

碩士學位論文

황사시 제주지역 대기 에어로졸의
조성 변화 및 특성



指導教授 姜 昌 禧

濟州大學校 教育大學院

化學教育專攻

梁 敬 姬

2003 年 8 月

황사시 제주지역 대기 에어로졸의 구성 변화 및 특성

指導教授 姜 昌 禧

이 論文을 教育學 碩士學位 論文으로 提出함.

2003年 7月 日



提出者 梁 敬 姬

梁 敬 姬의 教育學 碩師學位論文을 認准함.

2003年 7月 日

審査委員長 金 德 洙 印

審査委員 卞 鍾 轍 印

審査委員 姜 昌 禧 印

황사시 제주지역 대기 에어로졸의 조성 변화 및 특성

梁 敬 姬

濟州大學校 教育大學院 化學教育專攻

指導教授 姜 昌 禧

제주도 북제주군 한경면 소재 고산 측정소에 high volume air sampler를 설치하여 1998년부터 2001년까지 대기 에어로졸을 채취하고, 에어로졸의 수용성 성분과 각종 금속 성분들을 분석하였다. 에어로졸의 수용성 성분 평균 농도는 $SO_4^{2-} > Na^+ > NO_3^- > Cl^- > NH_4^+ > Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+}$ 로 나타났다. 이들 성분 중 가장 높은 농도를 나타낸 SO_4^{2-} 의 경우 1998년부터 2001년까지 연도별 평균농도는 각각 6.95, 6.28, 7.10, 6.22 $\mu g/m^3$, NO_3^- 는 1998년에 1.84 $\mu g/m^3$, 1999년에 1.93 $\mu g/m^3$, 2000년에 2.06 $\mu g/m^3$, 2001년에 1.96 $\mu g/m^3$ 로 나타났다. 금속 및 황 성분의 평균농도는 $S > Na > Al > Ca > Fe > K > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ba > Sr > Cu > Ni > Cr > Mo > Cd > Co$ 의 순으로 인위적 발생기원을 나타내는 S 농도가 가장 높고, 다음으로 Na, Al, Ca, Fe, K, Mg 등의 해염 및 토양 성분들이 대체적으로 높은 농도를 보였다. 계절별 농도변화를 비교해 본 결과 Ca^{2+} 는 봄철에 큰 농도 증가를 나타내었고, 인위적 기원의 nss- SO_4^{2-} 와 NO_3^- 역시 유사한 경향을 보였다. S 성분과 Na, Al, Ca, Fe, K, Mg의 토양 기원의 금속성분들도 역시 봄철에 가장 높은 농도를 보였다. 황사와 비황사시의 성분별 농도 차이를 조사해 본 결과 Ca^{2+} 는 비황사시에 비해 황사시에 약 9.0 배정도 농도가 증가하였고, SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도는 황사시에 각각 1.6 배, 3.1 배 증가하였다. 또 S는 황사시에 1.9배 정도 더 높고, 토양기원의 Al, Ca, Fe, K 등은 각각 10.5, 9.9, 10.3, 5.6배, Ti, Ba, Sr은 각각 5.1, 6.5, 5.6배의 증가를 보였다. 토양 농축인자를 조사한 결과 Ca, Fe외에 Cd, Ti, K, Mg 등의 성분들이 주로 토양으로부터 유래되고, Pb, Mn, Ni, Cu, V, Cr, Co, Zn, Na 등은 토양보다는 다른 요인에 의해 유입되고 있을 가능성이 큰 것으로 추정된다. 해양 농축인자를 측정된 결과 Cl^- , Mg^{2+} 성분이 해염으로부터 유래되고 나머지 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ 성분은 모두 해양의 영향보다는 다른 요인들에 의해 대기 에어로졸에 유입되고 있음을 알 수 있었다. 에어로졸 성분들의 발생기원을 요인분석으로 조사한 결과 토양 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적 영향, 그 다음으로 해양 영향이 큰 것으로 추정되었다. 풍향에 따른 각 성분들의 농도 변화를 조사해 본 결과 대부분의 성분들의 농도가 북서풍 바람일 때 증가하는 경향을 보였고, 특히 북태평양 쪽에서 이동하는 남풍일 때에 비해 중국과 한반도의 대륙쪽에서 이동하는 북서풍 계열의 풍향일 때 대기오염물질들이 장거리 이동되어 제주지역 대기질에 크게 영향을 미치는 것으로 추정된다.

※ 본 논문은 2003년 8월 제주대학교 교육대학원 위원회에 제출된 교육학 석사학위 논문임.

목 차

| | |
|-----------------------------|-----|
| 초 록 | i |
| List of Table | iii |
| List of Figure | iv |
| I. 서 론 | 1 |
| II. 실 험 | 5 |
| 1. 측정소 설비 및 측정 기기 | 5 |
| 2. 에어로졸 시료의 채취 및 분석 | 7 |
| III. 결과 및 고찰 | 11 |
| 1. 황사의 영향 및 조성 고찰 | 11 |
| 2. 에어로졸 분석 결과 | 16 |
| 1). 수용성 성분의 연도별 비교 | 16 |
| 2). 금속 및 황 성분의 연도별 비교 | 19 |
| 3). 계절별 농도 비교 | 26 |
| 3. 황사와 비황사의 비교 | 35 |
| 4. 성분들간의 상관관계 비교 | 50 |
| 5. 토양 및 해양의 영향 조사 | 52 |
| 1). 토양의 영향 | 52 |
| 2). 해양의 영향 | 53 |
| 6. 오염물질의 발생 기원 | 55 |
| 7. 풍향별 농도 변화 | 63 |
| IV. 결 론 | 68 |
| V. 참고문헌 | 71 |
| Abstract | 77 |

List of Tables

| | |
|---|----|
| Table 1. Instrumental conditions and detection limits(3σ) of ICP-AES for metals and sulfur analyses. | 10 |
| Table 2. Annual mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components during the period of 1998 to 2001 | 18 |
| Table 3. Annual mean concentrations of sulfur and metal components during the period of 1998 to 2001 | 23 |
| Table 4. Comparison of seasonal mean concentration($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of Water-soluble components. | 29 |
| Table 5. Comparison of seasonal mean concentrations(ng/m^3) of metal components.30 | |
| Table 6. Comparison of seasonal mean concentrations(ng/m^3) of metal components.31 | |
| Table 7. Comparison of seasonal mean concentrations(ng/m^3) of metal components.32 | |
| Table 8. List of Yellow Sand event days in Cheju, Mokpo, Kunsan and Seoul during 1998 and 2001 | 38 |
| Table 9. Comparison of concentrations between Yellow Sand and Non-Yellow Sand days. | 39 |
| Table 10. Cross correlation for all components of aerosols. | 49 |
| Table 11. Annual and seasonal comparison of soil enrichment factors. | 51 |
| Table 12. Annual and seasonal comparison of seawater factor. | 52 |
| Table 13. Results of factor analysis for aerosol components during 1998 and 2001.56 | |
| Table 14. Results of factor analysis for aerosol components in spring. | 57 |
| Table 15. Results of factor analysis for aerosol components in summer. | 58 |
| Table 16. Results of factor analysis for aerosol components in fall. | 59 |
| Table 17. Results of factor analysis for aerosol components in winter. | 60 |

List of Figures

| | |
|---|----|
| Figure 1. The number of local Yellow Sand events between 1992 to 2001 | 14 |
| Figure 2. The number of local Yellow Sand events days between 1992 to 2001 .. | 14 |
| Figure 3. Comparison of annual mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water - soluble component during the period of 1998 to 2001 | 19 |
| Figure 4. Comparison of annual mean concentrations of major metal and Sulfur components during the period of 1998 to 2001. | 24 |
| Figure 5. Comparison of annual mean concentrations of metal components during the period of 1998 to 2001. | 24 |
| Figure 6. Comparison of annual mean concentrations of metal components during the period of 1998 to 2001. | 25 |
| Figure 7. Seasonal comparison of Water-soluble components concentrations. | 33 |
| Figure 8. Seasonal comparison of metal concentrations. | 33 |
| Figure 8. Seasonal comparison of metal concentration.(continued) | 34 |
| Figure 8. Seasonal comparison of metal concentration.(continued) | 34 |
| Figure 9. Comparison of water-soluble component concentrations between Yellow Sand and Non-Yellow Sand days. | 40 |
| Figure 10. Comparison of metal component concentrations between Yellow Sand and Non-Yellow Sand days. | 40 |
| Figure 10. Comparison of metal component concentrations between Yellow Sand and Non-Yellow Sand days.(continued) | 41 |
| Figure 10. Comparison of metal component concentrations between Yellow Sand and Non-Yellow Sand days.(continued) | 41 |
| Figure 11. Variations of cation components concentration in 1998. | 42 |
| Figure 12. Variations of anion components concentration in 1998. | 42 |
| Figure 13. Variations of cation components concentration in 1999. | 43 |
| Figure 14. Variations of cation components concentration in 1999. | 43 |
| Figure 15. Variations of cation components concentration in 2000. | 44 |

| | |
|---|----|
| Figure 16. Variations of cation components concentration in 2000 | 44 |
| Figure 17. Variations of cation components concentration in 2001 | 45 |
| Figure 18. Variations of cation components concentration in 2001 | 45 |
| Figure 19. Variations of metal and sulfur concentration in 1998 | 46 |
| Figure 19. Variations of metal concentration in 1998(continued) | 46 |
| Figure 20. Variations of metal and sulfur concentration in 1999 | 47 |
| Figure 20. Variations of metal concentration in 1998 (continued) | 47 |
| Figure 21. Variations of metal and sulfur concentration in 2000 | 48 |
| Figure 21. Variations of metal concentration in 2000 (continued) | 48 |
| Figure 22. Variations of metal and sulfur concentration in 2001 | 49 |
| Figure 22. Variations of metal concentration in 2001 (continued) | 49 |
| Figure 23. Variations of NH_4^+ , Na^+ , nss-SO_4^{2-} , nss-Ca^{2+} , NO_3^- and K^+ concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) as a function of the wind direction. | 65 |
| Figure 24. Variations of Al, Fe, Ca, K Ti and V concentration(ng/m^3) as a function of the wind direction | 66 |
| Figure 25. Variations of Pb, Zn, Cu, Mn, Cd and Cr concentration(ng/m^3) as a function of the wind direction | 67 |

I. 서 론

동북아시아 지역은 전 세계적으로 경제 발전 속도가 가장 빠른 지역으로, 특히 중국은 최근 연평균 약 10%의 경제 성장률을 유지하고 있다. 경제발전으로 인한 지속적인 에너지 사용 증가는 이 지역의 대기질을 급격히 악화시키는 요인으로 작용하고 있다. 한국, 중국, 일본 등 동북아 중심국가들의 경우 자국 내에서 발생하는 오염물질의 규제나 관리뿐만 아니라 오염물질의 월경현상과 같이 국경을 초월한 오염물질의 이동현상에까지 민감하게 대응하고 있다(Macpherson et al., 1995; Kato and Akimoto, 1992). 동북아 지역의 이산화황 배출량은 유럽이나 북미 지역의 배출량과 같은 수준인 것으로 알려지고 있고, Bhatti 등(1992)에 의하면 1990년에 2,900만톤이던 이 지역에서의 SO₂ 배출량이 2010년에는 유럽(3,900만톤)과 미국(1,600만톤)의 총 예상 배출량보다도 더 많은 7,500만톤 정도가 될 것으로 예측되고 있다(Carmichael et al., 1997, Fujita et al., 1991). 동북아시아 국가들 중에서도 중국은 가장 많은 대기오염물질을 배출하고 있고, 다음으로 일본, 우리나라, 북한, 러시아 등인 것으로 알려져 있다. 중국환경연감 자료에 나타난 1993 ~ 1995년의 아황산가스 배출량을 보면, 1994년에는 1.7%, 1995년에는 3.6%가 증가하였고, 1995년 중국의 아황산가스 배출량은 18,908,273톤으로 이는 우리나라의 1995년도 배출량의 10배가 넘는 수준이다. 더욱이 중국의 주요 배출 지역은 山東(2,319,157톤), 四川(2,232,803톤), 河北(1,162,326톤)과 上海(488,564톤), 北京(382,924톤), 靑島(351,601톤), 天津(326,375톤) 등의 도시지역으로 대부분 우리나라와 인접한 중국 동부지역에 위치하고 있다. 이러한 이유로 아시아 대륙의 풍하 측에 위치하고 있는 한반도의 경우 대륙으로부터 장거리 수송되는 토양기원의 에어로졸뿐만 아니라 아시아 대륙의 산업시설에서 배출된 인위적 기원의 에어로졸의 영향을 크게 받는 것으로 조사되고 있다(전영신 등, 1999; Duce et al., 1980; Braaten and Cahill, 1986; Chun et al., 1998; Chun et al., 2001).

대기 중에 부유되어 있는 에어로졸은 자연적으로 발생하는 것과 인간의 활동에 의해 발생하는 것이 있다. 자연적으로 발생하는 분진은 바람에 의해 건조지에서 부유하는 토양입자와 바다에서 배출된 해염입자, 그리고 화산활동에 의해 대기로 방출된 입자 등이 주류를 이룬다. 반면 인간의 활동에 의해 발생하는 부유분진은 대부분 산업활동에 의해 배출되거나 기체상 오염물질이 여러 화학작용을 거쳐 입자상의 물질로 전환된 입

자들로 구성된다. 이 중 바람에 의해 토양에서 대기 중으로 배출된 입자가 자연발생 분진양의 가장 많은 부분을 차지하고 있으며, 일반적으로 인간 활동에 의해 생성되는 양보다 더 많은 것으로 조사되고 있다(Joussaume et al., 1990). 대기 에어로졸 입자들은 직접적으로는 빛의 산란, 흡수 등에 의해 지구의 복사평형에 영향을 미치며, 간접적으로는 구름 응결핵으로 작용하여 알베도와 구름의 수명에 영향을 주어 기후 변화에 매우 큰 영향을 미치게 된다(Huebert and Bates, 1998). 또 에어로졸은 성분, 조성이나 입자 크기에 따라 인간의 건강이나 식물의 생육에도 크게 영향을 미칠 수 있기 때문에 중요한 대기오염 물질중의 하나로 분류되고 있다. 에어로졸은 발생기원에 따라 입자의 크기, 밀도, 흡습성 등의 물리적 특성과 중금속, 수용성 성분의 함량 등 화학적 조성이 다양한 특성을 보인다. 에어로졸의 조대입자는 비산된 토양입자, 해염 등과 같이 기계적 분쇄 과정을 거쳐 생성되며 대부분 자연적 발생원에 의해 생성된다. 그리고 조대입자는 일반적으로 대기중에서의 체류시간이 짧고 호흡시 비강에서 걸러지기 때문에 인체에 대한 피해는 상대적으로 적은 편이다. 그러나 입자크기가 $2.5\ \mu\text{m}$ 이하의 미세입자는 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 의해 발생된 오염물질, 그리고 기체상 오염물질이 입자상으로 전환된 2차 입자로 구성되어 있다(Zang et al 2000; Seinfeld and Pandis, 1998). 이러한 미세입자는 황산염, 강산, 암모늄, 질산염, 유기화합물, 중금속 등을 포함하고 호흡시 폐 내부까지 깊숙히 흡수되기 때문에 인간의 건강에 피해가 큰 것으로 조사되고 있다. 이러한 대기 에어로졸은 폐렴, 폐 기능 손실, 천식 등 호흡기 질환 뿐만아니라 심장혈관, 암발생과도 크게 관련이 있는 것으로 보고되고 있다(U. S. EPA, 1996). 또한 산성우, 시정 거리, 오염물질의 장거리 수송 등에도 영향을 미치며, 토양, 수계, 동식물 생태계는 물론 인공 구조물의 수명에도 영향을 주고 있다. 또 대기분진은 장거리 이동에 의해 인접국가에도 영향을 미칠 수 있기 때문에 단기적이고 국지적인 대기질 변화보다는 장기적이고 보다 광범위한 연구의 필요성이 요구된다(Akimoto and Narita, 1994). 최근 동북아 지역의 대기 에어로졸 특성을 규명하기 위한 국제 공동연구로 ACE(Aerosol Characterization Experiment)-Asia 프로젝트가 수행 중에 있다. 이 연구는 동아시아와 북태평양 지역에서 대기 에어로졸의 물리적, 화학적, 복사적 특성과 구름핵, 응결핵의 특성을 조사하고 이들 특성간의 관련성을 규명하는데 그 목적을 두고 있다. 2001년 봄에 수행된 ACE-Asia 집중측정에서는 세계적인 대기관련 대학과 연구소 연구팀이 참여하여 동북

아 지역의 주요 지점에서 지상측정은 물론 항공기, 선박, 위성 등을 이용하여 다양한 방법으로 대기 에어로졸의 특성을 측정하였다. 본 연구가 수행된 제주도 고산측정소의 경우 ACE-Asia 연구의 주요 측정소로 지정되어 있으며, 2001년 봄 집중측정 기간에는 세계 11개국에서 대기관련 여러 연구기관들이 참여하여 대기 에어로졸과 관련된 다양한 연구를 수행한 장소이다(신혜정 등 2002; Kim *et al.*, 1998; <http://saga.pmel.noaa.gov/aceasia>).

