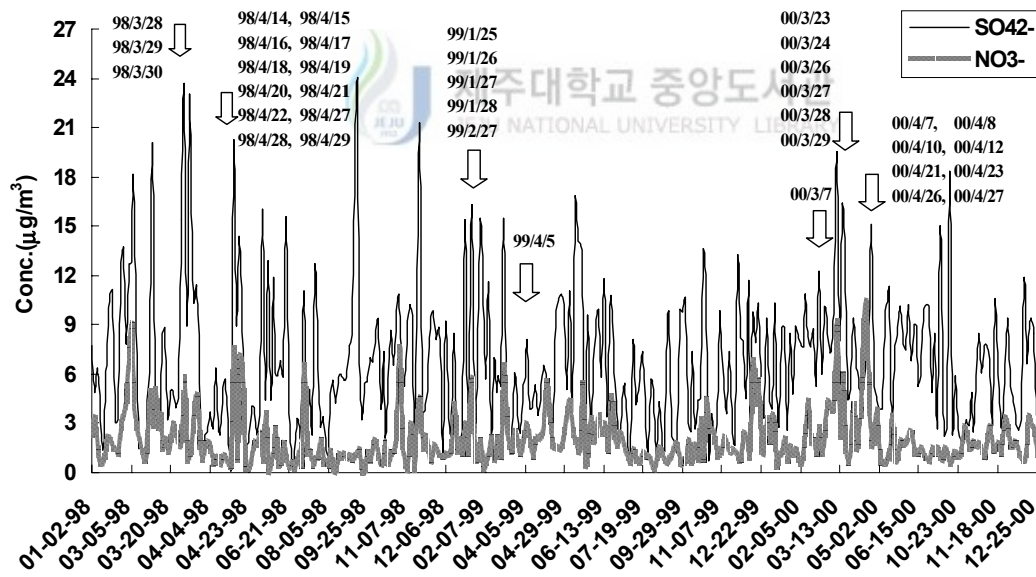


Figure 10. Daily variations of SO_4^{2-} and NO_3^- concentrations.

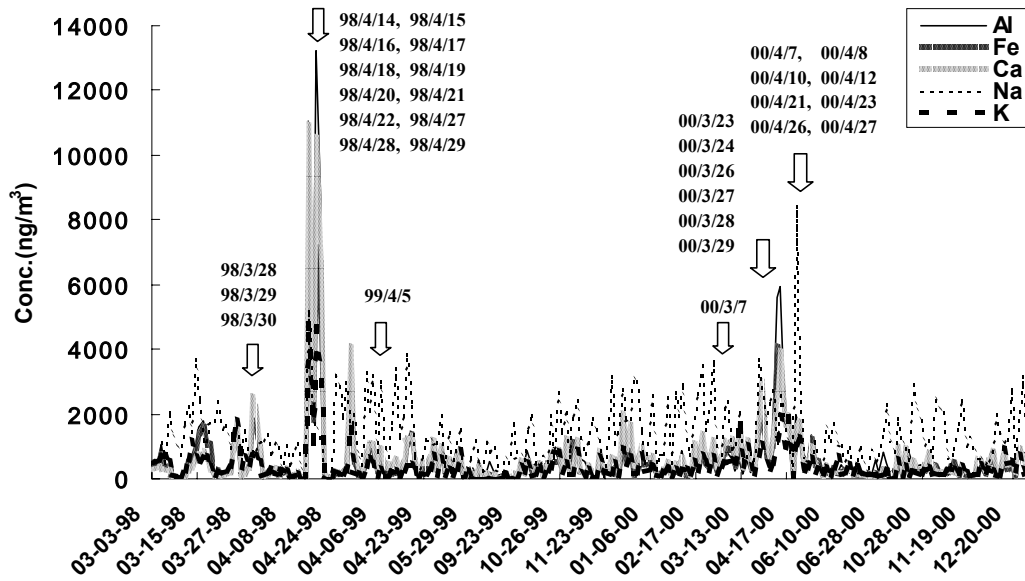


Figure 11. Daily variations of Al, Fe, Ca, Na and K concentrations.

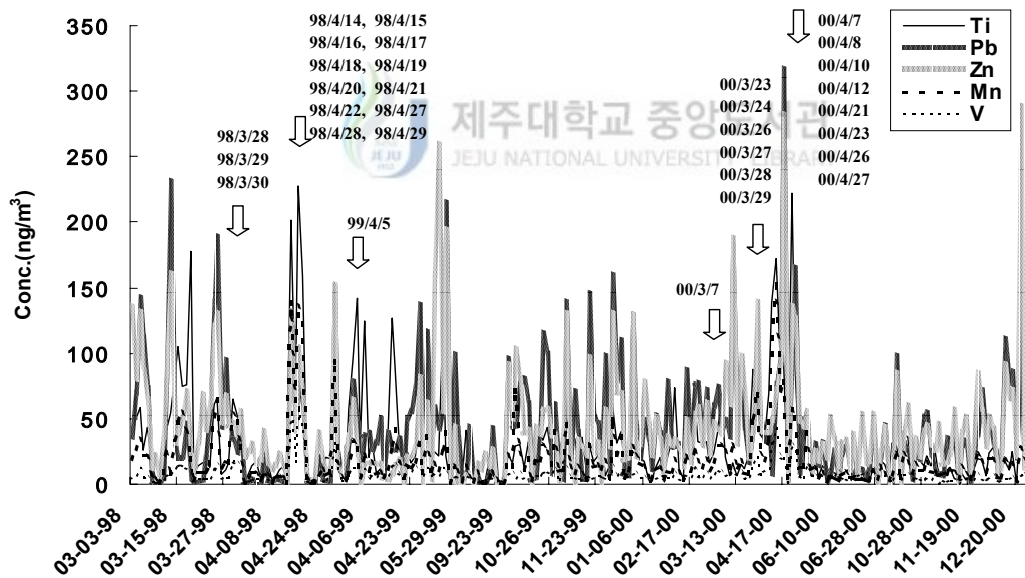


Figure 12. Daily variations of Ti, Pb, Zn, Mn and V concentrations.

Table 15. Comparison of concentrations between Yellow Sand and Non-Yellow Sand event days.