황사는 비산된 토양입자가 다량으로 대기 에어로졸에 유입된 형태로 발원지에서 가까운 중국은 물론 한국과 일본의 대기질에 큰 영향을 미치고 있다. 황사현상은 중국과 몽고 등 아시아 대륙의 황토고원과 사막지대에서 발원되어 대기 상층부의 편서풍을 타고 장거리 수송되는 현상으로 대부분 한국과 일본을 지나 북태평양 상에 침적되고 있다. 그러나 1998년 4월 15일에 발생한 황사의 경우 우리나라를 지나 태평양 상공을 통과한 후 북미 해안까지 진출했던 것으로 기록되고 있다(In H.J., Park S.U. 2002; Murayama Toshiyuki *et al.*, 2001; Husar *et al.*, 2001). 이러한 황사 현상은 봄철에 중국의 타클라마칸, 고비, 알라산 사막과 황하강 유역의 황토고원 등에서 발생한 직경 0.002 ~ 0.05 mm의 작은 모래먼지가 강한 바람에 실려 100 ~ 200 만톤씩 고공으로 비산되어 편서풍을 타고 이동하는 현상이다. 황사현상은 대개 몽고 동북부에 강한 저기압이 형성되고, 중국 내륙에 고기압이 형성되면서 한랭전선의 영향으로 차가운 공기가 지표의 복사열로 따뜻해진 공기를 상승시키기 때문이다. 이 때 지표층 내에 기온 역전층이 형성되어 급속한 대기의 기류이동에 의한 돌풍이 생긴다. 이러한 돌풍에 의해 황토가 5 km 이상 공중으로 올라가 편서풍을 타고 한반도, 일본을 거쳐 멀리 하와이까지 이동하며, 지표면에서의 풍속은 대략 12 ~ 20 m/s 정도이고, 40 ~ 50 m/s의 제트기류도 황사를 운반하는데 크게 기여하고 있는 것으로 알려져 있다. 이렇게 발생한 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). 지구표면의 약 10%를 차지하는 황토(loess)는 사막에서 발생하는 먼지폭풍으로 시정을 악화시키고, 흙비를 내리게 하며, 기관지 질환을 유발하는 등 인간의 건강 및 물질에 영향을 미칠 뿐만 아니라, 이 중 0.1 ~ 10 μm 크기의 미세분진은 장거리 이동이 가능하다(Zhang, 1982; Duce *et al.*, 1980; Prospero and Carlson, 1972). 아프리카와 사하라 사막의 모래입자가 6,000 km의 대서양을 건너 남아메리카까지 이동하는 현상은

이미 잘 알려진 사실이다(Chung, 1985). 이와 같은 장거리 이동현상은 지구규모로 일어나는 자연현상이지만, 특히 황사현상은 동북아시아 및 한반도 대기에 직·간접적으로 영향을 주고 있다(국립환경연구원, 1998). 자연적 또는 인위적인 오염원으로부터 배출되어 대기 중에 떠 있는 에어로졸은 식물의 기공을 막아 광합성 작용을 방해하거나 가지거리를 저해시켜 시정을 악화시키는 물론 인간의 호흡기 질환을 유발하는 등 인간 및 생태계에 미치는 영향은 매우 광범위하다. (이민희 등, 1988; 임영욱과 정용, 1989; Robert *et al.*, 1994; Liu and Smith, 1995). 특히, 10 μm 이하의 먼지 입자는 인간의 호흡기를 통해 체내에 흡인되기 쉬우며, 단위 질량 당 표면적이 크기 때문에 각종 유해성분을 다량 함유하고 있어 환경보건학적 중요성이 매우 크다(박찬구 등 2001, Monn *et al.*, 1997). 또한, 산업화에 따른 화석 연료의 연소, 산불 또는 기타 오염원에 의하여 생성되는 대류권의 에어로졸은 전 지구적인 평균값으로 볼 때, 약 -0.5 W/m^2 의 복사강제력(radiative forcing)을 가지며, 이러한 음의 복사강제력은 일산화탄소, 염화불화탄소, 메탄 등과 같은 온실기체에 의한 양의 복사강제력을 상쇄시키는 정도보다 더 클 수가 있다(Chun Y.S. *et al.*, 2001; Kaneyasu Naoki *et al.*, 2000; IPCC, 1995).

우리나라는 지리적으로 아시아 대륙의 풍하 측에 위치해 있어 황사는 물론 각종 대기오염물질의 영향을 크게 받고 있다. 또 우리나라에서 관측되는 황사 자체는 자연 발생적인 현상이지만 황사입자는 다양한 오염물질들을 흡착한 상태로 이동될 수 있기 때문에 황사의 영향에 대한 직·간접적인 관측 및 자료수집이 지속적으로 이루어져야 할 것으로 보인다. 본 연구는 청정지역인 고산 측정소에서 에어로졸 시료를 지속적으로 채취, 분석하여 황사와 비 황사 기간의 대기 에어로졸 특성을 비교한 결과로 황사의 영향을 평가하는데 그 목적이 있다. 이러한 연구 결과는 제주도 대기질의 자체평가는 물론, 장거리 이동에 의해 주변국으로부터 유입되는 오염물질의 영향을 평가하는데도 중요한 연구자료로 활용될 수 있을 것으로 보인다.

II. 실 험

1. 측정소 설비 및 측정 기기

1) 측정소 설비

대기 에어로졸 시료 채취를 위한 측정소는 제주도 북제주군 한경면 고산리 소재 수월봉(33°28' N, 127°17' E, 해발 78 m)에 컨테이너를 설치하여 마련하였다. 고산 측정소는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치하고 있고, 이동오염원, 점오염원 및 면오염원에 의한 영향을 비교적 적게 받는 도내에서도 가장 청정한 지역이다. 고산 측정소는 인위적인 배출원에 의한 영향을 받지 않는 지리적 조건 때문에 동북아시아 배경 대기 감시를 위한 최적지로 평가되고 있으며, 2001년 봄에 실시된 ACE-Asia 에어로졸 국제 공동 관측프로그램의 지상네트워크 관측을 위한 슈퍼사이트로 지정되어 국제공동 관측이 실시된 바 있다(<http://saga.pmel.noaa.gov/aceasia>). Air sampler 탑재용 컨테이너는 제주 고층 레이다 기상대로부터 서쪽방향으로 약 300 m 떨어진 해발 약 78 m의 언덕 위에 설치하였다. 내부는 습기, 온도에 의한 기기 고장 및 오작동을 방지하고, 각종 측정장비들을 탑재하여 지속적으로 가동할 수 있도록 에어컨과 제습기를 설치하여 항온, 항습을 유지하였고, 전원은 AVR을 사용하여 안정화시켰다. 또 시료 채취용 high volume tape sampler는 이 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 6 m, 내경 38 mm인 flexible hose)은 컨테이너 측면을 관통시켜 지상

약 5m 높이의 에어로졸이 포집될 수 있도록 설치하였다.

(2) Inductively Coupled Plasma Spectrophotometer

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

(3) Atomic Absorption Spectrophotometer

에어로졸의 수용성 양이온 성분은 원자흡수분광광도계(GBC사, model Avanta-P)를 사용하여 분석하였고, atomizer는 10cm와 5cm slot length의 burner head를 사용하였으며, Na, K, Ca, Mg용 single hollw cathode lamp를 사용하였다.

(4) Microwave Digestion System

에어로졸의 금속성분은 에어로졸 필터를 혼산용액에 침적시켜 마이크로파 분해장치로 용출시켰고, 마이크로파 분해장치는 미국 CEM사의 model MAR-5를 사용하였다.

(5) Ion Chromatograph

에어로졸의 주요 양이온 및 음이온 성분들은 DIONEX 사의 model DX-500 ion chromatograph와 Metrohm사의 Modula IC ion chromatograph를 사용하여 분석하였다. 이 때 분리용 컬럼은 음이온 분석에 Ionpac AG4A-SC/IonPac AS4A-SC 및 Metrohm Metrosep A-SUPP-4 분리관, 양이온 분석에는 Metrohm Metrosep Cation 1-2-6 분리관을 사용하였고, 검출기는 conductivity detector를 사용하였다.

(6) UV-Visible Spectrophotometer

수용성 양이온 성분 중 NH_4^+ 은 indophenol법 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 sampler와 PTFE(polytetrafluoroethylene) 필터를 사용하여 24시간 단위로 1998년 1월부터 2001년 12월까지 채취하였으며, 1998년에 144개, 1999년에 115개, 2000년에 104개, 2001년에 125개로 연구기간 동안 총 488개의 시료를 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/min 이 되도록 조절하였으며, 총 공기의 유량은 기록계의 기록지에 표시된 유속 및 시간을 대조하여 계산하였다.

2) 수용성 성분 분석

(1) 시료의 전처리



에어로졸을 채취한 PTFE 필터는 시료가 채취된 부분을 원형으로 잘라낸 뒤 다시 2등분하여 1/2은 수용성 성분, 나머지 1/2은 중금속 성분 분석에 이용하였다. 수용성 성분 분석용 필터는 에탄올 0.2 mL에 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 및 음이온 분석

NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 수용성 양이온 분석에는 앞에서 전처리를 거친 시료용액을 4 °C 냉장실에 보관한 상태로 사용하였다. 이들 양이온은 2001년까지는 원자흡수분광광도법, 그 이후에는 ion chromatography법으로 분석하였다. 원자흡수분광광도법에서 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 성분은 아세틸렌과 공기의 혼합 불꽃(10 cm slot length) 상에서 각

각 589.0 nm, 766.5 nm, 585.2 nm 파장의 광원으로, 또 Ca^{2+} 은 아세틸렌과 N_2O 의 혼합 불꽃(5cm 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 phenol nitroprusside와 sodium hypochloride 용액을 사용하여 발색시킨 후 자외-가시선분광광도계(640 nm)를 사용하여 indophenol법으로 분석하였다. 또 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 2001년초 이전까지는 IonPac AG4A-SC / IonPac AG4A-SC 분리관, 2.4 mM NaCO_3 / 2.25 mM NaHCO_3 용리액, 시료 주입량 25 μl 의 조건으로 ASRS suppressor와 conductivity detector를 이용하여 수행하였다. 그러나 2001년부터는 모든 양이온과 음이온을 ion chromatography법 (Metrohm, Modula IC)으로 동시에 분석하였다. 이 IC는 2개의 Metrohm Modula IC와 autosampler를 동시에 연결시킨 시스템으로 시료를 1회 주입하여 양이온과 음이온을 동시에 분석할 수 있도록 구성되었다. NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , 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 μL , eluent = 4.0 mM tartaric acid / 1.0 mM pyridine-2,6-dicarboxylic acid의 조건으로 분석하였다. 또 SO_4^{2-} , NO_3^- , 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 μL , eluent = 1.8 mM NaHCO_3 / 1.7 mM Na_2CO_3 , suppressor solution = 0.1 % H_2SO_4 의 조건으로 분석하였다. 이 때 검량선 작성시 사용한 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준급시약 (NH_4)₂SO₄, KNO₃, NaCl과 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 필터 테프론 vessel에 넣고 진한 질산 9 mL와 진한 염산 3 mL를 가한 후 마이크로파를 조사하여 10분 동안 온도를 175 °C로 올린다. 다시 이 온도에서 5분간 유지시켜 총 15분간 시료를 분해하였다. 이렇게 마이크로파 분해를 거친 용액은 0.45 µm 필터로 여과하여 불용성 입자를 거른(Whatman, 0.45 µm PVDF syringe filter) 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 금속성분과 황(S) 성분을 분석하였다. ICP-AES의 분석은 분석 성분들을 농도가 비교적 높은 고농도 성분들(Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S)과 농도가 낮은 저농도 성분들(Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd)로 분리하여 고농도 성분들은 Radial Plasma Torch법, 저농도 성분들은 Axial Plasma Torch법으로 simultaneous mode를 이용하여 분석하였다. 그러나 이처럼 여러 성분들을 simultaneous mode 법으로 동시에 분석했을 때 검출한계가 불량하거나 데이터의 재현성 또는 정밀도가 낮은 성분들, 또 QC 과정에서 문제가 있는 성분들은 각 성분별로 분리하여 sequential mode로 재분석 과정을 거쳤다. 그리고 최종 농도는 시료 용액을 3회 반복하여 ICP에 주입하여 측정된 결과를 평균하여 최종 데이터로 결정하였다. ICP 분석시 표준용액은 AccuStandard사의 ICP용 1000 ppm 용액을 초순수와 혼산용액으로 희석하여 조제하였다. 이 때 희석용매는 매트릭스 효과를 최소화시키기 위하여 시료의 전처리 과정과 동일한 비율로 HNO₃과 HCl을 혼합한 용액을 사용하였다. 검량선 작성시 사용한 표준용액은 시료의 농도 범위에 따라 고농도 성분들은 각각 0.1, 1.0, 5.0 µg/mL 용액, 저농도 성분들은 0.01, 0.1, 1.0 µg/mL 용액을 조제하여 사용하였고, 모든 성분들에 대해 3-point calibration을 적용하였다. 이 때 금속 및 황 성분 분석시의 ICP 기기 조건은 아래의 Table 1과 같다.

Table 1. Instrumental conditions and detection limits(3σ) of ICP-AES for metals and sulfur analyses.

| 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 | 0.0027-0.0045 | Fe | 259.837 | 0.0024-0.0051 |
| Ca | 317.933 | 0.0009-0.0012 | Na | 588.995 | 0.0036-0.0240 |
| K | 766.490 | 0.0015-0.0042 | Mg | 202.582 | 0.0051-0.0135 |
| Ti | 334.941 | 0.0015-0.0090 | Mn | 257.610 | 0.0002-0.0003 |
| Ba | 233.527 | 0.0033-0.0036 | Sr | 346.446 | 0.0015-0.0033 |
| Zn | 213.856 | 0.0003-0.0015 | V | 309.311 | 0.0012-0.0060 |
| Cr | 267.716 | 0.0027-0.0054 | Pb | 220.353 | 0.0057-0.0153 |
| Cu | 324.754 | 0.0024-0.0027 | Ni | 221.647 | 0.0006-0.0084 |
| Co | 228.616 | 0.0015-0.0027 | Mo | 202.030 | 0.0009-0.0039 |
| Cd | 214.438 | 0.0018-0.0033 | S | 182.034 | 0.0189-0.0423 |

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 황사의 영향 및 조성 고찰

중국은 서고 동저의 지형 특성을 갖고 있으며 다양한 기후형태가 나타난다. 황사는 연강수량 400 mm 이하이고, 사막이 대부분인 서북 건조지역에서 발원된다. 타클라마칸 사막은 타림분지 중서부에 있으며, 중국 사막 총면적의 52%를 차지하는 최대의 사막(1000 km × 400 km)이고, 타클라마칸 사막의 동북방향에 위치한 고비사막은 연 강수량이 30 mm밖에 안 되는 건조지역으로 바람이 강하다(전영신, 1999). 우리나라는 위도상 중위도 편서풍대에 위치하고 있어 황하유역과 중국 및 몽고사막 등에서 봄철 기온이 따뜻해지면 강한 한랭전선을 동반한 저기압이 발달할 때 그 전선 후면에 강풍과 함께 발생한 토양먼지가 매년 3~5월경에 편서풍을 타고 1,500~2,000 km이상의 거리를 이동하여 우리나라, 일본, 그리고 하와이까지 이동한다(전영신, 1999). 이러한 황사는 대기의 냉각화에 영향을 주는 직접적인 효과 외에도 구름을 생성하는 응결핵으로 작용하여 대기복사 체계에 영향을 주는 간접적인 효과도 있다. 대기중의 분진농도는 심할 경우 환경기준치의 2~3배 이상 초과하기도 하며, 식물의 기도를 막아 광합성 작용을 방해하여 식물에 피해를 준다. 황사현상이 발생하면 기관지염, 천식, 안질, 알레르기 등의 질환이 발생 또는 기존 질환이 악화되는 등의 질병을 유발하며, 다양한 염물질이나 중금속 등을 흡착할 수 있고, 대기중에서 아황산 가스를 황산으로 산화시키는 촉매의 역할을 할 수도 있다.

중국에서는 매년 황하에 들어오는 진흙, 모래가 16~20억톤이나 되어 비옥한 땅이 쓸려가고 식물이 성장할 지표층이 파괴되고, 농업생산의 피해는 물론 식생이 파괴된 후 황하 중류는 황막하게 되어, 하류는 진흙, 모래 퇴적에 의한 수해를 보게된다. 이러한 결과로 중국에서 황사에 대한 연구는 무척 중시되고 있다. 중국 전체 토지에서 1950년대부터 1970년대 말에 걸쳐 산림 감소, 표토 유실과 모래 이동 등으로 사막화된 토지가 1500 km²/년의 속도로 확대되고 있다. 지금은 109,000 km²의 국토가 사막화되고, 이것은 중국 총면적의 11.4%를 차지한다. 이 같은 환경 정화의 대책으로서 이 지역에 방풍림, 전국의 녹화, 사막의 개조 등에 힘을 기울이고 있다. 중국 대륙의 황사현상은 발생시각이 기록된 508개의 사례를 보면 계절적으로 주로 봄에 발생하며, 1년 중 약 1/4이 4월

에 발생하는 것으로 조사되어 있다. Zang(1983)에 의하면 중국 최근 500년간의 우토 빈도와 온도 지수와 관계로부터 온도 지수가 근대의 기상관측 값과 양호한 상관관계를 나타내는 것으로 알려졌다. 우토 빈도와 기온이 반비례하고 그 역상관계수는 0.6 정도이다. 이것은 기후의 한랭기에 황사 침강이 많았다는 것을 뜻한다. 예를 들면 한랭기(1961년~1970년, 1811~1900년)에 평균 우토 빈도가 3.7회/10년인데 비해, 온난기(1511~1620년, 1721년~1780년)에는 2.1회/10년 밖에 안되었다. 황사 침강량은 사료도 적고, 목측으로 관측되었기 때문에 정확한 추산은 어려우나 최근 500년간의 황하 하류에 걸친 8회의 기록을 분석해서 한랭기후에 황사 침강이 다발하며 동시에 강도도 큰 것을 발견하였다. 이 먼지 폭풍의 빈도와 규모가 한랭기와 온난기의 사이에서 차가 있는 것은 대기 대순환의 형태가 다르기 때문이라 보고되고 있다(전영신 등, 1999).

우리 나라에서 관측되는 봄철의 황사 자체는 자연 발생적인 현상이지만, 이 시기에 측정된 여러 대기 오염물질의 농도 변화는 중국으로부터 장거리 이동되는 대기오염물질의 영향을 좀 더 가시적으로 확인할 수 있는 근거 자료로 이용될 수 있다. 중국공업 지역에서 배출된 오염물질이 24시간 후 우리나라에 도착한다고 가정할 경우 SO₂의 22%가 SO₄²⁻로 변환되며, 10월보다는 12월에 SO₄²⁻/SO₂ 몰 비가 크게 나타난다(한진석 등, 1998). 그리고, 중국에서 1995년도에 배출된 SO₂의 양은 3,100만톤으로 우리나라의 약 20배에 달하고(박순용 등, 1997), 중국 산둥반도 남서쪽의 청정 지역인 Qingdao의 SO₂ 농도가 우리나라 청정지역인 태안반도의 약 20배, SO₄²⁻는 거의 5배인 것으로 조사되었다(문길주 등 1998). 황사의 원료라고 할 수 있는 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 토양성분이외에도 이동과정 중에서 오염된 지역의 가스상 물질들이 추가된다. 그리고 가스와 입자의 상호작용에 의해 SO₂, NO_x, 등의 가스상 물질이 입자표면에 흡착되어 황산염이나 질산염 등이 많이 생성되는 것으로 조사되었다 (Zang Daihou, Iwasaka Yasunobu 1999).

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, SO₄²⁻ 유입량은 가을에 11 ~ 28 톤/hr, 겨울에 100 ~ 110 톤/hr 정도로 추정되고 있다. 이는 겨울철에 막대한 황화합물이 중국으로

부터 우리나라로 유입되고 있음을 의미한다. 특히 중국으로부터의 유입량을 연 기준으로 환산하면, 겨울철 SO₂의 유입량은 1994년도 우리나라 아황산가스 배출량의 150%를 상회하고 있으며, SO₄²⁻도 40%정도인 것으로 추정되었다(문길주 등, 1998). 또한 한반도로 유출입 되는 아황산가스와 황산염을 모델링을 이용해 선정한 것을 보면, 서해안으로 유입되는 아황산가스는 기상조건에 따라 109 ~ 238 톤/hr, 황산염은 32 ~ 48 톤/hr이며, 황산염은 최고 95%에서 최저 50%가 중국으로부터 유입되는 것으로 추정되었다. 반면, 동해안을 따라 유출되는 오염물질은 아황산가스 22 ~ 25%, 황산염 46 ~ 75%가 한반도의 오염물질인 것으로 추정되었다. 또한 중국으로부터 서해안을 통해 유입되는 아황산가스는 최고 82%까지 한반도에 침적되는 것으로 추정되고 있다 (Zang Daihou, Iwasaka Yasunobu 1999; Guttikunda Sarath K. *et al* 2003). 우리나라에서 발생한 최근 10년간의 황사횟수와 황사일수를 Figure 1 ~ Figure 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 최근에 황사횟수와 황사일수가 증가추세를 보이고 있으며, 2001년에 황사발생횟수가 가장 많고 황사가 발생한 일수도 가장 많음을 알 수 있다. 2001년에는 예전의 봄철 황사와는 달리 1월 및 12월에 이례적으로 일찍 황사가 발생하였으며 그 영향권 또한 겨울황사로서 전국적인 규모로 진행된 것으로 확인되고 있다 (Kim B.G., Park S.U. 2001). 봄철에 발생하는 황사현상이 점점 장기간에 걸쳐 지속적으로 발생하고 있고, 봄뿐만 아니라 겨울철에도 전국적으로 발생하는 것은 중국의 사막화가 급속히 진행되고 있음을 의미한다. 우리나라의 황사현상은 대개 1 ~ 3일 정도 지속된 후 양쯔강 부근에서 생긴 이동성 고기압이나 북태평양에서 확장된 고기압에 밀려 소멸되며, 심한 경우 일주일 이상 지속되기도 한다(김양균, 1989, 1990). 그러한 황사입자는 북태평양의 바다 밑에 대량으로 퇴적되어 대규모 토사 이동 현상으로 일으키며, 또한 대기 부유분진의 주요 성분이 된다(Chung, 1980).

황토의 주성분은 장석, 석영 등으로 황토 성분은 SiO₂, Al₂O₃, FeO, MgO, Na₂O, CaCO₃을 함유하고 있고, 이 중 가장 많이 분포되어 있는 원소는 Si > Ca > Al > Fe의 순인 것으로 알려져 있다(Mori Ikuko *et al* 2002). 일반적으로 비황사시의 부유분진은 연소입자를 다량으로 함유하고 미세 입자의 비율이 높으나 황사시에는 토양입자 및 조대입자의 함유율이 높은 것으로 조사되었다(Lee J.H., 2001; 김양균 1990). 우리나라에는 매년 3~5월에 황사가 관측이 되는데, 평상시에는 10~50 µg/m³인 먼지농도가 100~500 µg/m³으로 증가하며, 황사의 주성분인 Si, Al, Ca, K, Na 등의 농도가 상승한다. 고

비사막에서 발생한 황사(1993년 4월 23일 ~ 26일)를 대상으로 수치실험 결과, 24시간 후(4월 24일)에 고비사막지역에서 평균농도는 약 $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이였으며, 최고농도는 $2105 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타냈고, 48시간 후(4월 25일) 최고 농도는 중국 Shanxi 지역에 $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 72시간 후(4월 26일)에는 인천으로부터 서쪽으로 200 km 떨어진 서해안에 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 나타내었다. 그리고 1993년 4월 23일 ~ 26일에 발생한 황사의 경우 총 황사 발생량 104백만톤 중 92%에 해당되는 96백만톤이 침적되고, 2%에 해당되는 2백만톤은 5,200 m 고도 내에 부유되며 나머지 6%에 해당되는 6백만톤은 우리나라 동해를 빠져 나가는 것으로 추정되었고, 한편 황사기간 동안 발원지에 67백만톤, 우리나라에 5천톤 정도 침적되는 것으로 추정되었다(국립환경연구원, 1997).

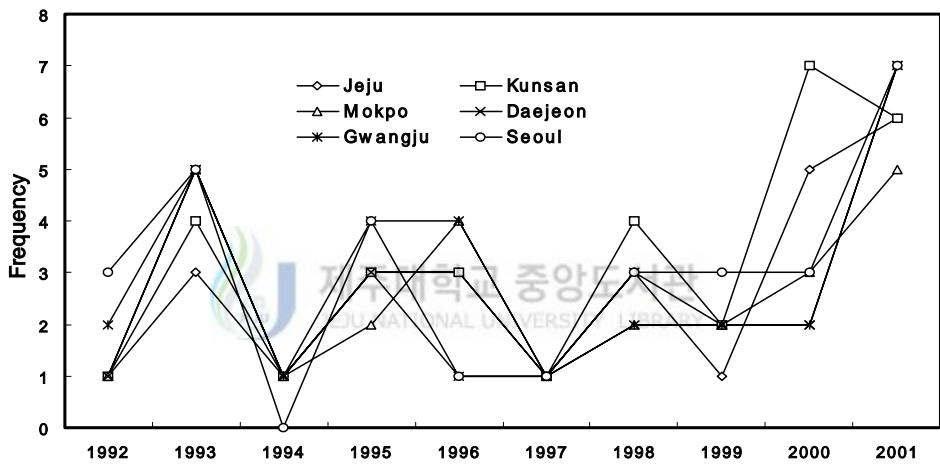


Figure 1. The number of local Yellow Sand events between 1992 and 2001.

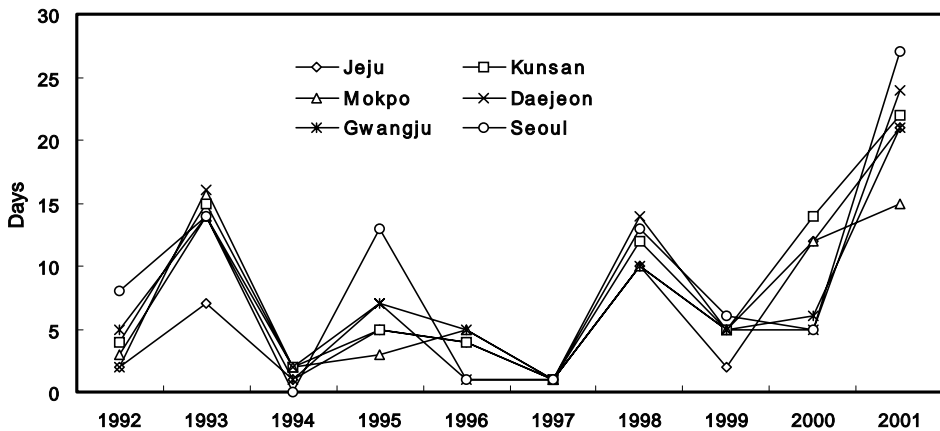


Figure 2. The number of local Yellow Sand event days between 1992 and 2001.

한편 일본에서 채취된 황사의 화학 조성 연구 결과를 보면, 황사는 주로 조암광물인 석영, 장석, 및 점토 광물인 이라이트로 구성되어 있는 것으로 발표되고 있다. 이것은 황사의 원료라고 생각되는 중국북부의 사막토양의 특징을 갖기 때문이다. 두 번째 황사의 특징은 황사가 포함하고 있는 점토광물 중에는 이라이트가 차지하는 비율이 상당히 높은 것을 특징으로 들 수 있다. 이라이트는 그 층상구조 사이에 K를 혼합하고 있는 점토광물이며, 그 점에서 보면, K는 황사의 주성분과 특별한 관계가 있는 원소이다. 일본에 침적되는 황사의 화학조성을 보면, 매년 3~5월에 황사가 나타나고 평상시의 $10\sim 50\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도에서 $100\sim 500\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도로 증가하며 황사의 주성분인 Si, Al, Ca, K, Na 등의 농도가 급상승하는 것으로 조사되고 있다. 미조바다케, 마무로, 오오사카에서 채집한 황사 에어로졸의 입경별 원소 조성을 중성자 방사화 분석법에 의해 측정된 결과에 의하면 미세입자 중 농도 당 조대입자 중 농도의 백분율이 Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu, Hf, Ta 및 Th의 원소 농도가 황사현상에 급상승하고, Cl, Zn, As, Se, Br 및 Sb의 원소농도는 크게 변하지 않는 것으로 보고되고 있다. 또한 田中 등은 일본 대기오염을 측정된 결과 4월에 Al, K, Ca, Sc, Ti, Rb, Cs 등의 원소 농도가 평균치에 비해서 현저하게 높다는 것을 지적하고 있으며, 일본 동부보다는 서부에서 큰 차이를 보이고 있다. 또한 황사 에어로졸 성분은 평상시의 대기 에어로졸과 비교하여 NH_4^+ , Cu, Zn, Pb는 상대적으로 감소하고, NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca, K, Mn, Sr의 농도가 증가하는 것으로 알려지고 있다. 수용성 침출액의 pH가 평상시 대기 에어로졸의 경우는 약 산성을 보이는 것에 비해 황사 에어로졸은 약 알칼리성을 보이고, 농도의 증가를 보인 Ca, K, Mn, Sr은 주로 토양 중에 포함되어 있는 성분으로 조사되었다. 대기 에어로졸 중의 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 은 2차 생성 입자의 대표적인 성분으로서 중요한 물질이다. Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 는 암모늄염 에어로졸의 형태를 이루고, 조대입자 군중에 존재하는 음이온 중은 나트륨 염의 형태로서 존재하는 것이 실험적으로 확인되어 있다(hara *et al*, 1983). 황사 현상시에는 비황사시에 비해, Cl^- 농도에 거의 변화가 없지만, NO_3^- , SO_4^{2-} 의 농도가 증가하는 경향이 있다. 미세입자 중의 농도가 그렇게 크게 변화하지 않는데 비해 조대입자의 NO_3^- , SO_4^{2-} 농도가 증가하는 경향을 보이는데, Winchester 등은 SO_4^{2-} 농도 증가가 황사 발원지 근방의 토양 중에 많이 포함되어 있는 CaSO_4 에 유래하는 것으로 추정하고 있다(http://www.metreire.kr/appliweb/res_grp/yellowsand/seminar/chun.htm).

2. 에어로졸 분석 결과

1) 수용성 성분의 연도별 비교

1998년 1월부터 2001년 12월까지 고산 측정소에서 채취한 총 488개의 시료에 대해 수용성 성분들을 분석하고 그 결과를 나타내었다. 결과 Table 2에서 보는 바와 같이 4년간 측정된 에어로졸 수용성 성분들의 평균 농도는 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 로 SO_4^{2-} 가 가장 높은 농도를 보였다. 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 $7.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2001년 $6.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2000년에 최고값을 나타내고 2001년에는 감소했다. SO_4^{2-} 는 주로 대기 중으로 배출된 1차 오염물질 SO_2 가 대기 중에서 화학적인 변환을 거쳐 생성된 2차 오염물질로 알려지고 있다. 그리고 부분적으로 해양의 영향을 받고 있다 (Arimoto *et al.*, 1996). 제주지역의 SO_2 의 배출은 난방이 22.9%, 산업활동 13.2%, 수송 8.0%, 화력발전이 55.9%로 기여하고 있는 것으로 조사되고 있지만, 해양기원의 SO_2 는 대기중에 존재하는 전체 황 화합물 중 자연적인 발생원에 의한 양은 인위적 오염원에 의한 양의 약 40% 정도이고, 주로 해양 및 토양 미생물의 성장 대사과정에서 발생하는 높은 휘발성 물질인 것으로 알려져 있다. 본 연구가 수행된 고산 측정소의 경우 해안가에 위치하고 있어서 해염의 유입이 비교적 큰 편이다. 이는 Na^+ 와 Cl^- 의 농도가 타 지역에 비해 훨씬 높은 것으로도 쉽게 확인할 수 있으며, 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 2와 Figure 3에서 nss-SO_4^{2-} 는 비해염 (non-sea salt) SO_4^{2-} 의 농도로 SO_4^{2-} 의 총 농도에서 해염의 유입에 기인한 SO_4^{2-} 의 농도를 뺀 $[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.251$ 의 식에 의해 계산된 농도이다. 이러한 nss-SO_4^{2-} 농도는 대체적으로 해양 영향을 배제한 다른 발생기원의 SO_4^{2-} 농도로 볼 수 있으며, 주로 인위적 요인에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다. 1998년, 1999년, 2000년, 2001년의 nss-SO_4^{2-} 평균농도는 각각 $6.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $5.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $6.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $5.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2000년에 가장 높은 농도를 보였고, 2001년에는 다소 감소하는 경향을 보였다. NO_3^- 는 SO_4^{2-} 와 마찬가지로 대부분 인위적 요인의 발생기원을 나타내고, 2차 생성입자의 대표적인 성분이다. NO_3^- 의 경우 토양중의 NH_4^+ 이 질화 세균에 의해서 NO_3^- 으로 전환되어 토양 입자가 대기 중으로 유입되면서 에어로졸에 유입될 수도 있다. 또 낙뢰나 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(박경윤 등, 1994). NO_3^- 의 연도별 평균농도는 1998년 $1.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1999년 $1.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2000년 $2.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2001년 $1.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2000년에 가장 높고, 2001년에는 다소 감소해 SO_4^{2-} 와 약간 다른 경향을 나타내었다. 제주지역의 경우 도시지역에 비해 산업 시설이 거의 없고, 인구밀도도 훨씬 낮은 점을 감안하면 다른 요인보다는 자동차의 영향이 상대적으로 크게 작용할 가능성이 있다. 그러나 측정소가 국도와 떨어져 있어서 이동오염원과 먼오염원이 영향을 크지 않는 곳에 위치하고 있고 국내에서는 가장 청정한지역 이기 때문에 이러한 인위적 오염 성분이 유입 경로를 다각도로 조사해 볼 필요가 있다. SO_4^{2-} 와 NO_3^- 다음으로 높은 농도를 보인 성분은 Na^+ 와 Cl^- 이다. 1998년부터 2000년도까지 Na^+ 의 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 보였나 2001년의 경우 Na^+ 는 $2.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Cl^- 은 $2.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 크게 증가하였다. 이는 내륙지방에 비해 상대적으로 높은 값으로 고산 측정소의 위치가 해안가에 인접해 있기 때문에 해염 성분이 크게 영향을 미친 것으로 보인다(Gordan, 1997). 대부분 도시지역 에어로졸은 산업시설, 수송, 발전소 및 자연적 기원의 일차적인 입자상 물질 배출원에 의해 생성된 에어로졸과 기체입자 변환과정에서 의해 생성된 이차적인 물질들로 구성되어 있고, 도시지역의 에어로졸은 발생원으로부터 떨어진 거리나 기상 조건에 따라 농도 변화가 매우 심한 특징을 나타낸다(Seinfeld and Pandis, 1998; 김지영 등, 1997). 그러나 본 연구가 수행된 제주도 고산은 내륙지역에 비해 매우 청정한 지역이고 또한 바다와 접해 있어 해양기원의 에어로졸에 의한 영향을 직접적으로 받는 지역으로, 에어로졸 농도는 서울이나 충남 안면도에 비해 월등히 낮고, 청정지역의 에어로졸 분포 특성을 나타내는 것으로 조사되고 있다(김지영 등, 2002). 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 $1.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2001년 $1.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 측정되었다. 이는 SO_4^{2-} 의 농도변화와 잘 일치하는 결과로 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 두 성분은 상호 상관성이 큰 것으로 보인다. 또 다른 특징은 일반적으로 내륙지방에서는 인위적 오염물질인 NH_4^+ 가 Na^+ 보다 훨씬 높은 농도를 나타내나 본 연구에서는 오히려 Na^+ 가 더 큰 농도를 보이고 있는데, NH_4^+ 는 인위적 기원, Na^+ 는 해양기원의 성분임을 감안하면, 비교적 오염원의 영향이 크지 않음을 의미한다. 또한 Ca^{2+} 성분은 1998년 $0.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1999년 $0.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$

m³, 2000년 0.51 μg/m³, 2001년 0.83 μg/m³로 2001년이 가장 높은 농도를 나타내었다. Ca²⁺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, 본 연구 4년 기간 중 2001년이 훨씬 많고, 예전의 봄철황사와는 달리 이례적으로 황사가 일찍 발생했으며, 3월에만 전국적으로 15일이나 황사가 관찰되었는데, 이에 대한 영향이 크게 작용한 것으로 보인다. 그러나 이에 대한 정확한 원인은 토양의 지표성분인 다른 금속성분들과의 관계를 더 파악해야 될 것으로 생각된다.

Table 2. Annual mean concentrations(μg/m³) of water-soluble components during the period of 1998 to 2001

| Com- ponent | 1998 | | 1999 | | 2000 | | 2001 | |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | Mean | SD | Mean | SD | Mean | SD | Mean | SD |
| NH ₄ ⁺ | 1.49 | 1.36 | 1.22 | 0.86 | 1.66 | 1.09 | 1.24 | 1.23 |
| Na ⁺ | 1.82 | 1.32 | 1.82 | 1.39 | 1.85 | 1.19 | 2.63 | 1.84 |
| K ⁺ | 0.44 | 0.39 | 0.37 | 0.33 | 0.37 | 0.32 | 0.32 | 0.31 |
| Ca ²⁺ | 0.60 | 1.03 | 0.45 | 0.58 | 0.51 | 0.54 | 0.83 | 1.57 |
| Mg ²⁺ | 0.25 | 0.16 | 0.27 | 0.2 | 0.26 | 0.16 | 0.33 | 0.25 |
| SO ₄ ²⁻ | 6.95 | 5.09 | 6.28 | 3.84 | 7.10 | 3.51 | 6.22 | 4.44 |
| NO ₃ ⁻ | 1.84 | 1.73 | 1.93 | 1.36 | 2.06 | 1.70 | 1.96 | 1.85 |
| Cl ⁻ | 1.59 | 1.72 | 1.80 | 2.60 | 1.64 | 1.76 | 2.38 | 2.81 |
| nss- Ca ²⁺ | 0.53 | 6.93 | 0.38 | 5.06 | 0.44 | 2.95 | 0.72 | 9.37 |
| nss- SO ₄ ²⁻ | 6.50 | 5.07 | 5.83 | 3.84 | 6.63 | 3.51 | 5.56 | 4.35 |

SD: Standard Deviation

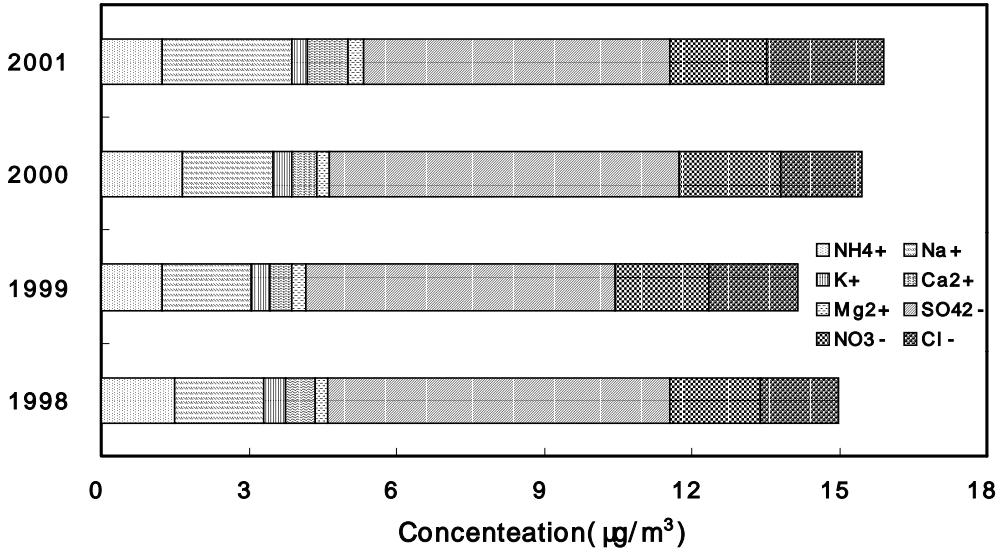


Figure 3. Comparison of annual mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water - soluble component during the period of 1998 to 2001

2) 금속 및 황 성분의 연도별 비교

에어로졸의 구성 성분 중 S, Na, Al, Ca, Fe, K, Mg, Zn, Ti, Pb, Mn, V, Ba, Sr, Cu, Ni, Cr, Mo, Co, Cd, 19개 금속과 S성분에 대해 농도를 분석하여 Table 3에 수록하였고, 결과를 Figure 4 ~ Figure 6에 비교하였다. 1998년부터 2001년 4년 동안 금속 성분들의 평균농도를 비교해 본 결과 $S > Na > Al > Ca > Fe > K > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ba > Sr > Cu > Ni > Cr > Mo > Cd > Co$ 의 순으로 주로 인위적 발생 기원을 나타내는 S 농도가 가장 높고, 다음으로 Na, Al, Ca, Fe, K, Mg 등의 토양 및 해염 성분들이 대체적으로 높은 농도를 보였다.