Component	Yellow Sand					Non-Yellow Sand					
	Mean	Median	Max	Min	S.D.	Mean	Median	Max	Min	S.D.	
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	NH_4^+	1.13	1.18	1.88	0.40	0.55	1.46	1.08	7.28	0.04	1.16
	Na^+	1.85	1.50	5.02	0.60	1.54	1.82	1.49	10.39	0.08	1.30
	K^+	0.55	0.50	1.31	0.40	0.29	0.39	0.30	2.73	0.01	0.35
	Ca^{2+}	3.16	2.79	7.05	0.29	2.22	0.45	0.28	5.13	0.00	0.53
	Mg^{2+}	0.44	0.47	0.66	0.36	0.11	0.26	0.21	1.35	0.01	0.17
	SO_4^{2-}	9.46	9.52	20.21	4.82	4.63	6.69	5.74	23.72	0.26	4.26
	NO_3^-	4.50	4.66	8.70	0.77	2.66	1.85	1.45	10.28	0.00	1.50
	Cl^-	3.03	3.01	6.89	0.54	1.99	1.63	0.76	17.17	0.06	2.03
	nss- SO_4^{2-}	9.00	9.29	19.47	4.20	4.71	6.23	5.37	23.40	0.21	4.25
	Al	5.34	2.87	13.24	1.45	4.55	0.45	0.31	5.92	0.00	0.53
	Fe	3.46	2.06	7.13	1.50	2.28	0.41	0.26	3.54	0.00	0.45
	Ca	4.74	2.61	10.91	1.82	3.67	0.49	0.31	4.04	0.00	0.52
	Na	2.12	1.54	5.15	0.83	1.49	1.36	1.13	8.38	0.00	0.99
	K	2.01	1.13	4.78	0.73	1.68	0.34	0.24	1.91	0.00	0.33
	Mg	1.97	1.21	4.06	1.00	1.29	0.37	0.28	2.07	0.00	0.31
S	3.41	3.11	5.67	1.17	1.47	1.96	1.55	9.74	0.10	1.51	
ng/m^3	Ba	28.2	21.2	57.1	10.4	17.6	4.9	3.2	51.8	0.0	5.7
	Cd	1.1	1.4	1.7	0.2	0.6	0.9	0.8	5.1	0.0	0.7
	Cr	9.5	6.6	25.8	3.2	7.3	2.5	2.0	47.5	0.0	3.8
	Cu	6.5	4.9	11.3	3.5	3.1	4.1	3.2	23.0	0.0	3.6
	Mn	88.1	69.0	140.0	49.0	38.8	16.3	11.1	153.2	0.0	17.4
	Mo	1.3	1.4	2.5	0.6	0.6	1.0	0.8	4.1	0.0	0.8
	Ni	10.7	11.0	14.1	6.3	2.9	3.6	2.7	22.8	0.0	3.4
	Pb	58.2	43.4	131.1	8.1	39.4	41.8	30.7	316.5	0.0	46.8
	Sr	22.0	18.8	37.9	10.5	10.1	4.1	3.3	23.5	0.0	3.5
	Ti	118.7	87.8	228.0	51.9	65.6	29.4	19.2	222.4	0.3	33.7
	V	30.2	21.0	58.7	16.0	16.9	6.8	5.7	41.9	0.0	5.0
	Zn	72.0	49.3	139.1	37.1	39.7	42.8	30.7	288.5	0.0	45.6

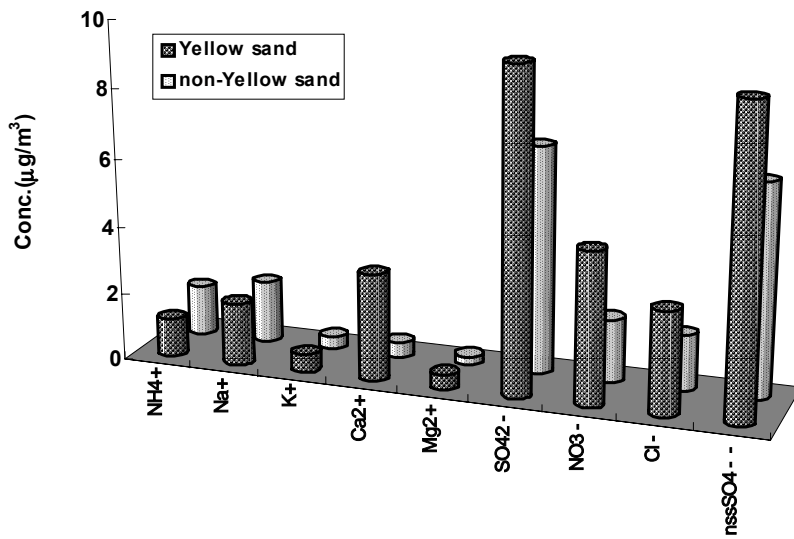


Figure 13. Comparison of water-soluble component concentrations between Yellow Sand and Non-Yellow Sand days.

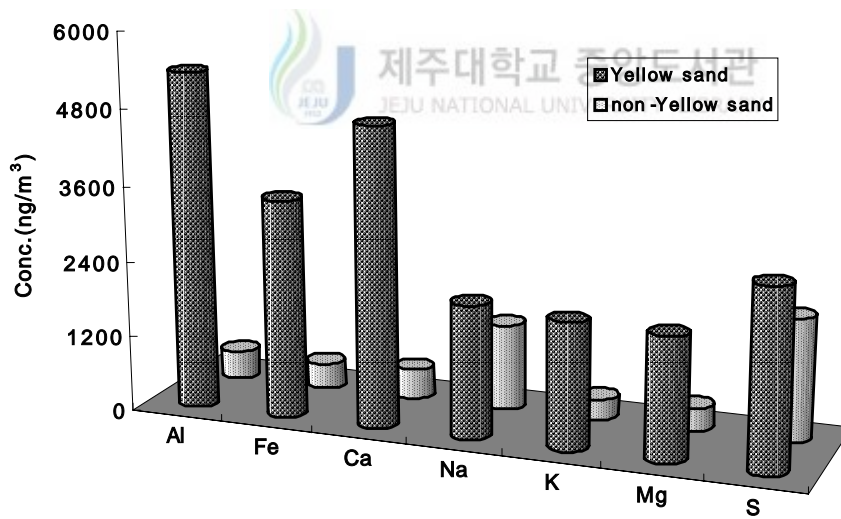


Figure 14. Comparison of metal component concentrations between Yellow Sand and Non-Yellow Sand days.

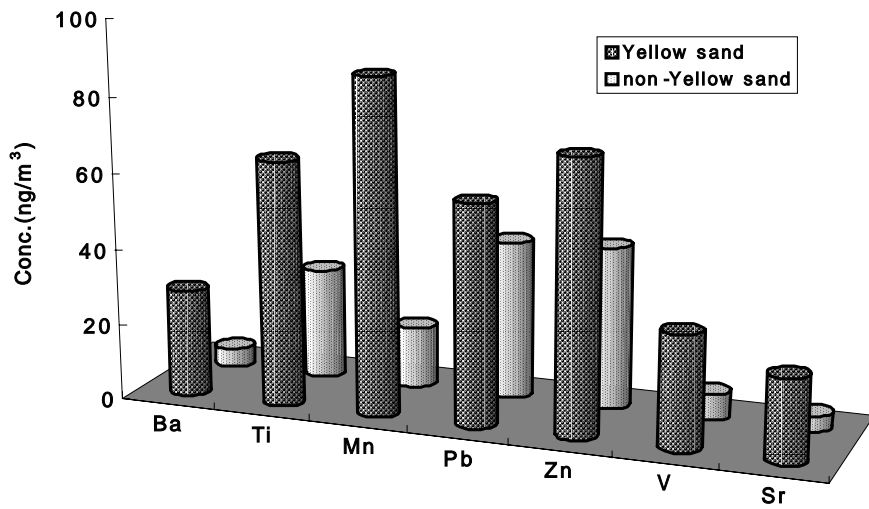


Figure 15. Comparison of metal component concentrations between Yellow Sand and Non-Yellow Sand days.

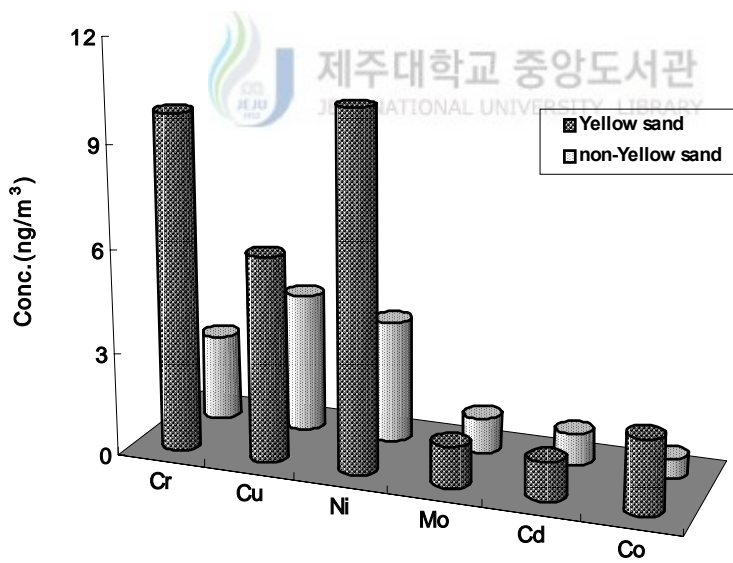


Figure 16. Comparison of metal component concentrations between Yellow Sand and Non-Yellow Sand days.