또한 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 $S > Na > Ca > Al > Fe > Mg > K > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ba > Ni > Sr > Cu > Cr > Cd > Mo > Co$, 2001년에는 $S > Na > Al > Ca > Fe > K > Mg > Ti > Zn > Pb > Mn > V > Ba > Sr > Ni > Cu > Cr > Cd > Mo > Co$ 의 순으로 높은 농도를 보였다. 이 중 비교적 농도가 높은 S와 Al, Ca, Fe, Na, Mg 농도를 비교해 보면 S

는 1998년, 1999년, 2000년 2001년에 각각 연평균 $1.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2000년에 가장 높은 농도를 보였다. 또 토양의 지표성분인 Al은 1998년, 1999년, 2000년 2001년에 각각 $1.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 1998년에 가장 높은 농도를 보였고 다음으로는 2001년에 높게 나타났다. 또 Ca은 각각 $0.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Fe은 각각 $0.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$, K은 각각 $0.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, Ca, Fe, K모두 1998년에 가장 높은 농도를 보이고, 다음으로 2001년에 높은 농도를 보이고 있다. 해염의 주요 성분인 Na과 Mg의 농도는 1998년, 1999년, 2000년, 2001년에 Na가 각각 $1.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Mg는 각각 $0.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 2000년에 비해 2001년에는 대체적으로 이들 성분들 중 Al, Fe, Ca, K은 증가했고, Na, Mg, S은 다소 감소했다. 즉 토양 성분들과 해염성분이 서로 다른 농도변화를 나타내고 있다. 대기 중의 부유분진은 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. 이렇게 대기 중에 부유하고 있는 에어로졸 입자들은 성분, 조성이나 입자 크기에 따라 인간의 건강이나 식물의 생육에도 크게 영향을 미치고, 다양한 종류의 대기오염물질을 흡착한 상태로 부유된다. 일반적으로 각 성분별 발생기원을 보면 Al, Ca, Fe, Zn, Mn, Mg 등은 토양 혹은 먼지의 비산에 의해 발생되는데, Fe은 광산의 철광석에서의 용출, 갯내 용수, 선광공정, 폐석, 폐광 등의 폐수중에서, 제철공업에서는 산세공정에서 금속철이 Fe^{2+} 으로 용출하여 산성폐수나 세정폐수에 혼입 된다. 연도별 Fe의 농도를 비교해보면, 2000년에 비해 2001년에 다소 증가하는 경향을 보이고 있는데, 제주도에 산업시설이 없음을 감안하면, 2001년에는 황사일수가 많았기 때문에 토양 지표성분인 Fe의 농도가 증가한 것으로 보여진다. 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 1998년에 $24.4 \text{ng}/\text{m}^3$, 1999년에 $17.2 \text{ng}/\text{m}^3$, 2000년에 $17.8 \text{ng}/\text{m}^3$, 2001년에 $22.8 \text{ng}/\text{m}^3$ 로 Fe과 같이 1998년에 이어 2001년에 높은 농도를 보이고 있다. Zn은 첨아연광(ZnS), 홍아연광(ZnO), 맥아연광(ZnCO_3) 등으로 각종 암석에 함유되어 있고, 동식물에도 널리 분포되어 있다. Zn은 인체에 필수인 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, 2000). Zn의 연도별 농도를 비교해 보면, 1998년에 46.9 ng/m³, 1999년에 39.5 ng/m³, 2000년 45.8 ng/m³, 2001년에 37.3 ng/m³로 1998년에 가장 높은 농도를 보이고 2001년에는 2000년도에 비해 다소 감소하였다. Ni, V 등은 연료의 연소 과정에서 생성되며, V의 경우는 퇴적암 속에 널리 분포되어 있다. 이러한 V는 1998년에 8.9 ng/m³, 1999년에 7.5 ng/m³, 2000년에 7.3 ng/m³, 2001년에 9.0 ng/m³으로 2001년에 최고의 농도를 보였고, Ni은 1998년에 3.4 ng/m³, 1999년에 2.8 ng/m³, 2000년에 4.9 ng/m³, 2001년에 4.2 ng/m³으로 2000년도에 비해 다소 감소하였다. 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, Pb를 포함한 Cu, Cd, Zn, Cr 등은 소각 과정에서 발생되기도 한다. Pb의 농도를 보면 1998년에 37.7 ng/m³, 1999년에 46.9 ng/m³, 2000년에 41.5 ng/m³, 2001년에 31.9 ng/m³로 4년 중 2001년에 가장 낮은 농도를 보였다. 또 Cu는 식물 및 동물의 필수 원소로서 생물체내의 미량 성분으로 자연계에 널리 분포되어 있고, 토양, 천연수, 해수, 그리고 생물기원의 석탄, 석유등에도 농축되어 있다. Cu의 섭취량은 평균 1.6 mg이지만, Cu를 500 mg/kg 이상 다량으로 섭취할 중독증상을 보이고, 중독의 특징은 간세포의 괴사, 간경변 및 당뇨병과 관계가 있다. 이러한 Cu의 농도는 1998년에 3.5 ng/m³, 1999년에 3.9 ng/m³, 2000년에 4.7 ng/m³, 2001년에 3.7 ng/m³로 2000년에 가장 높은 농도를 보였다. Cd는 특히 첨가연광(ZnS) 및 맥아연광(ZnCO₃)에 함유되어 있고, Zn과 함께 자연계에 널리 분포되어 있다. Cd은 다량 섭취할 경우 신장장애와 골연화 현상을 일으킨다. Cd는 물이나 음식 혹은 분진을 통하여 인간의 체내로 들어오게 되며 용해된 형태에서는 신속하게 체내에 흡수되며, 간이나 신장에 영향을 주게 된다. 심할 경우 폐부종이나 영구적인 폐의 손상을 입을 수도 있다(안승구 등, 2001). Cd의 농도는 1998년에 0.7 ng/m³, 1999년에 0.6 ng/m³, 2000년에 1.3 ng/m³, 2001년에 0.9 ng/m³로 2000년에 가장 높은 농도를 보였다. Cr은 지각 중에 0.01 %정도 함유되어 있고, 자연에는 주로 크롬철광(FeOCr₂O₃)으로 산출된다. 크롬은 생체에서 필수 원소로서 글루코스나 지방질의 대사, 단백질합성에 관여하고 있으며, 또한 단백질 분해 효소의 한 성분이 되고 있다. 크

롭이 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 궤양이나 폐암, 비충격친공 등을 일으키는 것으로 알려져 왔다(<http://here.cb21.net/report-94-4.html>). Cr의 농도는 1998년에 2.4 ng/m^3 , 1999년에 2.9 ng/m^3 , 2000년에 2.9 ng/m^3 , 2001년에 2.8 ng/m^3 로 1999년부터 2001년까지 거의 비슷한 수준을 보이는 것으로 조사되었다. Mo는 Pb와 거의 같은 정도로 지각에 함유되어 있으며, 생물체내에 미량으로 존재하고 바닷물 속에도 소량 존재한다. Mo의 농도는 1998년부터 2001년까지 연도별로 각각 1.2, 1.1, 1.0, 0.8 ng/m^3 로 2001년에 가장 낮은 농도를 보이고 있다.

반면에 경금속류인 Na, K, Mg 등은 주로 해염 또는 토양으로부터 유입되고 있으며, 이 중 Na는 1998년부터 2001년까지 연도별로 각각 1.35, 1.31, 1.48, $1.39 \mu\text{g/m}^3$, K은 1998년부터 2001년까지 연도별로 각각 0.62, 0.28, 0.39, $0.58 \mu\text{g/m}^3$, Mg은 1998년부터 2001년까지 연도별로 각각 0.49, 0.33, 0.48, $0.46 \mu\text{g/m}^3$ 의 농도를 나타내었다. 즉 Na과 Mg은 2000년도에 비해 2001년에 감소했으나, K은 2000년에 비해 2001에 증가하는 상반된 경향을 보였다. 또한 Ba는 Ca와 함께 널리 지각에 존재하며, Ba의 농도는 1998년부터 2001년까지 연도별로 각각 7.5, 4.6, 5.9, 6.7 ng/m^3 을 보였다.

Table 3. Annual mean concentrations of sulfur and metal components during the period of 1998 to 2001

| Component | 1998 | | 1999 | | 2000 | | 2001 | | |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | Mean | S.D. | Mean | S.D. | Mean | S.D. | Mean | S.D. | |
| $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Al | 1.12 | 2.57 | 0.42 | 0.34 | 0.55 | 0.86 | 0.87 | 1.68 |
| | Fe | 0.79 | 1.46 | 0.39 | 0.44 | 0.50 | 0.62 | 0.75 | 1.69 |
| | Ca | 0.94 | 2.23 | 0.54 | 0.57 | 0.59 | 0.64 | 0.76 | 1.66 |
| | Na | 1.35 | 0.97 | 1.31 | 0.91 | 1.48 | 1.12 | 1.39 | 1.28 |
| | K | 0.62 | 0.97 | 0.28 | 0.28 | 0.39 | 0.36 | 0.58 | 0.96 |
| | Mg | 0.49 | 0.84 | 0.33 | 0.26 | 0.48 | 0.37 | 0.46 | 0.75 |
| | S | 1.96 | 1.62 | 1.76 | 1.19 | 2.24 | 1.69 | 1.64 | 1.37 |
| ng/m^3 | Ba | 7.5 | 11.6 | 4.6 | 4.5 | 5.9 | 7.5 | 6.7 | 11.9 |
| | Cd | 0.7 | 0.4 | 0.6 | 0.4 | 1.3 | 0.8 | 0.9 | 0.8 |
| | Co | 0.8 | 1.0 | 0.7 | 0.6 | 0.6 | 0.5 | 0.6 | 0.9 |
| | Cr | 2.4 | 4.2 | 2.9 | 3.2 | 2.9 | 4.9 | 2.8 | 3.4 |
| | Cu | 3.5 | 3.3 | 3.9 | 3.7 | 4.7 | 3.6 | 3.7 | 4.0 |
| | Mn | 24.4 | 32.5 | 17.2 | 16.1 | 17.8 | 21.9 | 22.8 | 33.8 |
| | Mo | 1.2 | 0.8 | 1.1 | 0.8 | 1.0 | 0.7 | 0.8 | 0.7 |
| | Ni | 3.4 | 3.0 | 2.8 | 1.9 | 4.9 | 4.6 | 4.2 | 4.5 |
| | Pb | 37.7 | 52.2 | 46.9 | 46.1 | 41.5 | 43.9 | 31.9 | 38.3 |
| | Sr | 6.2 | 8.3 | 3.8 | 3.2 | 4.9 | 4.1 | 5.4 | 7.9 |
| | Ti | 40.0 | 51.4 | 31.7 | 30.4 | 30.0 | 38.0 | 42.0 | 65.3 |
| | V | 8.9 | 11.5 | 7.5 | 4.3 | 7.3 | 6.4 | 9.0 | 12.9 |
| | Zn | 46.9 | 40.1 | 39.5 | 48.3 | 45.8 | 46.4 | 37.3 | 47.5 |

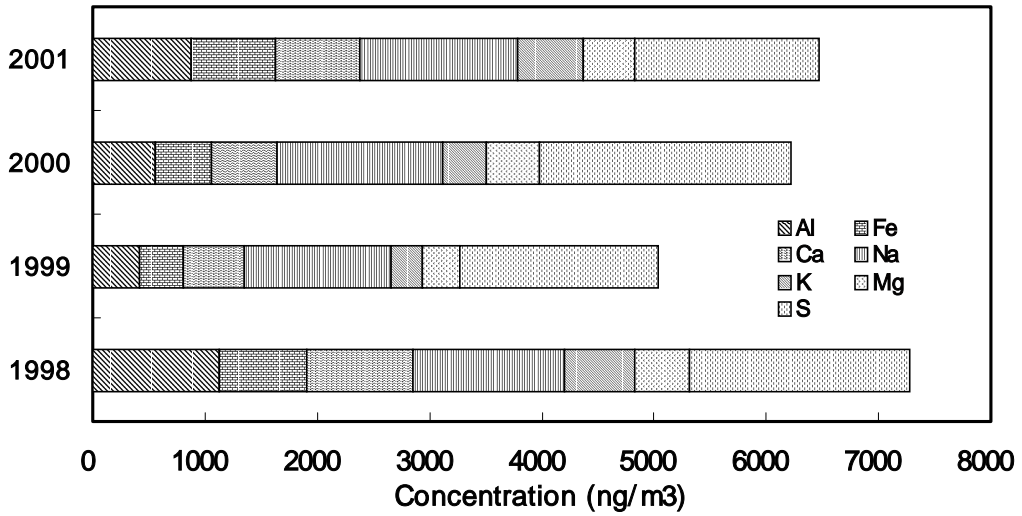


Figure 4. Comparison of annual mean concentrations of major metal and sulfur components during the period of 1998 to 2001.

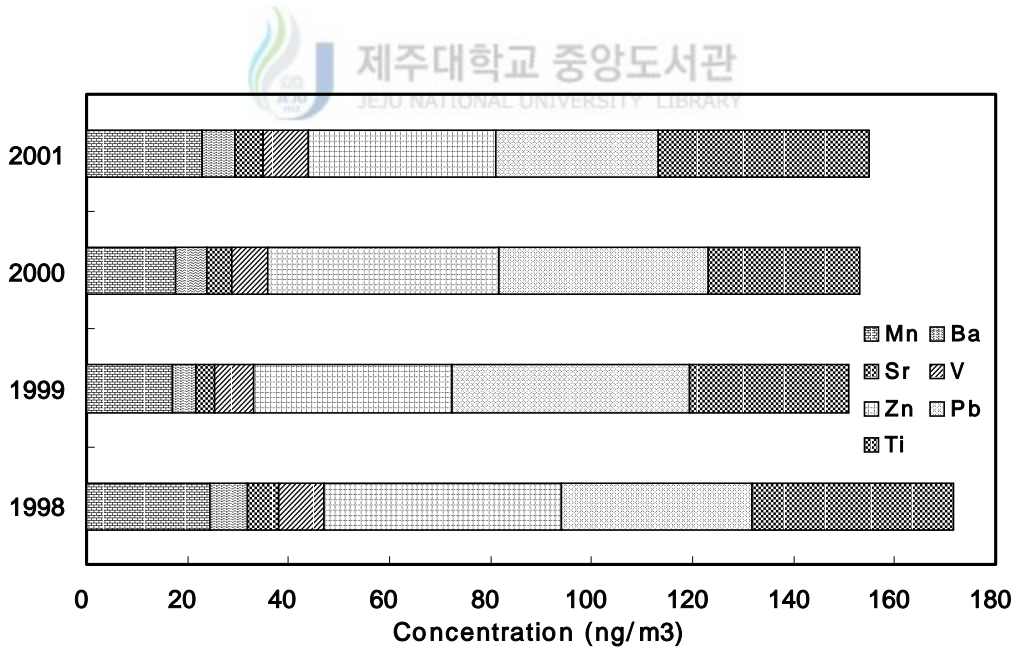


Figure 5. Comparison of annual mean concentrations of metal components during the period of 1998 to 2001.

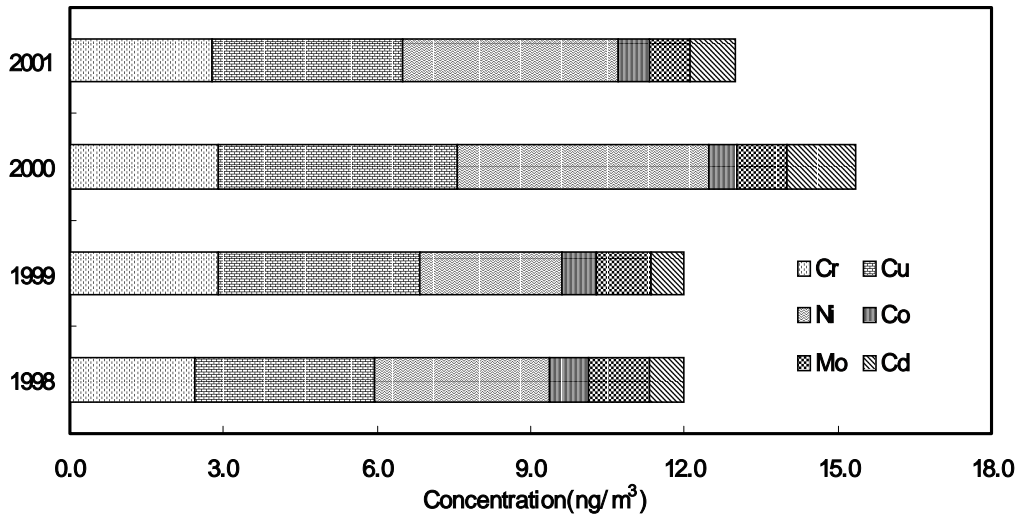


Figure 6. Comparison of annual mean concentrations of metal components during the period of 1998 to 2001.

3) 계절별 농도 비교

대기 에어로졸 성분의 계절별 특성을 알아보기 위하여 수용성 성분의 농도를 계절별로 비교하여 그 결과를 Table 4, Figure 7에 수록하였다. 계절별 평균농도를 비교해 본 결과 전체적으로는 $\text{ness-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 순으로 나타났고, 양이온 중에서는 Na^+ 의 농도가 가장 높고, 다음으로 NH_4^+ 농도가 높게 나타났다. 본 연구에서 에어로졸 시료를 채취한 고산 측정소는 바람이 많은 해안가에 근접해 있어서 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 1.93, 1.80, 2.23, 2.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 여름에 가장 낮은 농도를 보이고 있고, 바람이 강한 가을과 겨울에 높은 농도를 보이고 있다. NH_4^+ 의 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 평균농도가 각각 1.58, 1.25, 1.34, 1.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 봄철에 가장 높은 농도를 보였다. 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. 봄철에는 비료의 사용량 증가로 NH_3 의 농도가 상승하고, 여름에는 동물의 배설물이나 식물의 부패가 높은 기온의 영향으로 활발히 이루어지면서 NH_3 의 발생량이 증가하는 것으로 알려져 있다(Carmichael *et al.*, 1996). 그러나 본 연구에서 여름철에 농도가 비교적 낮게 나타나는 원인은 강우의 세정효과(washout effect)에 기인한 것으로 추정되며, 이전에 고산지역에서 측정, 보고된 결과들과도 조금 상이한 결과이다. Ca^{2+} 의 농도 역시 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 1.08, 0.17, 0.43, 0.60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 큰 농도 증가를 나타내었고, 여름철에 가장 낮은 농도를 보였다. 황사의 영향에 기인한 것으로 보이는 토양의 지표 성분인 Ca^{2+} 가 봄철에 이와 같이 농도가 증가하는 것은 제주지역의 대기질이 중국의 영향을 많이 받고 있음을 의미하며, 봄철에 중국의 황사가 다량으로 제주지역 대기부유 분진에 유입되고 있음을 잘 뒷받침해 주고 있다(Kotamarthi and Carmichael, 1993; Iwasaka *et al.*, 1988; Okada *et al.*, 1987; Okada *et al.*, 1990). 또 K^+ 의 계절별 평균농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 0.48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 가장 높은 농도를 보이고, 가을과 겨울에는 비슷한 농도를 보이고 있다. Mg^{2+} 의 계절별 평균농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 0.32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄과 겨울에 같은 농도 값을 보이고 있다. 에어로졸에서 해염입자와 토양입자의 양을 뺀

나머지 성분은 주로 인위적 요인에 의해 발생되며, 인위적 요인에 의해 발생하는 대표적인 대기오염 성분으로는 SO_4^{2-} , NO_3^- 를 들 수 있다. SO_4^{2-} 와 NO_3^- 발생의 인위적 요인으로는 주로 자동차와 난방 연료의 사용에 기인하고 있다. 반면에 SO_4^{2-} 는 화산 폭발 등의 자연발생적 요인에 의해, 또 NO_3^- 는 낙뢰, 녹색식물의 연소 등의 자연발생적 요인에 의해서 대기중에 유입되기도 하지만 대체적으로 이들 두 성분은 대부분 인위적 요인에 의해 발생되고 있다. SO_4^{2-} , NO_3^- 는 대부분 기체상 대기오염물질이 입자로 전환되는 과정에서 생성되는 2차 입자이며, 미세 에어로졸 중에 많이 함유되는 것으로 알려져 있다(Hong Zhang *et al*, 1999; Harrison *et al.*, 1998). 특히 이들 성분들은 0.1~1.0 μm 의 미세 에어로졸에 많이 함유되어 있고 이러한 미세 입자들은 시계감소에 직접적인 영향을 줌은 물론 호흡 기관을 통과할 수 있기 때문에 관리가 필요한 것으로 지적되고 있다(Appel *et al.*, 1978). 이러한 성분들은 계절적인 농도 변동폭이 크며, 봄철의 황사 현상, 여름철의 광화학 반응, 겨울철의 고농도 배출등 기상이나 지역적 특성에 따라 대기중의 전환과정에 영향을 많이 받게 된다. 음이온 성분을 분석한 결과 SO_4^{2-} 는 다른 성분들에 비해 가장 높은 농도를 보였으며, 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 7.66, 5.74, 6.12, 6.76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 농도가 가장 높게 나타났으며, 겨울철에 다소 증가했다. 그리고 NO_3^- 의 농도 범위는 1.22 ~ 2.79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 2.79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 1.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 1.60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 1.90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 가장 높게 나타났고, NO_3^- 역시 겨울철에 다소 증가하는 경향을 보이고 있다. 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. Cl^- 의 계절별 평균 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 2.02, 1.16, 1.88, 2.38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 보이며, 겨울에 2.38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 보였고, Na^+ 의 계절별 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 1.93, 1.80, 2.23, 2.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 Cl^- , Na^+ 가 서로 비슷한 경향을 보였다.

또한 에어로졸의 성분 중에서 19종의 주요 금속성분들과 황성분에 대한 계절별 평균 농도를 Table 5~Table 7 및 Figure 8에 수록하였다. 이들의 조성을 계절별로 비교해 본 결과 농도는 봄철에 $\text{S} > \text{Na} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Mo} > \text{Cd} > \text{Co}$, 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 $\text{S} > \text{Na} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Cu} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ni} > \text{Cr}$

> Cd > Mo > Co, 그리고 겨울에 S > Na > Ca > Mg > Fe > K > Al > Pb > Zn > Ti > Mn > V > Ba > Sr > Ni > Cu > Cr > Cd > Mo > Co의 순으로, 황 성분이 전 계절에 걸쳐 가장 높은 농도를 보였다. 황 성분의 계절별 평균농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철의 평균농도가 각각 2227.6, 1594.5, 1463.0, 1978.0 ng/m³로 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 나타내고 있다. 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 1607.1, 1027.9, 1219.1, 1520.3 ng/m³로 다른 수용성 성분들과 마찬가지로 봄에 가장 높고, 여름에 가장 낮은 값을 보였다. 이는 해염 성분인 Na⁺와 Cl⁻의 농도 변화와도 아주 유사한 경향으로 Na 성분이 주로 해염으로부터 유래되고 있음을 의미한다. 반면에 토양의 지표 성분인 Al, Ca, Fe의 계절별 평균농도는 Al의 경우 각각 1226.2, 309.7, 377.2, 435.2 ng/m³로 봄철에 가장 높고, 여름에 가장 낮은 값을 보였으며, 여름에 비해 봄철에 4배정도 높은 농도를 나타내었다. Ca 역시 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 1168.0, 161.6, 345.6, 600.6 ng/m³로 봄철이 여름철에 비해 7.3배의 높은 농도를 나타내었다. 또 Fe는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 1077.2, 134.9, 284.0, 432.8 ng/m³로 역시 봄철에 가장 높은 농도를 보여 여름철에 비해 8배의 높은 농도를 보였고, 겨울은 여름에 비해 3.2배 상승하였다. K의 계절별 평균농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 651.2, 150.4, 309.3, 583.3 ng/m³로 마찬가지로 봄철에 가장 높은 농도를 보이고, 여름에 비해 4.3배 높은 농도를 보였고, 겨울에는 여름에 비해 3.9배의 높은 농도를 나타내었다. 이들 성분들에 비해 비교적 농도가 낮은 금속들 중 토양 기원의 Ti은 봄, 여름, 가을, 겨울의 평균농도가 각각 59.8, 9.7, 19.7, 30.6 ng/m³로 역시 봄철에 가장 높고 여름철에 가장 낮은 동일한 경향을 나타내었고, 여름에 비해서는 6.2배, 겨울철에는 여름에 비해 2.0배 높은 농도를 보이고 있다. 또한 인위적 기원의 영향을 많이 받는 성분들의 농도를 계절별로 비교해 본 결과 Pb는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 49.1, 15.6, 32.6, 46.4 ng/m³로 여름철에 비해 봄철에 3.1배 높은 농도를 보이고, 겨울철과는 비슷한 농도를 나타내었다. Zn은 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 52.6, 20.5, 37.8, 42.7 ng/m³로 봄철에 가장 높고 여름철에 비해 2.6배 높은 농도를 보였고, V은 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 12.6, 4.5, 4.6, 6.3 ng/m³로 봄철이 가장

높고 여름철에 비해 2.8배 높은 농도를 보였다. 이처럼 인위적 기원의 성분들 역시 토양기원 성분들보다는 그 영향이 적지만 대체적으로 봄철에 높은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다.

Table 4. Comparison of seasonal mean concentration($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components.

| Season | Statistics | NH_4^+ | Na^+ | K^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | SO_4^{2-} | NO_3^- | Cl^- | nssSO_4^{2-} |
|--------|------------|-----------------|---------------|--------------|------------------|------------------|--------------------|-----------------|---------------|-----------------------|
| Spring | Mean | 1.58 | 1.93 | 0.48 | 1.08 | 0.32 | 7.66 | 2.79 | 2.02 | 7.17 |
| | S.D. | 1.25 | 1.57 | 0.41 | 1.66 | 0.24 | 5.07 | 2.26 | 2.74 | 5.03 |
| | Max | 5.67 | 10.39 | 2.45 | 9.60 | 1.35 | 23.58 | 10.60 | 17.17 | 23.18 |
| | Min | 0.07 | 0.08 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.26 | 0.14 | 0.08 | 0.21 |
| Summer | Mean | 1.25 | 1.80 | 0.23 | 0.17 | 0.20 | 5.74 | 1.22 | 1.16 | 5.29 |
| | S.D. | 1.18 | 1.42 | 0.21 | 0.12 | 0.13 | 4.09 | 0.89 | 1.54 | 4.05 |
| | Max | 5.84 | 8.85 | 1.41 | 0.78 | 1.02 | 23.63 | 6.60 | 8.85 | 22.40 |
| | Min | 0.04 | 0.15 | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 0.70 | 0.08 | 0.06 | 0.52 |
| Fall | Mean | 1.34 | 2.23 | 0.40 | 0.43 | 0.27 | 6.12 | 1.60 | 1.88 | 5.56 |
| | S.D. | 1.16 | 1.49 | 0.35 | 0.49 | 0.15 | 3.93 | 1.03 | 2.05 | 3.98 |
| | Max | 7.28 | 9.17 | 2.73 | 4.68 | 0.79 | 23.72 | 7.76 | 9.83 | 23.4 |
| | Min | 0.21 | 0.36 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.98 | 0.00 | 0.04 | 0.65 |
| Winter | Mean | 1.36 | 2.22 | 0.39 | 0.60 | 0.32 | 6.76 | 1.90 | 2.38 | 6.20 |
| | S.D. | 0.73 | 1.46 | 0.30 | 0.56 | 0.21 | 3.55 | 1.38 | 2.36 | 3.46 |
| | Max | 3.52 | 7.39 | 1.44 | 3.11 | 1.07 | 16.27 | 6.89 | 9.81 | 15.92 |
| | Min | 0.22 | 0.40 | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 1.12 | 0.24 | 0.12 | 0.73 |

Table 5. Comparison of seasonal mean concentrations(ng/m^3) of metal components.

| Season | Statistics | Al | Fe | Ca | Na | K | Mg | S |
|--------|------------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|
| Spring | Mean | 1226.2 | 1077.2 | 1168.0 | 1607.1 | 651.2 | 625.0 | 2227.6 |
| | S.D. | 2221.3 | 1778.4 | 2014.1 | 1432.3 | 921.3 | 843.6 | 1761.7 |
| | Max | 13235.7 | 10886.0 | 10910.4 | 8379.6 | 4780.4 | 4676.1 | 9740.1 |
| | Min | 0.0 | 0.0 | 33.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 17.8 |
| Summer | Mean | 309.7 | 134.9 | 161.6 | 1027.9 | 150.4 | 205.1 | 1594.5 |
| | S.D. | 222.4 | 119.8 | 140.8 | 557.2 | 170.4 | 154.3 | 1518.1 |
| | Max | 1267.8 | 569.6 | 967.5 | 2276.0 | 779.0 | 703.4 | 9629.8 |
| | Min | 29.9 | 0.0 | 15.1 | 107.7 | 0.0 | 14.2 | 129.9 |
| Fall | Mean | 377.2 | 284.0 | 345.6 | 1219.1 | 309.3 | 315.2 | 1463.0 |
| | S.D. | 265.7 | 216.2 | 284.5 | 764.5 | 349.5 | 237.9 | 1017.8 |
| | Max | 1163.2 | 1115.8 | 1444.6 | 3485.5 | 2759.7 | 1217.2 | 5044.1 |
| | Min | 22.8 | 0.0 | -4.3 | 106.7 | 0.3 | 12.6 | 131.0 |
| Winter | Mean | 435.2 | 432.8 | 600.6 | 1520.3 | 583.3 | 434.6 | 1978.0 |
| | S.D. | 373.1 | 362.9 | 508.8 | 973.1 | 809.2 | 330.4 | 1049.9 |
| | Max | 1626.4 | 1649.7 | 2658.4 | 3624.3 | 4258.8 | 1646.9 | 5739.1 |
| | Min | 33.8 | 42.3 | 54.2 | 98.9 | 0.2 | 58.9 | 350.3 |

Table 6. Comparison of seasonal mean concentrations(ng/m^3) of metal components.

| Season | Statistics | Ba | Cd | Co | Cr | Cu | Mn | Mo |
|--------|------------|------|-----|-----|------|------|-------|-----|
| Spring | Mean | 8.1 | 1.0 | 0.9 | 4.2 | 4.7 | 32.0 | 1.2 |
| | S.D. | 13.5 | 0.9 | 1.1 | 5.8 | 4.4 | 37.9 | 0.9 |
| | Max | 70.3 | 5.1 | 7.9 | 47.5 | 25.4 | 185.2 | 4.9 |
| | Min | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Summer | Mean | 1.9 | 0.8 | 0.3 | 1.4 | 3.2 | 6.2 | 0.6 |
| | S.D. | 1.6 | 0.6 | 0.2 | 1.0 | 3.2 | 5.2 | 0.5 |
| | Max | 10.4 | 3.2 | 0.6 | 4.8 | 15.3 | 27.8 | 3.0 |
| | Min | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 | 0.9 | 0.0 |
| Fall | Mean | 3.4 | 0.7 | 0.6 | 1.9 | 4.0 | 13.2 | 1.0 |
| | S.D. | 2.3 | 0.5 | 0.5 | 1.4 | 3.5 | 11.0 | 0.6 |
| | Max | 11.5 | 2.2 | 4.7 | 8.6 | 23.0 | 72.7 | 2.8 |
| | Min | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 |
| Winter | Mean | 5.4 | 1.2 | 0.5 | 2.2 | 3.2 | 17.5 | 0.8 |
| | S.D. | 4.4 | 0.8 | 0.4 | 1.1 | 2.2 | 13.7 | 0.5 |
| | Max | 20.3 | 4.5 | 1.8 | 4.8 | 9.0 | 60.0 | 2.5 |
| | Min | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

Table 7. Comparison of seasonal mean concentrations(ng/m^3) of metal components.

| Season | Statistics | Ni | Pb | Sr | Ti | V | Zn |
|--------|------------|------|-------|------|-------|------|-------|
| Spring | Mean | 5.6 | 49.1 | 7.4 | 59.8 | 12.6 | 52.6 |
| | S.D. | 4.9 | 54.8 | 8.8 | 68.2 | 13.5 | 57.9 |
| | Max | 21.7 | 316.5 | 45.1 | 275.9 | 83.7 | 357.7 |
| | Min | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.4 | 0.7 | 0.0 |
| Summer | Mean | 2.6 | 15.6 | 1.9 | 9.7 | 4.5 | 20.5 |
| | S.D. | 4.0 | 22.8 | 1.1 | 9.1 | 2.4 | 25.2 |
| | Max | 22.8 | 119.1 | 6.4 | 40.8 | 11.8 | 130.8 |
| | Min | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.7 | 0.8 | 0.0 |
| Fall | Mean | 2.7 | 32.6 | 3.3 | 19.7 | 4.6 | 37.8 |
| | S.D. | 1.7 | 32.3 | 1.6 | 15.1 | 2.8 | 32.3 |
| | Max | 8.9 | 145.0 | 8.3 | 81.0 | 16.9 | 147.6 |
| | Min | 0.0 | 0.0 | 0.6 | 0.3 | 0.0 | 0.0 |
| Winter | Mean | 3.2 | 46.4 | 5.0 | 30.6 | 6.3 | 42.7 |
| | S.D. | 2.1 | 36.7 | 3.5 | 27.3 | 4.1 | 41.9 |
| | Max | 11.2 | 159.0 | 18.0 | 150.6 | 20.4 | 288.5 |
| | Min | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.5 | 0.0 | 0.0 |

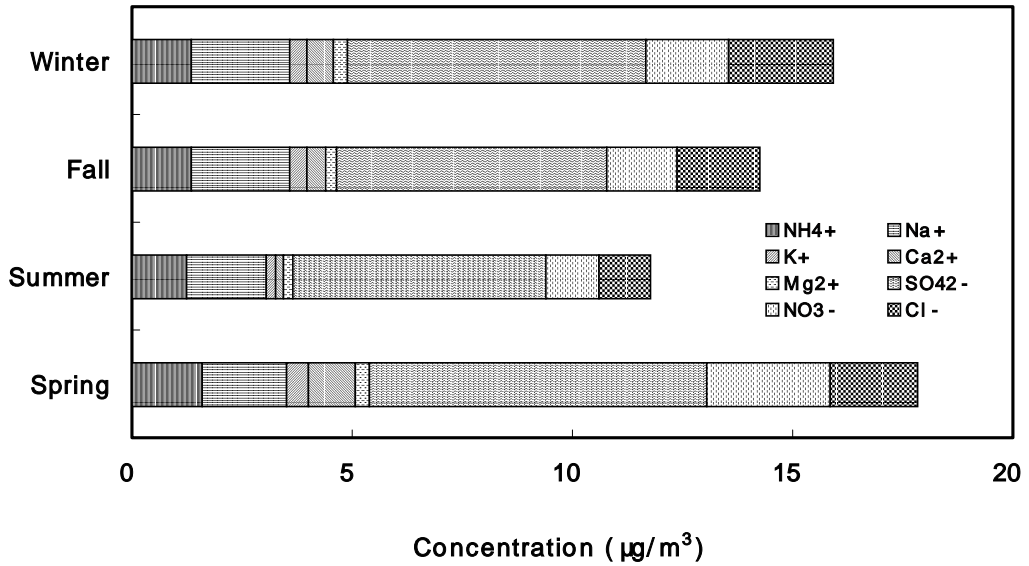


Figure 7. Seasonal comparison of water-soluble component concentrations.

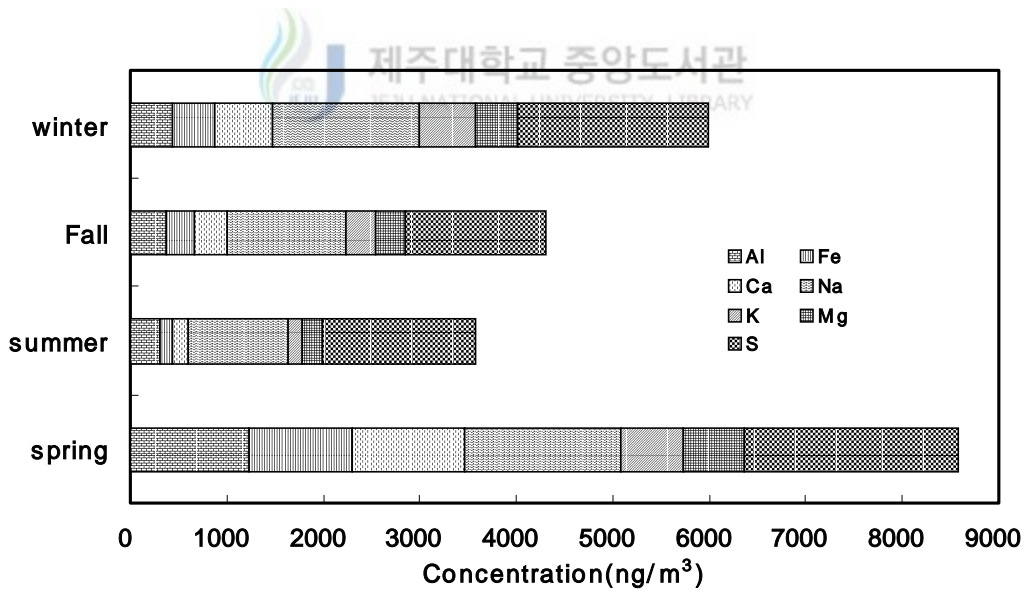


Figure 8. Seasonal comparison of metal concentrations.