3. 풍향별 농도 변화

연구 기간 동안 채취한 363개의 시료들에 대해 수용성 성분과 금속 성분 농도를 풍향별로 비교하여 Figure 17 ~ Figure 19에 나타내었다. 이 때 풍향은 850 hPa 즉, 고도 약 1500m 내외의 고층기상자료를 이용하였다. 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 연구의 성분 분석 결과로부터 우선 주요 수용성 양이온 성분들의 풍향별 농도 변화를 비교해 본 결과 대체적으로 서풍 및 북풍 계열일 때가 농도가 증가하고, 남동풍 풍향일 때 농도가 감소하는 경향을 보였다. 즉, 중국과 한반도를 포함한 대륙쪽에서 바람이 불 때 그 농도가 증가하고, 북태평양 및 일본쪽에서 바람이 불 때 상대적으로 농도가 감소하는 현상을 보였다. 주요 음이온 성분들 역시 양이온과 마찬가지로 북풍 및 서풍 계열의 바람일 때 농도가 증가하고, 상대적으로 남동풍 풍향일 때 농도가 감소하는 경향을 보였다. 특히 이러한 수용성 성분들 중 Ca^{2+} 의 경우 $210^{\circ} \sim 330^{\circ}$ 의 서풍 계열의 풍향일 때 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 이와 비슷하게 NO_3^- 성분 역시 서풍 계열의 바람이 불 때 그 농도가 훨씬 높은 것으로 조사되었다. 그리고 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 NH_4^+ 과 Na^+ 성분은 Ca^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} 에 비교 비교적 풍향별로 큰 농도 변화를 나타내지 않는 것으로 조사되었다. 또한 에어로졸의 주요 금속 성분들에 대해 풍향별 농도 변화를 조사해 본 결과 토양의 주요 성분인 Al, Fe, Ca, K, Ti 등이 주로 $210^{\circ} \sim 330^{\circ}$ 의 서풍 계열의 풍향일 때 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 반면에 Na는 전체 363개의 시료 중 2개 정도를 빼 나머지 시료들이 별다른 풍향별 농도 변화를 보이지 않았다. 또 주로 인위적 기원으로 알려진 Pb, Zn, V과 토양과 인위적 기원을 동시에 나타내는 K, Mn 성분들은 대체적으로 남동풍의 풍향일 때에 비해 일부 시료들이 서풍 계열일 때 높은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다. 이러한 결과를 종합해 보면 제주도 고산 지역의 대기 에어로졸은 자체적인 오염보다는 타 지역에서 장거리 이동된 오염물질들이 상당량 대기 중에

유입되고 있는 것으로 보인다. 특히 북태평양 쪽에서 이동하는 남풍일 때에 비해 중국과 한반도의 대륙쪽에서 이동하는 북서풍 계열의 풍향일 때 여러 대기오염물질들이 장거리 이동되어 제주지역 대기질에 크게 영향을 미치는 것으로 판단된다.

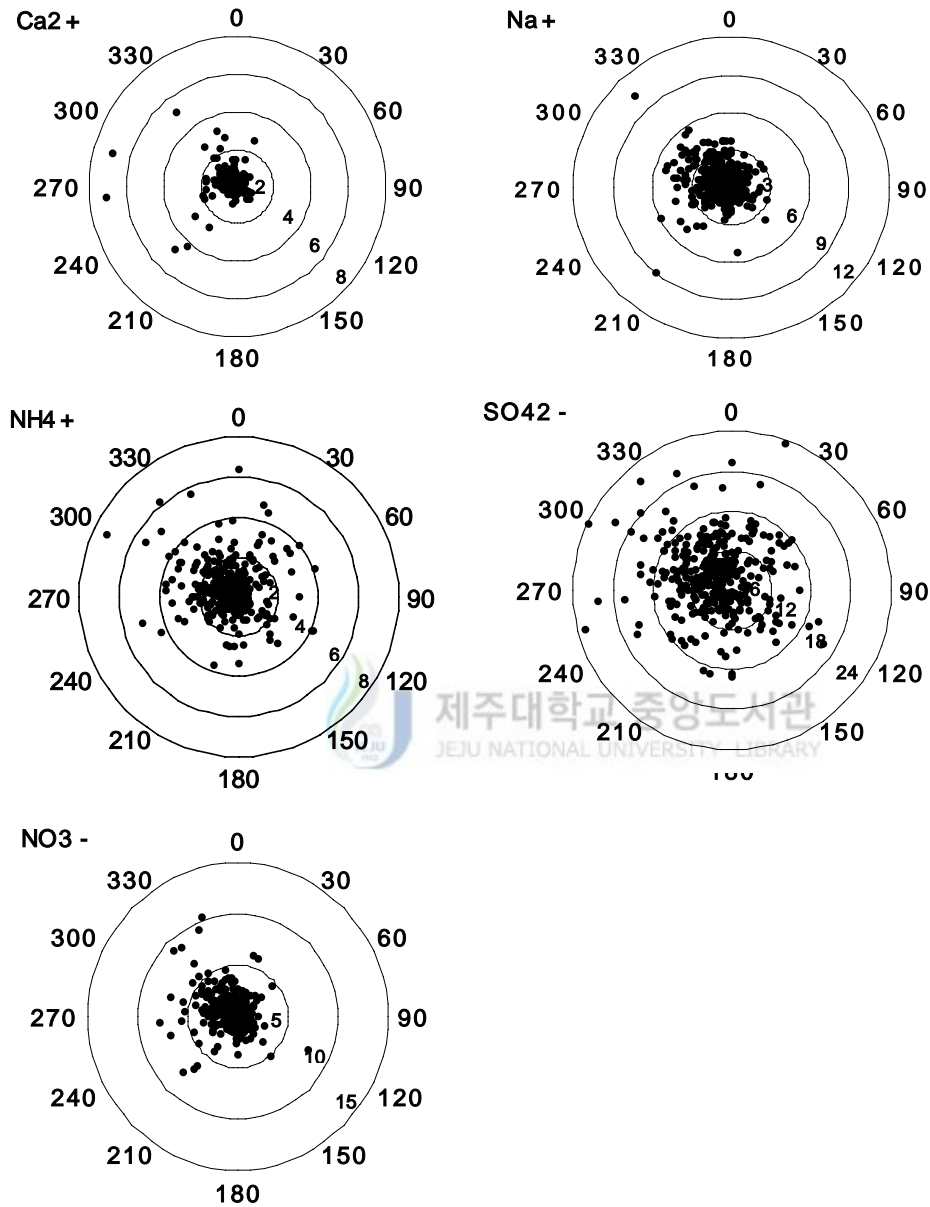


Figure 17. Variances of NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} and NO_3^- concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) as a function of the wind direction.

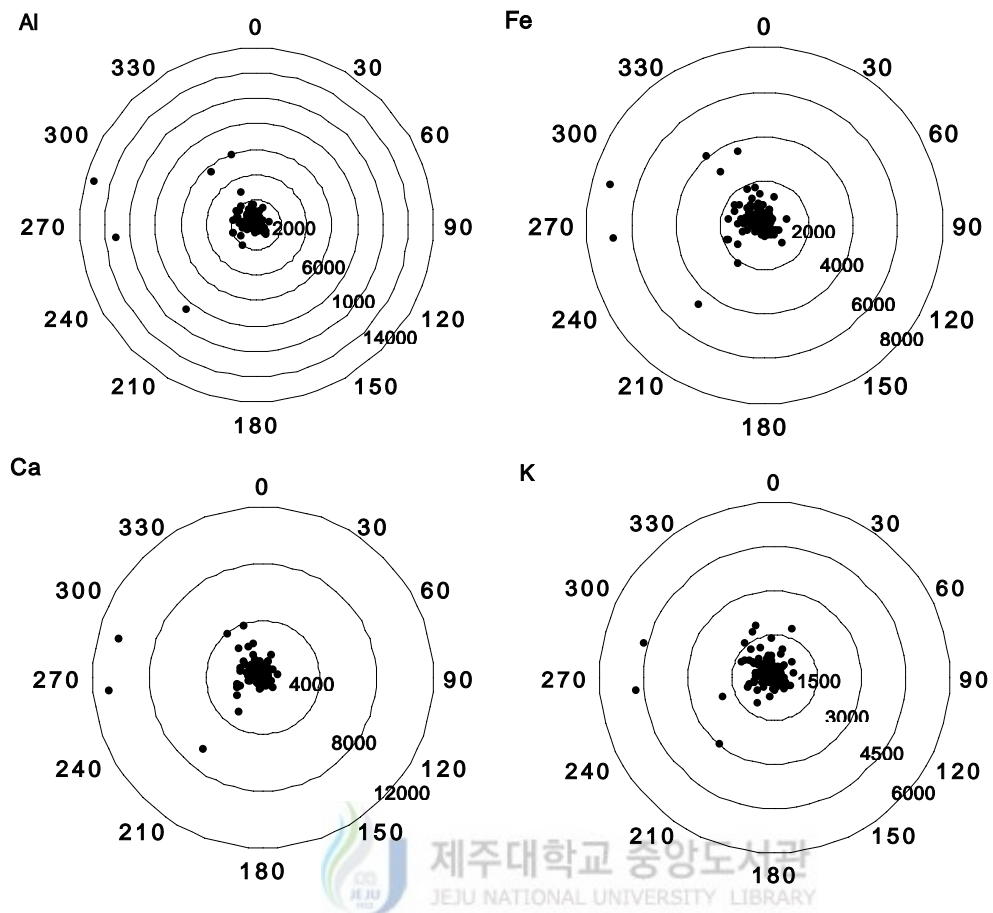


Figure 18. Variances of Al, Fe, Ca and K concentrations(ng/m^3) as a function of the wind direction.

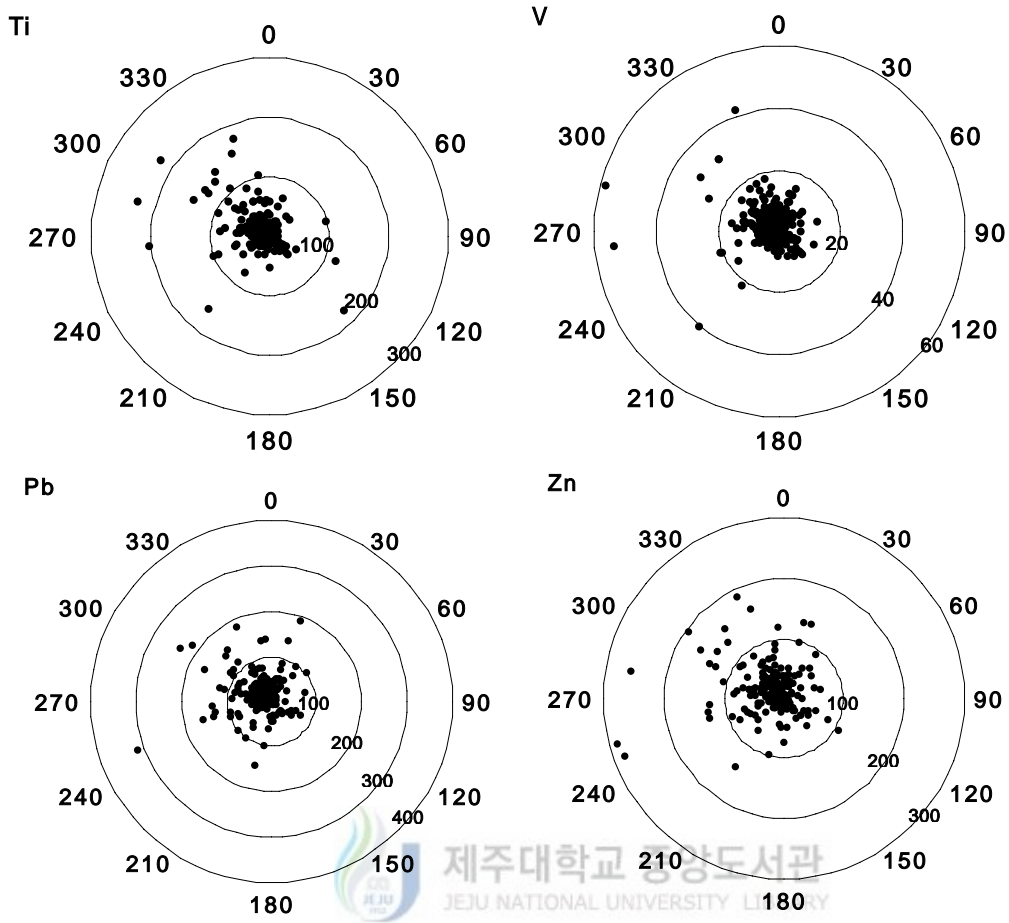


Figure 19. Variances of Ti, V, Pb and Zn concentrations(ng/m^3) as a function of the wind direction.

4. 성분들간의 상관관계 비교

에어로졸 성분들 즉 수용성 이온 성분 및 금속 성분들의 발생기원을 확인하고 에어로졸 특성을 조사하기 위하여 각 성분들 상호간의 상관성을 비교하였다. 각 성분들에 대해 상관계수를 구하고 그 결과를 Table 16에 수록하였다. 주요 수용성 성분들 간의 상관성을 확인해 본 결과 Na^+ 과 Cl^- 의 상관계수가 0.90으로 높은 상관관계를 나타내었다. 이는 해수중의 NaCl 이 상당량 대기 부유분진으로 유입되고 있으며 고산 지역 대기 에어로졸이 해수의 영향을 많이 받고 있음을 입증하는 결과이다. 수용성 성분 중 주요 인위적 기원 물질인 SO_4^{2-} 과 양이온 성분들 즉, NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 과의 상관성을 조사해 본 결과 이들 중에는 NH_4^+ 과의 상관계수가 0.86으로 가장 큰 상관성을 보였으며, SO_4^{2-} 의 상당량이 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 등과 같은 염물질 상태로 존재할 가능성이 큰 것으로 보인다. 또 NO_3^- 성분과 여러 양이온 성분들과의 상관성을 보면 이들 중 Ca^{2+} 과의 상관계수가 0.64로 가장 높게 나타났다. NO_3^- 는 대표적인 인위적 기원의 성분이고 반면에 Ca^{2+} 은 대표적인 토양 기원의 성분으로 두 물질의 발생기원이 전혀 다르다. 그런데도 이처럼 상관성이 크게 나타나는 것은 타 지역의 에어로졸에서는 좀처럼 찾아보기 어려운 경우이다. 그러나 제주 지역의 에어로졸의 분석 결과를 보면 본 연구 이전의 결과에서도 계속해서 이러한 현상이 나타나고 있는데, 이처럼 발생기원이 전혀 다른 두 성분이 큰 상관성을 나타내는 것은 두 성분이 동일한 경로로 대기 중에 유입되고 있음을 의미한다. 즉, 두 성분은 제주 지역에서 자체적으로 발생하여 대기 중으로 유입되기보다는 타 지역에서 발생한 두 성분이 장거리 이동에 의해 동일한 경로로 대기 중에 유입되고 있음을 의미한다. Ca^{2+} 성분의 상당량이 중국 대륙에서 이동하고 있는 사실을 감안하면 이들 두 성분은 대륙쪽에서 발생되어 동일한 경로를 따라 이동된 것으로 판단되며, 역궤적 분석 등을 병행하여 이에 대한 좀 더 정확한 검토와 규명이 필요할 것으로 보인다.