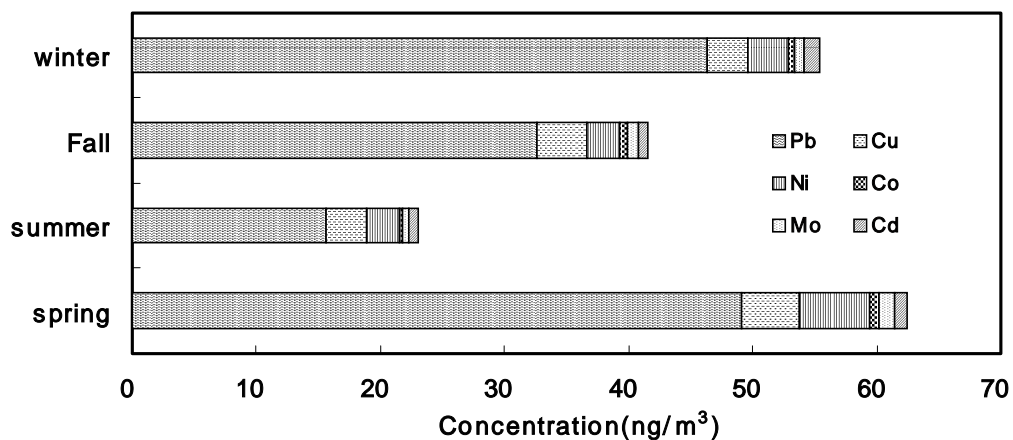


Figure 8. Seasonal comparison of metal concentrations. (continued)

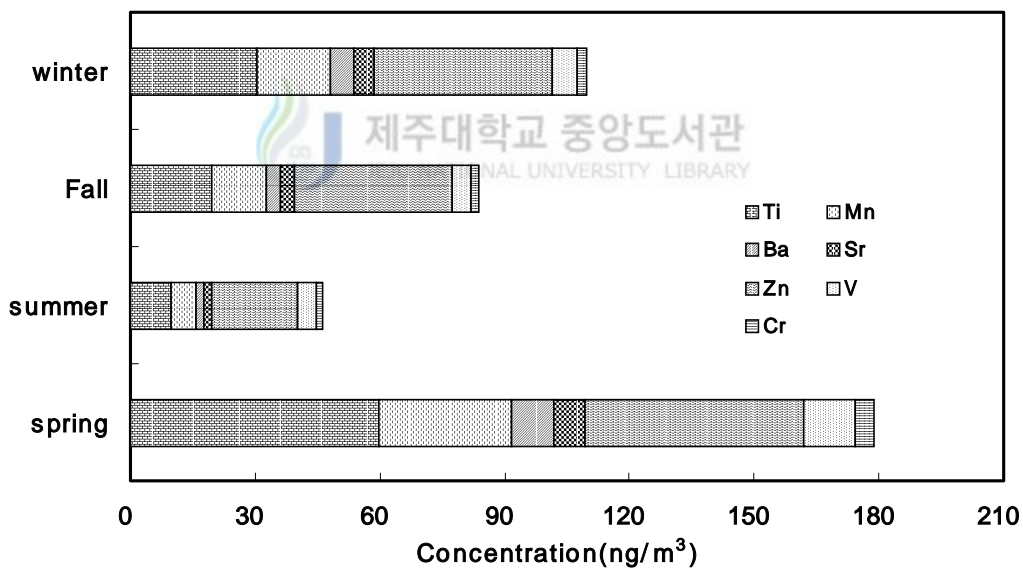


Figure 8. Seasonal comparison of metal concentrations. (continued)

3. 황사와 비황사의 비교

황사입자는 대기 중에서 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, 대기 중에서 아황산 가스를 황산으로 산화시키는 촉매의 역할을 하기도 한다. 김지영 등(2000a)은 황사 발생시에 대기가 매우 혼탁한 상태가 되고, 대기 중의 큰 입경 영역의 에어로졸 농도가 평소보다 증가되는 것으로 보고하고 있다. 황사입자는 가시광선 영역의 빛을 산란시켜 지표에 도달하는 일사량을 감소시키고, 기후에 영향을 줄 수 있다. 또 황사입자를 구성하고 있는 조대입자 영역의 광물성분은 산성비를 중화시키는 작용뿐만 아니라 해양생물에 중요한 영양염류를 공급하는 등 지화학적 순환(geochemical cycle) 과정에 매우 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다(Gao et al., 2001; 김지영 등, 2000b; Arimoto et al., 1996). 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 $\text{Si} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{Fe}$ 의 순인 것으로 알려져 있다. (Ma Chang Jin et al., 2001) 일반적으로 비황사시의 부유분진은 연소입자를 다량으로 함유하고 미세입자의 비율이 높으나 황사시에는 토양입자 및 조대입자의 함유율이 높은 것으로 조사되어 있다(김양균 등, 1990). 서울 지역에서 조사한 바에 따르면 황사입자의 크기는 $2.1 \mu\text{m}$ 이상의 조대입자가 50 % 이상을 차지하는 것으로 조사되고 있다. (Kim K.H., et al., 2003; Zang 1983) 본 연구가 수행된 1998년 초부터 2001년 말까지 서울, 군산, 목포, 제주에서 발생한 황사일을 Table 8에 수록하였다. 이 지역에서의 황사 발생은 일수에 약간씩 차이가 있으나 발생 시기는 거의 동일한 것으로 조사되었다. 본 연구에서 1998년부터 2001년까지 모두 488회에 걸쳐 채취한 에어로졸의 주요 수용성 성분들에 대한 4년간의 일별 농도 변화를 Figure 11 ~ Figure 18에, 그리고 금속 성분들의 일별 농도 변화를 Figure 19 ~ Figure 22에 나타내었다. 수용성 성분들에 대한 일별 농도 변화를 보면 Ca^{2+} 의 경우 1998년은 4월에 가장 높고, 1999년에는 2월, 2000년에는 4월, 2001년에는 3월 ~ 4월에 높게 나타났다. 이중 토양 기원의 Ca^{2+} 가 모두 황사기간에 가장 높은 농도를 보였고, SO_4^{2-} 와 NO_3^- 성분 역시 Ca^{2+} 와 비슷한 농도 변화 경향을 보이고 있다. 또 금속 성분들의 일별 농도 변화를 보면 토양 기원의 Al, Fe, Ca

및 K의 경우 모두 3월 ~ 4월에 가장 높은 농도를 보이고 있고, 4년간 동일한 경향을 나타내어 황사 기간에 토양기원 성분들이 다량 유입되고 있음을 알 수 있다. 인위적 기원의 Pb, Zn, V, Cd, Cr 등도 대체적으로 3월 ~ 5월 사이에 높은 농도를 보이고 있으며, 동일한 변화 경향을 보이고 있다. 이처럼 황사기간에 이들 오염 기원의 물질들이 같은 농도 변화를 보이고 있는 것으로 보아 이들의 유입 역시 황사현상에 기인하고 있을 가능성이 큰 것으로 추정된다. (최규훈 등, 2003)

또한 본 연구기간 중 각 성분의 농도를 황사 기간과 비황사 기간으로 나누어 비교하고 그 결과를 Table 9와 Figure 9 ~ Figure 10에 수록하였다. 우선 수용성 양이온의 농도 변화를 보면 비황사 기간에 Na^+ 과 NH_4^+ 의 농도가 Ca^{2+} 에 비해 높은 농도를 유지하고 있고, 다른 성분들에 비해 비교적 황사일과 비황사일에 큰 차이를 보이지 않으나 Ca^{2+} 의 농도는 가장 큰 차이를 나타내는 것으로 조사되었다. 토양의 지표 성분인 Ca^{2+} 의 경우 황사시 $4.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 비황사시 $0.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사시에 약 9.0 배정도 농도가 증가한 것으로 확인되었다. 그러나 1998년 11월 3일과 1999년 3월 3일, 그리고 2001년 4월 27일의 경우 기상청 황사일에는 포함되지 않았지만, 1998년 11월 3일은 $4.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1999년 3월 3일에는 $5.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2001년 4월 27일에는 $4.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 Ca^{2+} 의 농도가 크게 증가하는 결과를 나타내었다. 이러한 원인을 조사해 본 결과 1998년 11월 3일에는 가을철인데도 심한 황사현상이 나타났음을 기상청에서 촬영한 위성사진을 통해 확인할 수 있었다. 또 1999년 3월 3일의 경우 분석결과로는 황사 현상이 나타난 것으로 추측되나, 기상청자료에서는 누락되어 있는데 이에 대한 원인은 아직 황사의 관측이 목측에 의해 이루어지기 때문에 누락되었을 가능성이 있으며, 위성사진 등을 통해 재확인할 필요가 있을 것으로 보인다. 2001년 4월 27일의 경우 역시 황사일자에 포함되어 있지 않았지만 4월 25과 26일에 황사가 나타난 것으로 보아 황사현상이 27일까지 영향을 미쳤으나 목측에 의한 관측에서 누락되었을 가능성이 있는 것으로 추정된다. 또 인위적 기원의 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 농도는 황사시에 각각 $10.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $5.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 비황사시에 각각 $6.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 보여 황사시에 SO_4^{2-} 가 1.6 배, NO_3^- 가 3.1 배정도 증가한 것으로 확인되었다. 반면에 해염 성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 은 각각 1.8배, 3.1배, 2.6배의 농도 증가를 나타내어 Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- 에 비해 상대적으로 황사의 영향이 낮은 것으로 조사되었다. 이러한 결과로부터 수용성 성분의 황사기간과 비황사기간의 농도 변화를 종합해 보면 대체적으로 Na^+ 과 NH_4^+ 의 농도는 황사의 영향을 크게 받고 있지 않음

나 Ca^{2+} 을 비롯한 SO_4^{2-} , NO_3^- 등의 나머지 성분들은 농도가 증가하고 있음을 알 수 있었다. 김지영 등(2000b)은 황사비가 내릴 때 nss-SO_4^{2-} 나 NO_3^- 의 농도가 평상시 보다 더 증가하고, 토양 기원의 Ca^{2+} 나 Mg^{2+} 의 농도는 이들보다 더 크게 증가하여 이들 성분이 강수를 중화시키는 것으로 보고하고 있다. 본 연구에서도 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 는 황사기간에는 비황사 기간보다는 1.6배, 3.1배 증가한 반면, Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 는 9.0배, 2.6배 증가하여 이와 비슷한 경향을 나타내었다.

한편 황과 금속 성분의 분석 결과를 보면 인위적 오염 기원의 S 농도는 황사와 비황사 시에 각각 $3.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비황사시에 비해 황사시에 1.9배정도 더 높은 것으로 조사되었다. S는 토양에는 거의 존재하지 않는 성분으로 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 4.93, 4.57, 4.10, $3.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 비황사시에 각각 0.47, 0.46, 0.40, $0.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 Al은 10.5배, Ca은 9.9배, Fe은 10.3배 K은 5.6배정도 크게 증가한 것으로 나타났다. 반면에 대체적으로 해양의 기여가 큰 Na와 Mg 성분은 황사시에 각각 3.06, $2.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 비황사시에 각각 1.30, $0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 Na는 2.4배, Mg는 5.9배정도 증가하여 토양 성분들에 비해 상대적으로 낮은 증가 경향을 나타내었다. 또 미량 성분들 중 토양 기원의 Ti, Ba, Sr은 황사시와 비황사시에 각각 5.1, 6.5, 5.6배의 증가를 보였고, 인위적 기원의 Pb, Zn, V, Cd, Cr은 각각 2.1, 2.5, 5.1, 2.2, 4.3배의 농도 증가를 보여 대체적으로 토양성분들에 비해 인위적 오염기원의 성분들이 상대적으로 낮은 증가율을 보인 것으로 조사되었다.

Table 8. List of Yellow Sand event days in Jeju, Mokpo, Kunsan and Seoul during 1998 and 2001.

| City | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 |
|--------|---|----------------------------------|--|--|
| Jeju | March 29, 30 | January 25, 26 | March 23, 24, 26, 27, 28, 29 | March 3, 4, 6,7, 10, 11, 20, 21, 22, 23, 24 |
| | April 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 29 | | April 7, 8, 10, 21, 26, 27 | April 10, 11, 12, 13, 14, 25, 26 May 16, 17, 18 |
| Mokpo | March 28, 29 | January 25,26,27, 28 | March 23, 24, 26, 27,28,29 | March 3, 6, 7, 20, 21, 22, 23, 24 |
| | April 14, 15, 16, 17, 18 19, 20, 21 | February 27 | April 7, 8, 10, 23, 26, 27 | April 10, 11, 12, 24, 25 May 16, 17 |
| Kunsan | March 28 | January 25, 26, 27, 28 | March 7, 23, 24, 26, 27, 28, 29 | March 3, 4, 5, 6, 7, 20, 22, 23, 24, 25 |
| | April 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 27, 29 | February 27 | April 7, 8, 10, 12, 23, 26 May 4 | April 9, 10, 11, 12, 13, 14, 24, 25 May 3, 16, 17, 18 |
| Seoul | March 28, 29, 30 | January 25, 26, 27, 28 | March 7, 23, 24, 27, 28 | March 3, 4, 5, 6, 7, 20 22, 23, 24, 25 |
| | April 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 28 | February 27 April 5 | April 7, 8, 23, 26, 27 | April 7, 8, 9 10, 11, 12, 24, 25, 26 May 16, 17, 18, 19 |

Table 9. Comparison of concentrations between Yellow Sand and Non-Yellow Sand days

| Component | Yellow sand | | | | Non-Yellow sand | | | | Y/NY | |
|--------------------------|-------------------------|-------|-------|------|-----------------|------|-------|-------|-------|-------|
| | Mean | Max | Min | S.D. | Mean | Max | Min | S.D. | Ratio | |
| $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | NH_4^+ | 1.19 | 3.78 | 0.40 | 0.74 | 1.41 | 7.28 | 0.04 | 1.14 | 0.84 |
| | Na^+ | 3.47 | 7.98 | 0.61 | 2.11 | 1.97 | 10.39 | 0.08 | 1.44 | 1.76 |
| | K^+ | 0.74 | 0.60 | 1.39 | 0.35 | 0.37 | 2.73 | 0.01 | 0.34 | 2.00 |
| | Ca^{2+} | 4.14 | 9.60 | 0.29 | 2.69 | 0.46 | 5.13 | 0.00 | 0.54 | 9.00 |
| | Mg^{2+} | 0.67 | 1.29 | 0.36 | 0.28 | 0.26 | 1.35 | 0.01 | 0.17 | 2.58 |
| | SO_4^{2-} | 10.57 | 20.21 | 4.82 | 4.30 | 6.47 | 23.72 | 0.26 | 4.27 | 1.63 |
| | NO_3^- | 5.55 | 10.60 | 0.77 | 2.72 | 1.78 | 10.28 | 0.00 | 1.43 | 3.11 |
| | Cl^- | 5.33 | 14.15 | 0.54 | 3.71 | 1.70 | 17.17 | 0.04 | 2.08 | 3.14 |
| | nss- SO_4^{2-} | 9.70 | 19.47 | 3.97 | 4.34 | 5.97 | 23.40 | 0.21 | 4.25 | 1.62 |
| | Al | 4.93 | 13.24 | 0.37 | 3.96 | 0.47 | 6.34 | 0.00 | 0.59 | 10.49 |
| | Fe | 4.10 | 10.89 | 0.33 | 3.11 | 0.40 | 4.84 | 0.00 | 0.50 | 10.25 |
| | Ca | 4.57 | 10.91 | 0.20 | 3.56 | 0.46 | 5.82 | -4.34 | 0.57 | 9.93 |
| | Na | 3.06 | 7.86 | 0.82 | 2.01 | 1.30 | 8.38 | 0.00 | 0.95 | 2.35 |
| | K | 2.09 | 4.78 | 0.20 | 1.56 | 0.37 | 4.26 | 0.00 | 0.51 | 5.64 |
| | Mg | 2.06 | 4.68 | 0.16 | 1.38 | 0.35 | 2.63 | 0.02 | 0.32 | 5.89 |
| S | 3.46 | 8.95 | 0.75 | 1.87 | 1.79 | 9.74 | 0.01 | 1.41 | 1.93 | |
| ng/m^3 | Ba | 30.5 | 70.3 | 3.4 | 21.0 | 4.7 | 51.8 | 0.0 | 5.8 | 6.48 |
| | Cd | 1.9 | 4.8 | 0.2 | 1.2 | 0.9 | 5.1 | 0.0 | 0.7 | 2.16 |
| | Cr | 10.3 | 25.8 | 3.2 | 6.2 | 2.4 | 47.5 | 0.0 | 3.3 | 4.28 |
| | Cu | 9.2 | 25.4 | 2.8 | 6.6 | 3.7 | 23.0 | 0.0 | 3.2 | 2.49 |
| | Mn | 93.6 | 185.2 | 11.7 | 47.2 | 16.0 | 153.2 | 0.0 | 18.2 | 6.85 |
| | Mo | 1.6 | 4.9 | 0.3 | 1.1 | 0.9 | 4.1 | 0.0 | 0.7 | 1.78 |
| | Ni | 12.7 | 21.7 | 6.3 | 4.2 | 3.5 | 22.8 | 0.0 | 3.3 | 3.65 |
| | Pb | 77.1 | 247.9 | 8.1 | 59.7 | 36.5 | 316.5 | 0.0 | 42.0 | 2.11 |
| | Sr | 22.4 | 45.1 | 1.9 | 12.8 | 4.0 | 23.9 | 0.3 | 3.6 | 5.59 |
| | Ti | 150.5 | 275.9 | 39.0 | 82.6 | 29.3 | 247.6 | 0.0 | 38.0 | 5.13 |
| | V | 33.8 | 83.7 | 5.8 | 20.6 | 6.6 | 41.9 | 0.0 | 5.8 | 5.10 |
| | Zn | 94.8 | 357.7 | 23.5 | 79.8 | 38.5 | 288.5 | 0.0 | 41.7 | 2.47 |

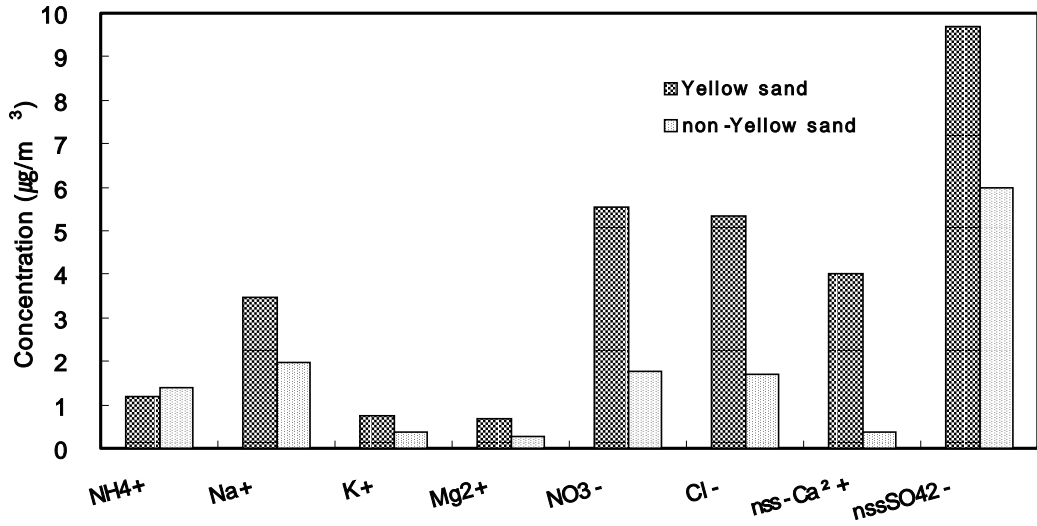


Figure 9. Comparison of water-soluble component concentrations between Yellow Sand and Non-Yellow Sand days.