또한 금속 성분들 간의 상관성을 조사해 본 결과 가장 양호한 상관관계를 보인 성분들은 Al, Fe, Ca로 Al과 Fe 간의 상관계수는 0.96, Al과 Ca 간의 상관계수는 0.95, Fe와 Ca와의 상관계수는 0.96의 아주 큰 상관성을 나타내었다. 이 성분들은 동일한 토양 기원의 대표적인 성분들로 세 성분이 모두 다른 요인 없이 대부분 토양으로부터 유래되고 있음을 의미하는 결과이다. 이들 세 성분들간의 상관성만큼은 크지 않지만 Al, Fe, Ca와 Ba, K, Mg,

Sr, Ti, Mn, V 등과의 상관성도 모두 상관계수가 0.7 이상으로 비교적 크게 나타났다. 이들 Ba, K, Mg, Sr, Ti, Mn, V 성분들 중 인위적 기원의 V를 제외하면 대부분 토양의 성분들로 이들의 상관성이 큰 것은 발생 기원이 동일하기 때문인 것으로 보인다. 반면에 V은 다른 기원의 성분이나 토양 성분들과 큰 상관성을 나타내는 것으로 보아 토양 입자와 동일한 경로로 에어로졸에 유입된 것으로 보이며, 토양 입자와 함께 장거리 이동한 성분일 가능성이 크다. 또 수용성 성분과 금속 성분들을 종합한 전체 성분들 간의 상관성을 조사해 본 결과 이들 중 Ca^{2+} 과 Al, Fe, Ca 간의 상관계수가 0.86 ~ 0.93으로 가장 높은 상관성을 보였다. 이는 모두 토양 성분으로 동일한 발생기원을 갖는다는 것을 의미한다. 한편 성분들 각각의 상관성을 검토해 본 결과 황사일에 Fe, Al, Ca, Ti, Mn, Pb, V, Zn, Ba, Cr, Ni, Co, Ca^{2+} 의 농도가 증가했으며, 이들 원소들의 상관관계는 Fe/Al, Ca/Al, Fe/Ca의 경우 상관계수가 각각 0.96, 0.95, 0.96 이상으로 매우 양호한 상관성을 보였고, 그리고 Ti/ Ca^{2+} , Mn/ Ca^{2+} , Zn/Pb의 상관계수도 0.7 정도로 비교적 상관성이 있는 것으로 조사되었다.



Table 16. Cross correlation for all components of aerosols

	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	S	Sr	Ti	V	NH4+	Na+	K+
Al	1	0.88	0.95	0.17	0.67	0.57	0.31	0.96	0.89	0.87	0.85	0.23	0.26	0.51	0.26	0.34	0.85	0.73	0.91	0.00	0.08	0.00
Ba	0.88	1	0.89	0.29	0.69	0.54	0.44	0.93	0.91	0.82	0.95	0.44	0.28	0.63	0.52	0.50	0.92	0.72	0.90	0.16	0.12	0.00
Ca	0.95	0.89	1	0.22	0.68	0.55	0.34	0.96	0.93	0.90	0.85	0.31	0.33	0.50	0.37	0.42	0.92	0.70	0.90	0.03	0.14	0.00
Cd	0.17	0.29	0.22	1	0.19	0.40	0.24	0.23	0.30	0.23	0.26	0.41	0.32	0.45	0.46	0.46	0.32	0.30	0.27	0.22	0.13	0.00
Co	0.67	0.69	0.68	0.19	1	0.53	0.45	0.71	0.67	0.64	0.77	0.43	0.29	0.48	0.32	0.41	0.73	0.62	0.71	0.09	0.08	0.00
Cr	0.57	0.54	0.55	0.40	0.53	1	0.27	0.58	0.54	0.54	0.57	0.36	0.47	0.51	0.29	0.44	0.59	0.66	0.67	0.02	0.10	0.00
Cu	0.31	0.44	0.34	0.24	0.45	0.27	1	0.37	0.48	0.36	0.47	0.58	0.11	0.48	0.55	0.58	0.40	0.28	0.41	0.43	-0.07	0.00
Fe	0.96	0.93	0.96	0.23	0.71	0.58	0.37	1	0.91	0.89	0.92	0.34	0.32	0.58	0.36	0.41	0.92	0.80	0.95	0.04	0.12	0.00
K	0.89	0.91	0.93	0.30	0.67	0.54	0.48	0.91	1	0.86	0.86	0.48	0.33	0.54	0.58	0.60	0.91	0.68	0.86	0.26	0.09	0.00
Mg	0.87	0.82	0.90	0.23	0.64	0.54	0.36	0.89	0.86	1	0.78	0.29	0.50	0.48	0.30	0.41	0.89	0.70	0.84	0.05	0.29	0.00
Mn	0.85	0.95	0.85	0.26	0.77	0.57	0.47	0.92	0.86	0.78	1	0.45	0.33	0.66	0.51	0.50	0.89	0.78	0.91	0.12	0.14	0.00
Mo	0.23	0.44	0.31	0.41	0.43	0.36	0.58	0.34	0.48	0.29	0.45	1	0.27	0.41	0.70	0.58	0.45	0.33	0.37	0.39	0.07	0.00
Na	0.26	0.28	0.33	0.32	0.29	0.47	0.11	0.32	0.33	0.50	0.33	0.27	1	0.28	0.21	0.30	0.44	0.55	0.39	-0.11	0.71	0.00
Ni	0.51	0.63	0.50	0.45	0.48	0.51	0.48	0.58	0.54	0.48	0.66	0.41	0.28	1	0.45	0.51	0.60	0.57	0.65	0.21	0.05	0.00
Pb	0.26	0.52	0.37	0.46	0.32	0.29	0.55	0.36	0.58	0.30	0.51	0.70	0.21	0.45	1	0.74	0.49	0.34	0.40	0.49	0.06	0.00
S	0.34	0.50	0.42	0.46	0.41	0.44	0.58	0.41	0.60	0.41	0.50	0.58	0.30	0.51	0.74	1	0.55	0.41	0.49	0.68	-0.01	0.00
Sr	0.85	0.92	0.92	0.32	0.73	0.59	0.40	0.92	0.91	0.89	0.89	0.45	0.44	0.60	0.49	0.55	1	0.75	0.90	0.15	0.20	0.00
Ti	0.73	0.72	0.70	0.30	0.62	0.66	0.28	0.80	0.68	0.70	0.78	0.33	0.55	0.57	0.34	0.41	0.75	1	0.82	0.01	0.30	0.00
V	0.91	0.90	0.90	0.27	0.71	0.67	0.41	0.95	0.86	0.84	0.91	0.37	0.39	0.65	0.40	0.49	0.90	0.82	1	0.08	0.14	0.00
NH ₄ ⁺	0.00	0.16	0.03	0.22	0.09	0.02	0.43	0.04	0.26	0.05	0.12	0.39	-0.11	0.21	0.49	0.68	0.15	0.01	0.08	1	-0.17	0.00
Na ⁺	0.08	0.12	0.14	0.13	0.08	0.10	-0.07	0.12	0.09	0.29	0.14	0.07	0.71	0.05	0.06	-0.01	0.20	0.30	0.14	-0.17	1	0.00
K ⁺	0.28	0.53	0.39	0.27	0.31	0.17	0.53	0.38	0.61	0.39	0.48	0.61	0.17	0.31	0.80	0.65	0.51	0.29	0.36	0.64	0.16	0.00
Ca ²⁺	0.86	0.88	0.93	0.16	0.66	0.46	0.34	0.92	0.88	0.83	0.86	0.34	0.24	0.47	0.40	0.41	0.91	0.65	0.85	0.11	0.15	0.00
Mg ²⁺	0.30	0.38	0.40	0.17	0.29	0.20	0.10	0.39	0.36	0.49	0.41	0.22	0.68	0.20	0.23	0.22	0.48	0.47	0.38	-0.05	0.87	0.00
SO ₄ ²⁻	0.27	0.42	0.36	0.26	0.29	0.13	0.51	0.33	0.54	0.33	0.39	0.49	0.06	0.31	0.67	0.80	0.45	0.22	0.34	0.86	0.00	0.00
NO ₃ ⁻	0.52	0.68	0.56	0.20	0.47	0.37	0.36	0.60	0.60	0.57	0.64	0.40	0.30	0.38	0.41	0.29	0.66	0.50	0.59	0.24	0.28	0.00
Cl ⁻	0.18	0.15	0.21	0.03	0.14	0.13	-0.17	0.21	0.12	0.34	0.16	0.00	0.64	0.04	-0.10	-0.15	0.23	0.34	0.19	-0.28	0.90	0.00
Zn	0.27	0.49	0.36	0.44	0.36	0.30	0.58	0.37	0.54	0.31	0.50	0.66	0.19	0.44	0.79	0.68	0.49	0.33	0.39	0.50	0.01	0.00

5. 오염물질의 발생 기원

고산 지역 대기 에어로졸 성분의 발생기원을 확인하고, 에어로졸의 특성을 조사하기 위하여 통계 프로그램 (SPSS)을 이용하여 요인분석 (factor analysis)을 실시하였다. 요인분석은 변수들간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대개 여러 변수들간의 상관 matrix에서 인자 적재치가 클수록 변수들간의 발생원이 유사하다고 추론할 수 있다. 요인분석에서는 최적인자의 수는 고유값 (eigen value) 1 이상, 누적 퍼센트 75%를 기준(황인조와 김동술, 1998; 김종수 등, 1996)으로 정하였고, 본 연구의 경우 4개의 인자가 추출되었다. 이 때 전체 인자 중 80.4%의 설명력을 보였다. 여기서 고유값이란 각 인자가 설명할 수 있는 변수들의 분산 크기를 의미하며 보통 1을 기준으로 한다. 즉, 1이상이라는 것은 하나의 요인이 변수 1개 이상의 분산을 설명해주는 것으로 한 개 이상의 변수를 축약하고 있음을 의미한다. 따라서 1 이하가 되면 1개의 요인이 1개의 변수에 해당하는 분산도 설명해 줄 수 없기 때문에 변수집단으로서 요인의 의미가 없다는 것을 뜻한다. 최적인자의 수를 결정하고 각 인자에 대한 물리적 해석을 용이하게 하기 위하여 Varimax 회전법을 이용하여 산출한 요인분석 결과를 Table 17에 수록하였다. Table 17의 결과와 같이 첫번째 인자는 50.2%의 설명력을 보였고, Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Sr, Ti, V, Ca^{2+} 성분이 높은 적재치를 나타내었다. 이들 성분들은 대부분 토양입자의 구성 성분들로 고산지역 대기 에어로졸이 토양 성분들의 유입에 의해 크게 영향을 받고 있음을 의미한다. 두 번째 인자는 15.0%의 설명력을 보였고, Pb, S, NH_4^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Zn 등이 높은 적재치를 나타내었다. 이들 성분들은 모두 자동차, 난방 연료, 산업체, 비료 등 대부분이 인위적 오염 기원의 성분들로, 고산 지역 대기 에어로졸에 대한 인위적 오염의 영향이 비교적 큼을 의미한다. 세 번째 인자는 9.9%의 설명력을 보였고, Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 만이 큰 적재치를 나타내고 있으며, 이들 성분들은 전형적인 해양의 지표 성분들이다. 이는 대기 에어로졸에 해양의 영향이 적지 않게 작용하고 있음을 의미한다. 마지막으로 네 번째 인자는 5.3%의 비교적 낮은 설명력을 보였고, Cd와 Cr만이 비교적 큰 적재치를 나타내었다. 이들 두 성분은 주로 철광 산업이나 관상 등 산업활동에 의해 발생하는 중금속 성분들로 산업체가 거의 없는 제주 지역의 여건을 고려하면 외부에서 유입됐을 가능성이 큰 물질이며, 중국의 동부에서 발생되어 분진에 흡착된 상태로 장거리 이동 되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다. 이상과 같은 인

자분석 결과를 기초로 고산 지역의 대기 에어로졸은 토양 영향을 가장 많이 받고, 다음으로 인위적 오염원, 해양, 산업체의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다.

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

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Al	0.962	0.033	0.024	0.086
Ba	0.895	0.304	0.080	0.136
Ca	0.946	0.142	0.106	0.072
Cd	0.060	0.328	0.115	0.686
Co	0.716	0.172	0.041	0.244
Cr	0.528	0.031	0.072	0.646
Cu	0.287	0.606	-0.119	0.252
Fe	0.966	0.129	0.087	0.131
K	0.864	0.401	0.073	0.104
Mg	0.865	0.134	0.268	0.100
Mn	0.879	0.271	0.097	0.212
Mo	0.196	0.654	0.089	0.389
Na	0.212	0.027	0.744	0.449
Ni	0.493	0.272	-0.016	0.549
Pb	0.223	0.808	0.057	0.274
S	0.281	0.767	-0.016	0.356
Sr	0.881	0.293	0.190	0.180
Ti	0.720	0.071	0.285	0.394
V	0.909	0.155	0.091	0.264
NH ₄ ⁺	-0.050	0.841	-0.164	-0.076
Na ⁺	0.036	-0.013	0.972	0.028
K ⁺	0.275	0.871	0.183	-0.093
Ca ²⁺	0.912	0.245	0.134	-0.066
Mg ²⁺	0.299	0.164	0.891	-0.022
SO ₄ ²⁻	0.233	0.887	-0.010	-0.102
NO ₃ ⁻	0.576	0.370	0.299	-0.049
Cl ⁻	0.157	-0.210	0.908	-0.009
Zn	0.231	0.755	0.005	0.303
Eigen Value	14.1	4.2	2.8	1.5
Variance(%)	50.2	15.0	9.9	5.3
Cumulative(%)	50.2	65.2	75.1	80.4

IV. 결 론

제주도 북제주군 한경면 고산리 소재 수월봉에 위치한 고산 측정소에 high volume air sampler를 설치하여 1998년 1월부터 2000년 12월까지 총 363회에 걸쳐 대기 에어로졸을 채취하고, 에어로졸의 수용성 성분과 각종 금속 성분들을 분석하였다. 분석 결과로부터 대기 에어로졸의 여러 특성들을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고산 지역 대기 에어로졸의 수용성 성분 농도는 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 순으로 높게 나타났고, SO_4^{2-} 농도는 1998년 $6.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1999년 $6.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2000년 $7.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2000년이 가장 높고, 다음으로 1998년, 1999년 순 이었다. NO_3^- 농도는 1998년 $1.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1999년 $1.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2000년 $2.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2000년에 가장 높고, 다음으로 1999년, 1998년 순이었다.