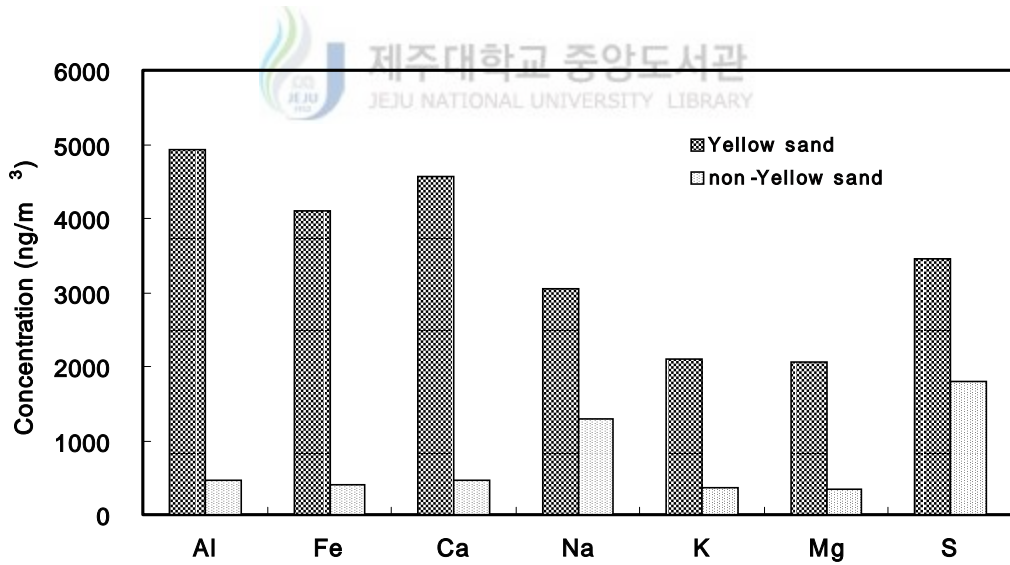


Figure 10. Comparison of metal component concentrations between Yellow Sand and Non-Yellow Sand days.

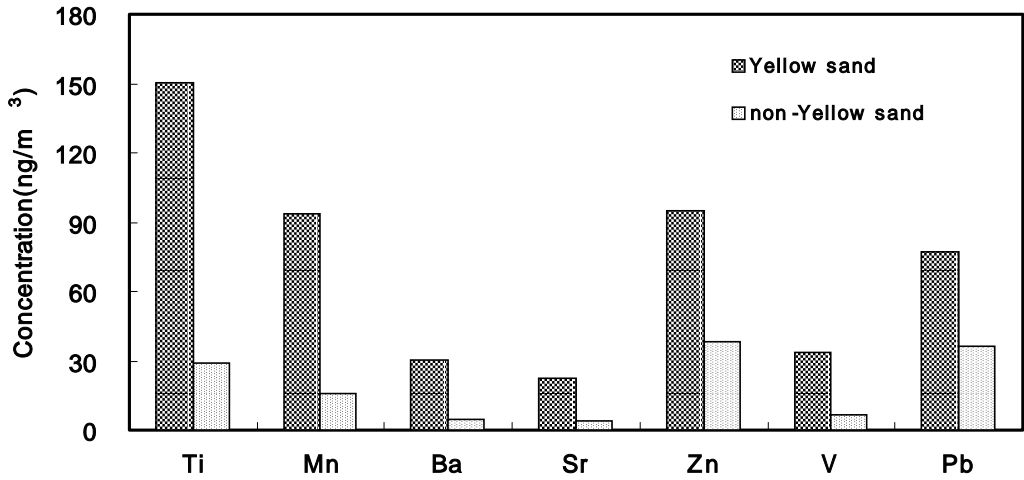


Figure 10. Comparison of metal component concentrations between Yellow Sand and Non-Yellow Sand days. (continued)

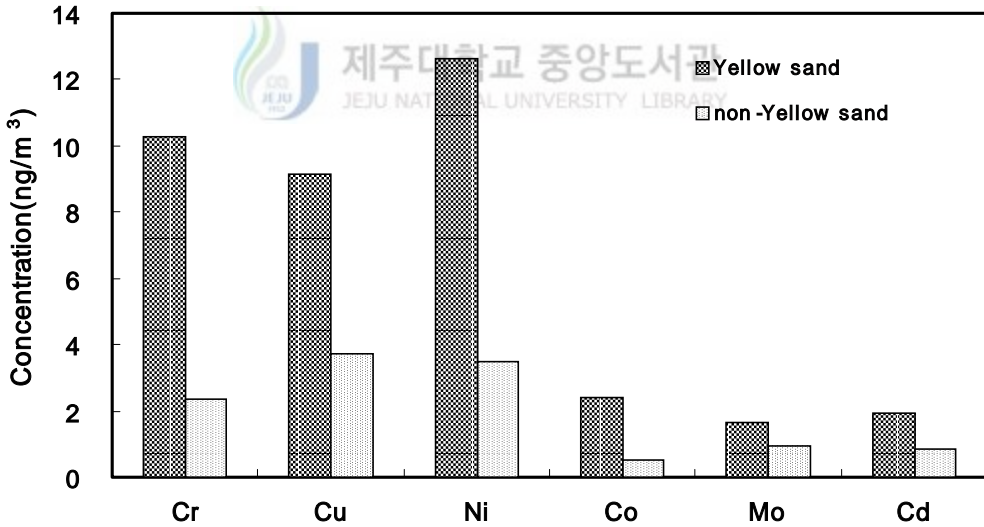


Figure 10. Comparison of metal component concentrations between Yellow Sand and Non-Yellow Sand days. (continued)

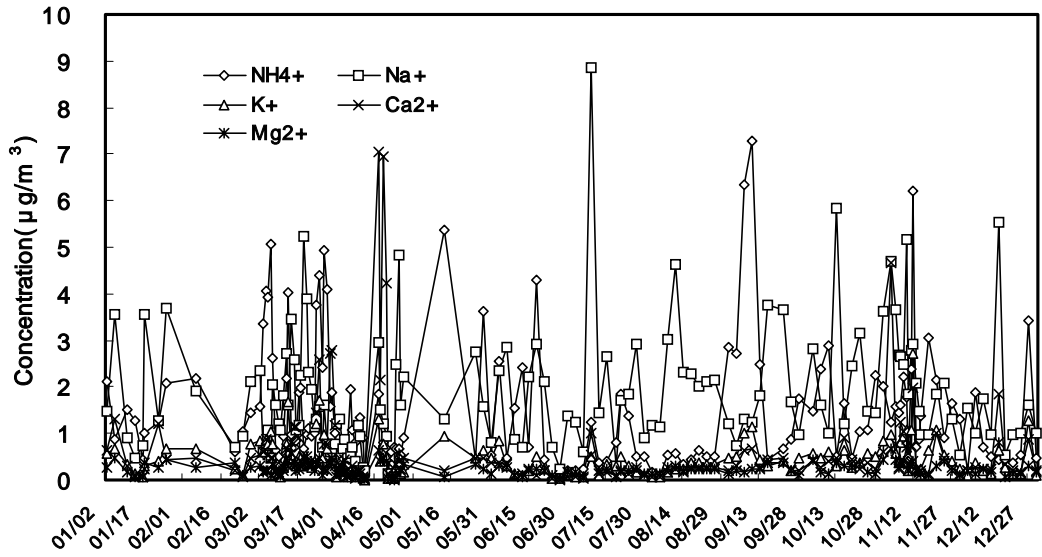


Figure 11. Variations of cation component concentrations in 1998.

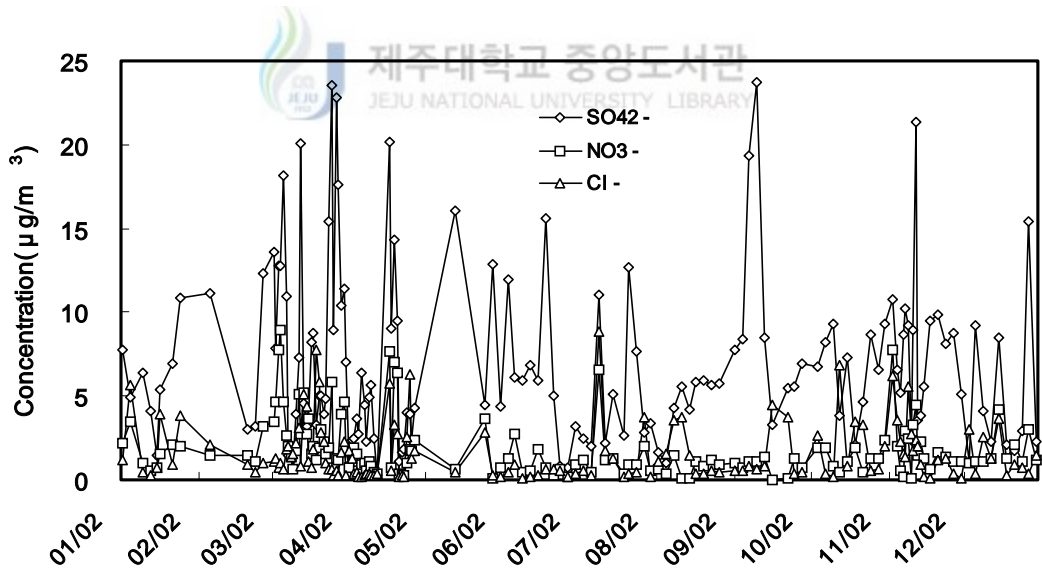


Figure 12. Variations of anion component concentrations in 1998.

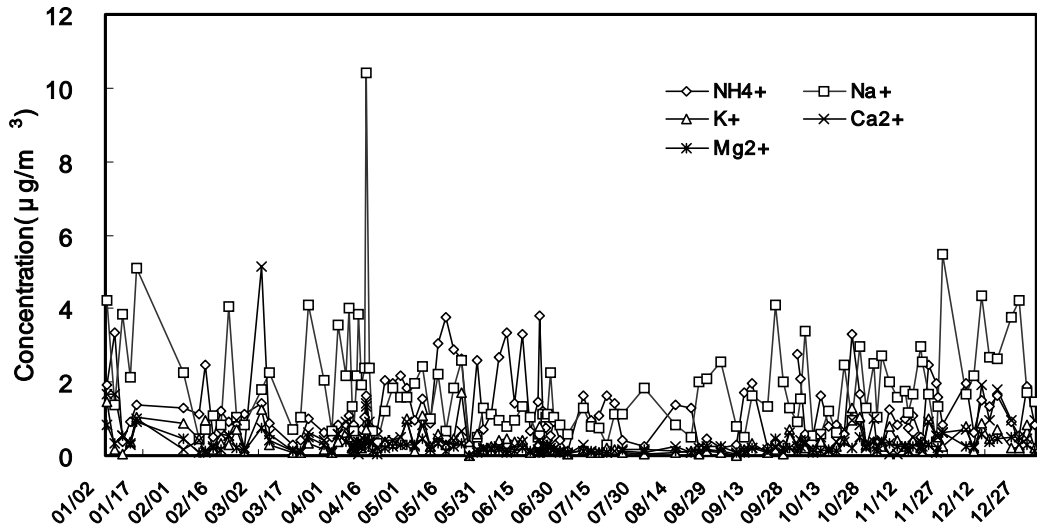


Figure 13. Variations of cation component concentrations in 1999.