2. 금속 성분들의 농도는 $\text{S} > \text{Na} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Ti} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Mo} > \text{Co} > \text{Cd}$ 의 순으로 S가 가장 높고, 다음으로 Na, Al, Ca, Fe, K, Mg 등의 순 이었다. 이들 중 S는 2000년에 가장 높은 농도를 보였고, 다음으로 1998년, 1999년의 순 이었으며, Na, Al, Ca, Fe, K, Mg 등은 대체적으로 1998년에 가장 높고, 다음으로 2000년, 1999년의 순 이었다.

3. 계절별로 농도를 비교해 본 결과 Ca^{2+} 의 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 $0.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 큰 농도 증가를 나타내었다. SO_4^{2-} 농도 역시 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 $7.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $6.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $6.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $6.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 역시 봄철에 농도가 가장 높게 나타났다. 그리고 NO_3^- 의 농도 역시 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 $2.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 가장 높게 나타났다. 또 S 성분은 봄, 여름, 가을, 겨울철의 평균농도가 각각 $2209.2 \text{ ng}/\text{m}^3$, $2039.9 \text{ ng}/\text{m}^3$, $1561.0 \text{ ng}/\text{m}^3$, $2000.1 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 봄철이 가장 높았다. 또한 Na, Al, Ca, Fe, K, Mg의 금속 성분들 역시 봄철에 농도가 가장 높고, Al은 여름에 비해 봄철에 3.1배, Ca은 여름에 비해 봄철에 4.8배 더 높아 큰 계절별 편차를 보였다.

4. 농축인자를 측정된 결과 Ca, Fe, K, Ti 성분들은 주로 토양으로부터 유래되었고, Zn, Pb, Mn, Co, Cu, V, Cr 성분들은 대체적으로 토양보다는 다른 발생기원으로 대기 에어로졸에 유입되고 있음을 알 수 있었다.

5. 황사와 비황사시의 성분별 농도 차이를 조사해 본 결과 Ca^{2+} 는 황사시 $3.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 비황사시 $0.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사시에 약 7.0 배 정도 농도가 증가하였고, SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도는 황사시에 각각 $9.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $4.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 비황사시에 각각 $6.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사시에 SO_4^{2-} 가 1.4 배, NO_3^- 가 2.4 배 정도 증가하였다. 또 S 농도는 비황사시에 비해 황사시에 1.7배 정도 더 높고, Al, Ca, Fe, K 등은 각각 11.9배, 9.7배, 8.4배, 5.9배 정도 크게 증가하였다. 반면에 Na와 Mg는 1.6배, 5.3배, Ti, Ba, Sr은 각각 4.0배, 5.8배, 5.4배의 증가를 보였고, Pb, Zn, V, Cd, Cr 등은 각각 1.4배, 1.7배, 4.4배, 1.2배, 3.8배의 농도 증가를 보여 대체적으로 토양 성분들이 증가율이 훨씬 높고, 나머지 성분들은 낮으나 비황사시에 비해서는 황사시에 농도가 더 증가하는 것으로 확인되었다.

6. 풍향에 따른 각 성분들의 농도 변화를 조사해 본 결과 Ca^{2+} 과 NO_3^- 성분은 $210^\circ \sim 330^\circ$ 의 서풍 계열의 풍향일 때 농도가 크게 증가하는 경향을 보였고, SO_4^{2-} 성분은 주로 $240^\circ \sim 15^\circ$ 의 서풍과 북풍 계열의 풍향일 때 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 또 주요 금속 성분들의 풍향별 농도 변화를 조사해 본 결과 토양의 주요 성분인 Al, Fe, Ti, Ca 등이 주로 $210^\circ \sim 330^\circ$ 의 서풍 계열의 풍향일 때 농도가 크게 증가하였고, Pb, Zn, V, K, Mn 성분들은 대체적으로 남동풍일 때에 비해 일부 시료들이 서풍 계열일 때 높은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 중국과 한반도의 대륙쪽에서 이동하는 북서풍 계열의 풍향일 때 여러 대기오염물질들이 장거리 이동되어 고산 지역의 대기질에 크게 영향을 미치고 있음을 의미한다.

7. 에어로졸 성분들 간의 상관성을 조사한 결과 수용성 성분들은 Na^+ 과 Cl^- 의 상관계수가 0.90, SO_4^{2-} 과 NH_4^+ 의 상관계수가 0.86, NO_3^- 과 Ca^{2+} 의 상관계수가 0.64로 가장 높게 나타났다. 이중 NO_3^- 과 Ca^{2+} 이 상관성이 크게 나타나는 것은 타 지역과는 다른 현상으로 두 성분은 제주 지역에서 자체적으로 발생하기보다는 타 지역에서 발생하여 장거리 이동되는 것으로 보인다. 또 금속 성분들 간에는 Al과 Fe의 상관계수가 0.96, Al과 Ca의 상관계수가 0.95,

Fe와 Ca의 상관계수가 0.96으로 큰 상관성을 나타내었고, Al, Fe, Ca와 Ba, K, Mg, Sr, Ti, Mn, V과의 상관성도 모두 0.7 이상의 상관계수를 나타내었다. 또한 수용성 성분과 금속 성분들 간에는 Ca^{2+} 과 Al, Fe, Ca 간의 상관계수가 0.86 ~ 0.93으로 가장 높은 상관성을 보였다.

8. 에어로졸 성분들의 발생기원을 확인하기 위한 요인분석(factor analysis) 결과 첫 번째 인자는 토양 성분들이 높은 적재치를 나타내었고, 두 번째 인자는 인위적 오염 기원의 성분들이, 그리고 세 번째 인자는 해양 성분들, 네 번째 인자는 산업활동에 의해 성분들이 높은 적재치를 나타내었고, 연구 기간 동안 고산 지역의 대기 에어로졸은 토양 영향을 가장 많이 받고, 다음으로 인위적 오염원, 해양, 산업체의 영향을 많이 받았음을 확인할 수 있었다.



V. 참 고 문 헌

- 1) 김종수, 이화진, 김성홍, 정종필(1996) SPSS/PC+ 바로쓰기: 요인분석, 흥진출판사, pp 88-152, 서울.
- 2) 김양균외(1989-1990) 대기오염물질의 장거리 이동과 산성비 강하에 관한 연구(I), (II). 과학기술처 연구보고서.
- 3) 문길주외(1999) 동북아 대기오염 장거리이동과 환경보전협력방안에 관한 조사(IV), 국립환경연구원보고서.
- 4) 박경운, 이호근, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구(1994) 제주도 고산 측정소에서의 대기오염 배경농도 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(4), 252-259.
- 5) 박순웅 등(1997a, 1997b) 산성비 감시 및 예측기술 개발, 제 2단계 1차년도 보고서, 서울대학교, 서울.
- 6) 박순웅 등(1999) 산성비 감시 및 예측기술 개발, 제 2단계 3차년도 보고서, 서울대학교, 서울.
- 7) 일본 환경청(1998) 일본환경백서, 동경, 일본.
- 8) 정희성 등(1996) 북한의 환경문제와 통일한국의 환경정책방향, 환경기술개발원, 서울.
- 9) 중국 환경 연감(1996) 중국환경연감사, 북경, 중국.
- 10) 중국 환경 연감(1997) 중국환경연감사, 북경, 중국.
- 11) 통계청(1998) 국제통계연감, 서울.
- 12) 환경부(1998) 환경백서, 서울.
- 13) 환경부(1999) '98 중국의 환경실태 보고(중국환경상황공보 번역본), 최근 해외환경자료, 1, 환경부 국제협력관실, 서울.
- 14) 황인조, 김동술(1998), Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1), 11-23.
- 15) Akimoto R., and H. Natria(1994) Distribution of SO₂, NO_x and CO₂ emissions from fuel combustion and industrial activities in Asia with 1°×1°resolution, *Atmos. Environ.*, 28(2), 213-225.
- 16) Appel, B. R. (1978) Sulfate and nitrate data from the California aerosol characterization experiment(ACHEX), *Environ. Sci. & Technol.*, 12(4), 418-425.

- 17) Arao K., Ishizaka Y. (1986). *J. Meteor. Soc. Japan*, 64, 79-93.
- 18) Arimoto R., R. A. Duce, D. L. Savoie, J. M. Prospero, R. Talbot, J. D. Cullen, U. Tomza, N. F. Lewis, 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.
- 19) Arndt R. L. and Carmichael G. R. (1995) Long-range transport and deposition of sulfur in Asia, *Water, Air, and Soil Pollution*, 85, 2283-2288.
- 20) Arndt R. L., G. R. Carmichael, and J. M. Roorda(1998) Seasonal source-receptor relationships in asia, *Atmos. Environ.*, 32(8), 1397-1406.
- 21) Carmichael G. R., Y. Zhang, L. L. Chen, M. S. Hong, and H. Ueda(1996) Seasonal variation of aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmos. Environ.*, 30(13), 2407-2416.
- 22) Carmichael G. R., M. S. Hong, H. Ueda. L. L. Chen, K. Murano, J. K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shin(1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6047-6053.
- 23) Chen Li-Ling, Carmichael Gregory R., Hong Min-Sun, Ueda Hiromasa, Shim Sang, Song Chul H., Kim Y. P., Arimoto Richard, Prospero Joseph, Savoie Dennis, Murano Kentaro, Park John K., Lee Ho-Geun, and Kang C. (1997) Influence of continental outflow events on the aerosol composition at Cheju Island, South Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D23), 28551-28574.
- 24) Chen, T. J., and H. J. Chen(1987) Study on large-scale features of dust storm system in East Asia, *Meteorol. Res.*, 10(1), 57-79.
- 25) Chul-Un Ro, Keun-Young Oh, Hyekyeong Kim, Yong Pyo Kim, Chong Bum Lee, Ki-Hyun Kim, Chang Hee Kang, Janos Osan, Johan De Hoog, Anna Worobiec, and Rene Van Grieken (2001) Single-Particle Analysis of Aerosols at Cheju Island, Korea, Using Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis: A Direct Proof of Nitrate Formation from Sea Salts, *Environmental Science and Technology*, 35(22), 4487-4494.
- 26) Chun, Y. (2000) Yellow sand phenomenon recorded in the Choson Dynasty Silok, *Korean J. Meteor. Soc.*, 36(2), 285-292.

- 27) Chung, K. Y., and S. U. Park(1995) Characteristic synoptic features associated with the transport of Asian dust to Korea, *Korean J. Atmos. Sci.*, 31(1), 45-63.
- 28) Gordan C. M., E. C. Jones, R. E. Larson(1977) *J. Geophys. Res.*, 82(6). 988-990.
- 29) Eiji HIRA, Motoichi MIYAZAKI, Tetsuji CHOJI, Min-Hee Lee, Moritsugu KITAMURA, Kosuk YAMAGUCHI(1991) Emerging Issues in Asia, Proceedings of the 2nd IUAPPA Regional Conference on Air Pollution, Seoul, Korea, II. 27~35.
- 30) Harrison R. M. , Andrew R. Deacon and Marcus R. Jones(1998) Sources and processes affecting concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in Birmingham (U.K), *Atmos. Environ.*, 31(24), 4103-4117.
- 31) Hong Zhuang, Chak. Chan, Ming Fang, Anthony S. Wexler(1999) Fomation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles, *Atmos. Environ.*, 33, 4223-4233.
- 32) Howells G. (1995) *Acid rain and acid waters(2nd Ed.)*, Ellis Horwood, p110.
- 33) Huang, X., I. Olmez, N. K. Aras and G. E. Gorden(1994) Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile, *Atmos. Environ.*, 28(8), 1385-1391.
- 34) Huebert B. and T. Bates(1998) ACE-Asia (Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experimental); project propectus, The 2nd ACE-Asia planning meeting, Nov. 10-13, Cheju.
- 35) Husar, R. B., D. M. Tratt, B. A. Schichtel, S. R. Falke, F. Li, D. Jaffe, S. Gasso, 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, *J. Geophys. Res.*, 106(D16), 18,317-18,330.
- 36) Ichikawa Y., Hayami H., and Fujita S. (1998) A long-range transport model for East Asia to estimate sulfur deposition in Japan, *J. Applied Meteorology*, 37, 1364-1374.
- 37) 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.
- 38) Kim Y. P., Shim S. G., Moon K. C., Hu C. G., Kang C. H., and Park K. Y. (1998)

- Monitoring of air pollutants at Kosan, Cheju Island, Korea during March–April, 1994, *J. Applied Meteorology*, 37(10), 1117–1126.
- 39) Kim Young Pyo, Lee Jong Hoon, Baik Nam Jun, Kim Jin Young, Shim Shang Gyoo, and Kang Chang Hee(1998) Summertime Characteristics of Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 32(22), 3905–3915.
- 40) Kim Y. P., K.-C. Moon, S.-G. Shim, J. H. Lee, J. Y. Kim, K. Fung, G. R. Carmichael, C. H. Song, C.H. Kang, H.-K. Kim, J.B. Lee(2000) Carbonaceous species at the background sites in Korea between 1994 and 1999, *Atmospheric Environment*, 34(29), 5053–5060.
- 41) Kotamarthi V. R. and Gregory R. Carmichael(1993) A modeling study of the long-range transport of Kosa using particle trajectory methods, *Tellus*, 45B, 426–441.
- 42) Masataka Nishikawa, Satoru Kanamori, Nobuko Kanamori, Tsuguo Mizoguchi(1991) *The Science of Total Environment*, 107, 13–27.
- 43) Okada K., A. Kobayashi, Y. Iwasaka, H. Naruse, T. Tanaka, and O. Nemoto(1987) Features of Individual Asian Dust-storm Particles Collected at Nagoya, Japan, *J. Meteor. Soc. Japan*, 65(3). 515–521.
- 44) Pio C. A., M. A. Cerqueira, L. M. Castro, and M. L. Salgueiro(1996) Sulfur and nitrogen compounds variable marine/continental air masses at the southwest europe-an coast, *Atmos. Environ.*, 30(18), 3115–3127.
- 45) Ryaboshapko A. G., Brukhanov P. A., Gromov S. A. Proshina Y. V., and Afinogenova O. G. (1996) Anthropogenic emissions of oxidized sulfur and nitrogen into the atmosphere of the former Soviet Union in 1985 and 1990, International Meteorological Institute in Stockholm, Sweden.
- 46) Taylor, S. R., and S. M. McLennan(1985) *The Continental Crust : Its Composition and Evolution*, p.46, Blackwell Sci., Cambridge, Mass.
- 47) Veerabhadra R. Kotamarthi and Gregory R. Carmichael(1993) *Tellus*, 45B, 426–441.
- 48) Youngsin Chun, Kyung-on Boo, Jiyoung Kim, Soon-Ung Park, and Meehye Lee (2001) Synopsis, transport, and physical characteristics of Asian dust in Korea, *J. Geophys. Res.*, 106(D16), 18,461–18,469.

- 49) Takayama Y. and T. Takashima(1986) *Atmospheric Environment*, 20(4), 631-638.
- 50) Yasunobu Iwasaka, Hiroaki Minoura and Katsuhiro Nagaya(1983) *Tellus*, 35B, 189-196.