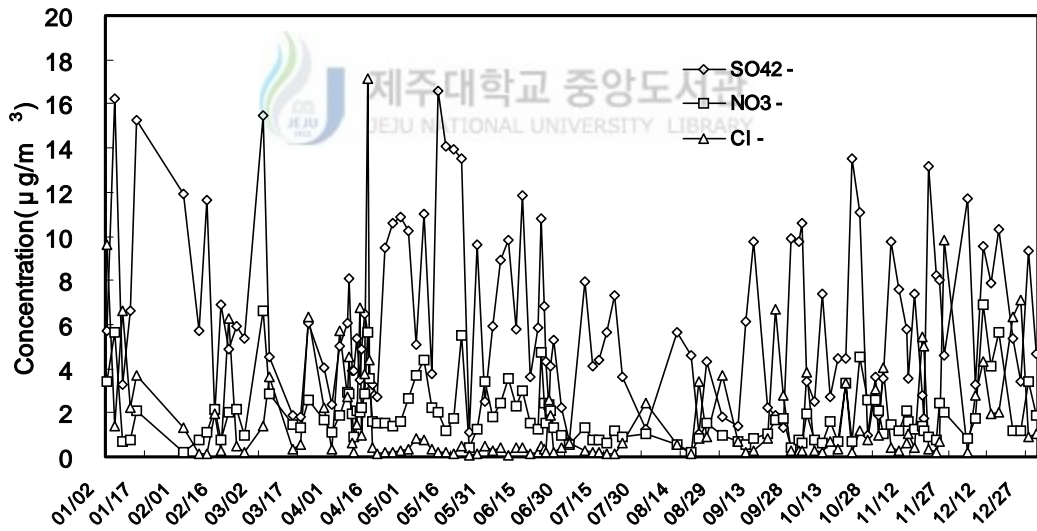


Figure 14. Variations of anion component concentrations in 1999

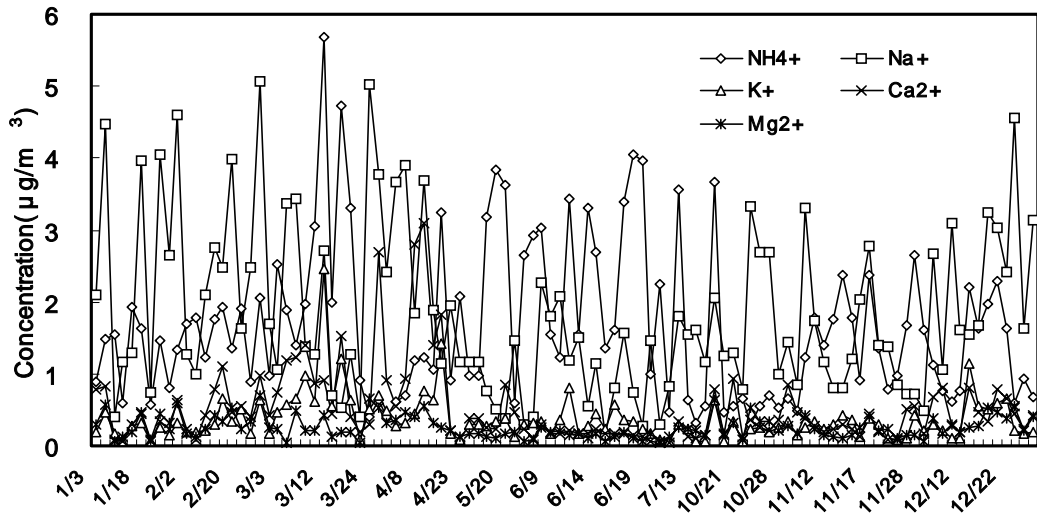


Figure 15. Variations of cation component concentrations in 2000

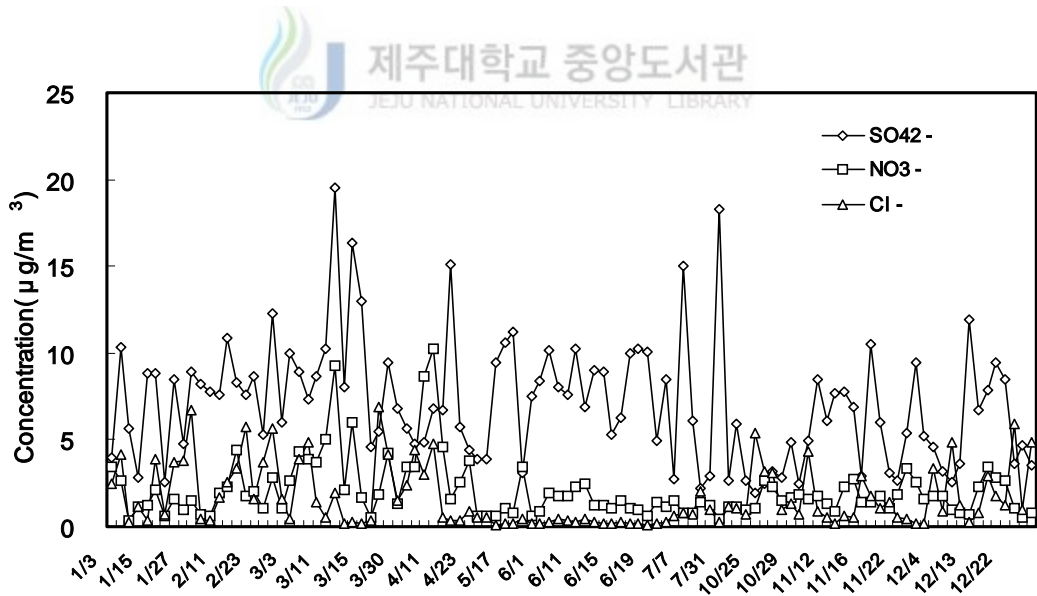


Figure 16. Variations of anion component concentrations in 2000

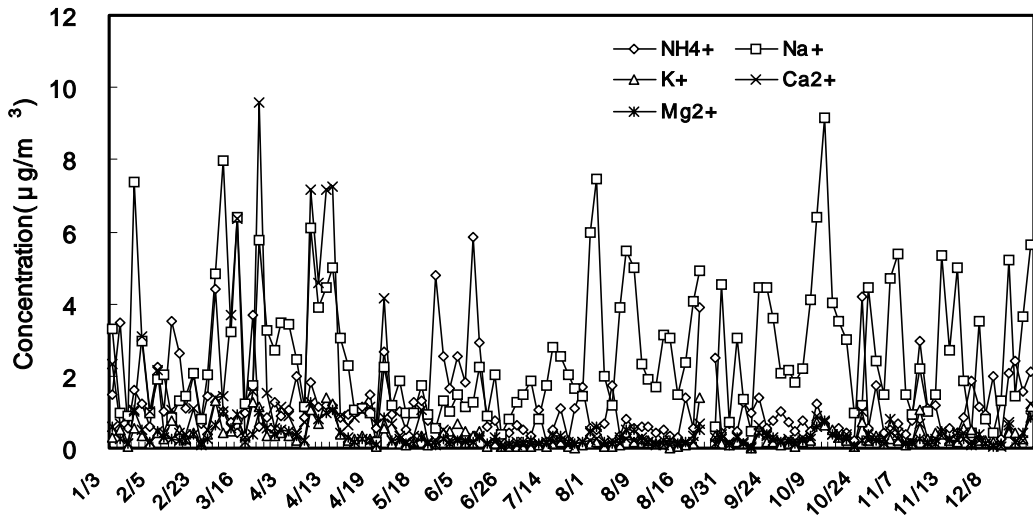


Figure 17. Variations of cation component concentrations in 2001

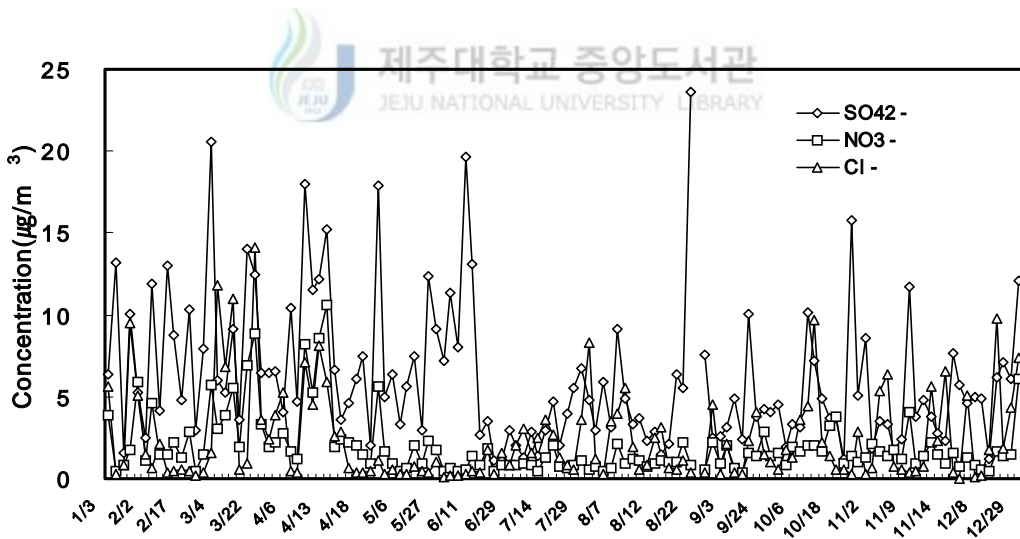


Figure 18. Variations of anion component concentrations in 2001

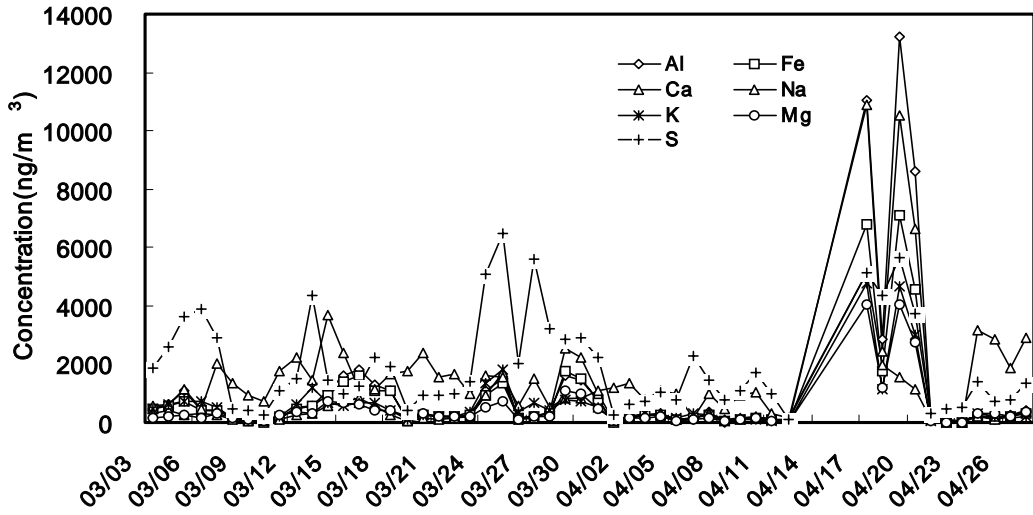


Figure 19. Variations of metal and sulfur concentrations in 1998,

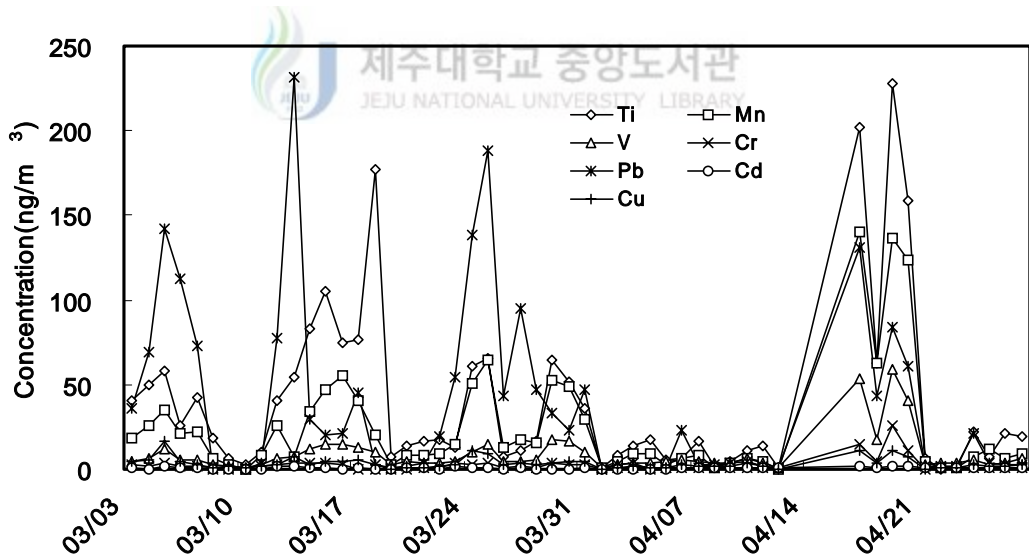


Figure 19. Variations of metal concentrations in 1998 (continued).

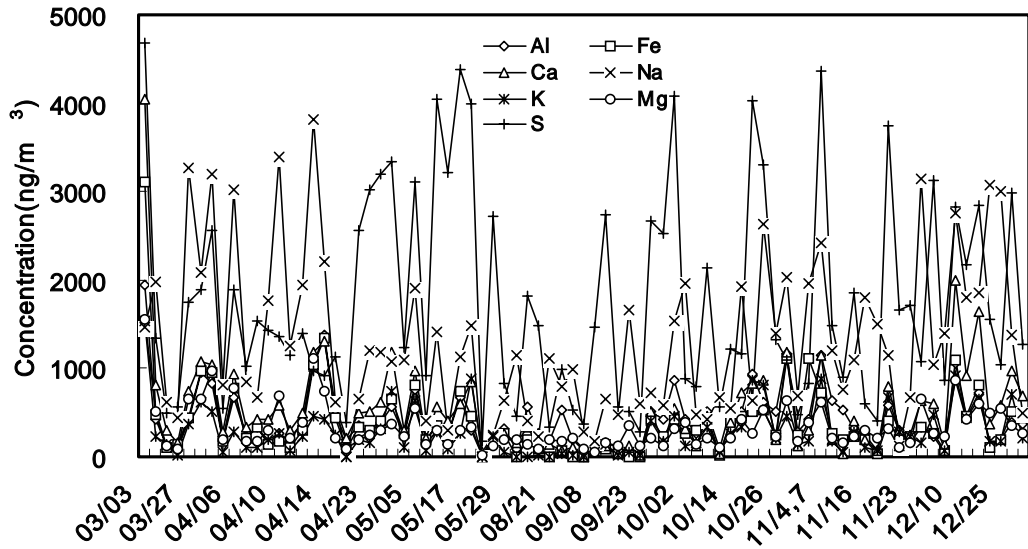


Figure 20. Variations of metal and sulfur concentrations in 1999

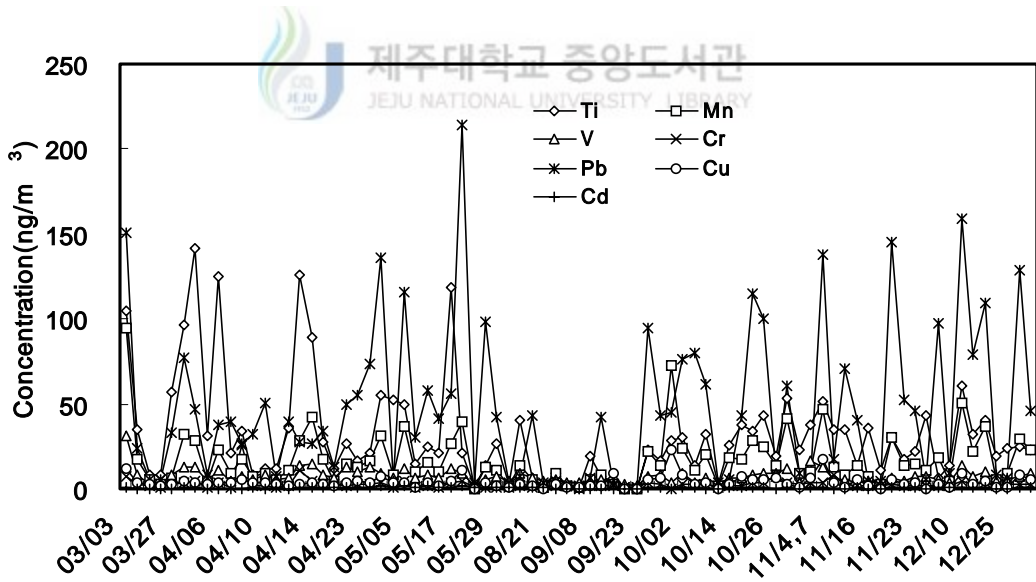


Figure 20. Variations of metal concentrations in 1999 (continued).

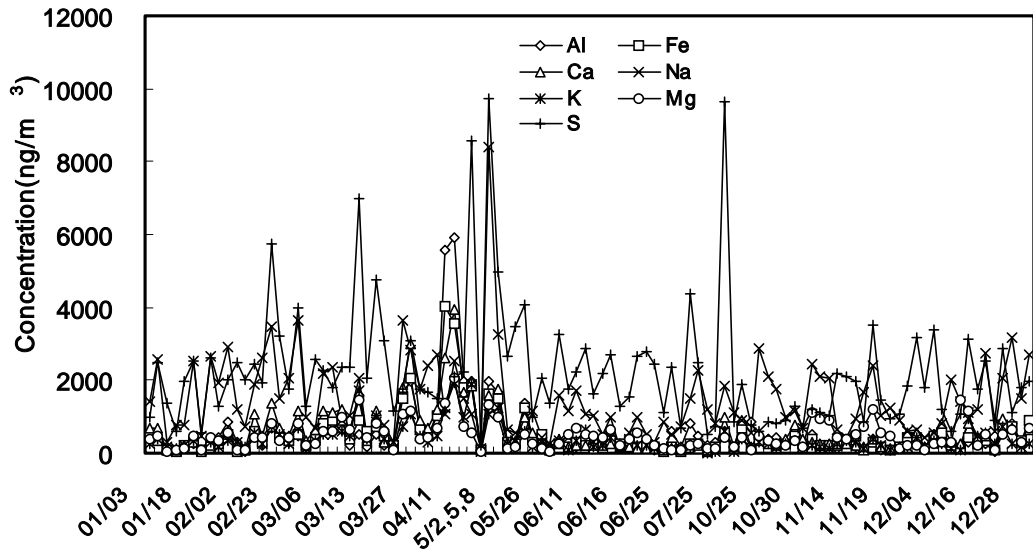


Figure 21. Variations of metal and sulfur concentrations in 2000 (continued).

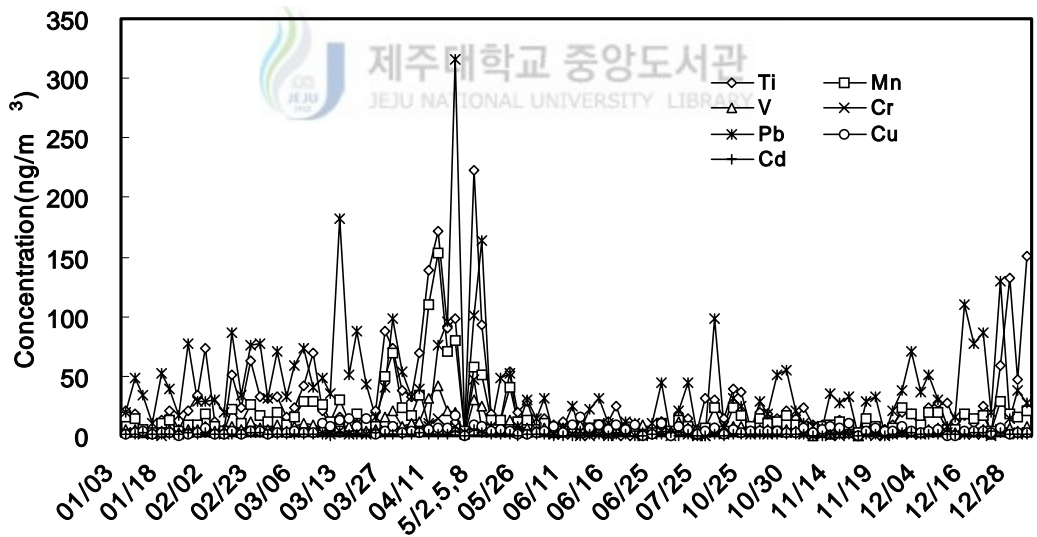


Figure 21. Variations of metal concentrations in 2000 (continued).

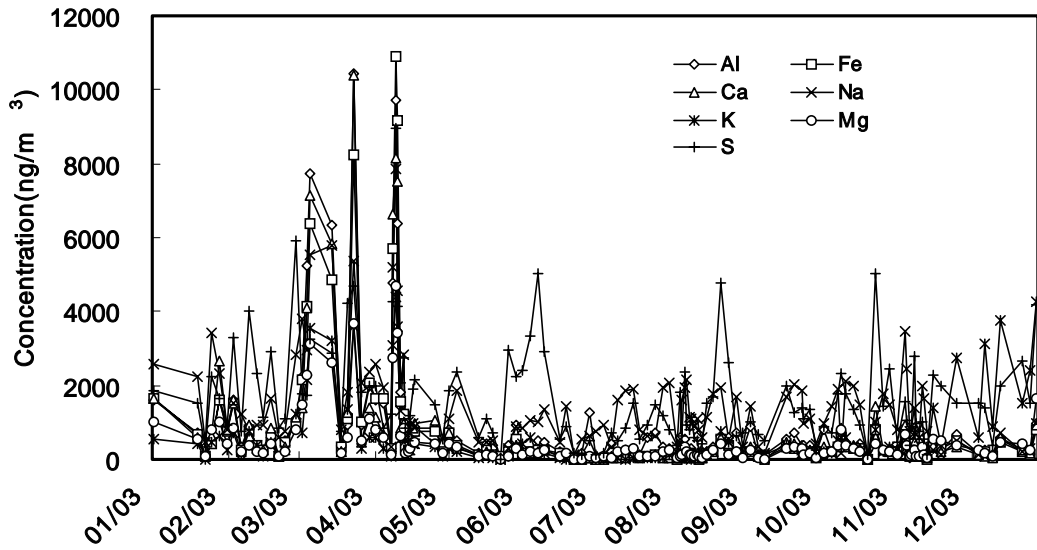


Figure 22. Variations of metal and sulfur concentrations in 2001

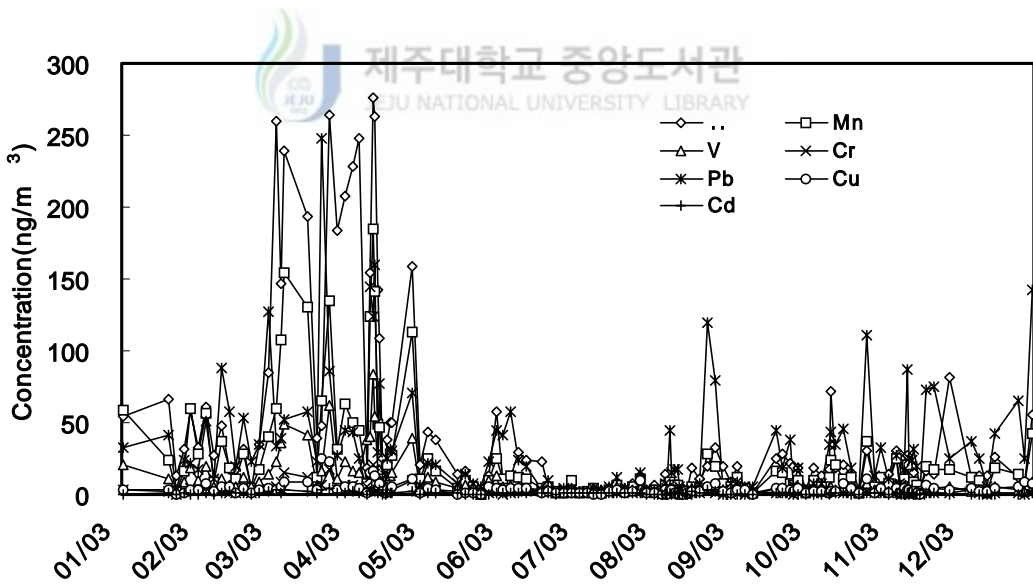


Figure 22. Variations of metal concentrations in 2001(continued).

4. 성분들간의 상관관계 비교

에어로졸 성분들 즉, 수용성 성분 및 금속 성분들의 발생기원을 확인하고 에어로졸 특성을 조사하기 위하여 각 성분들 상호간의 상관성을 비교하였고, 그 결과를 Table 10에 수록하였다. 우선 수용성 성분들 간의 상관성을 확인해 본 결과 Na^+ 과 Cl^- 의 상관계수가 0.86으로 높은 상관관계를 나타내었고, 이는 해수중의 NaCl이 상당량 대기 부유 분진으로 유입되고 있음을 의미한다. 수용성 성분 중 주요 인위적 기원 물질인 nss-SO_4^{2-} 의 상관성을 조사해 본 결과 NH_4^+ 과의 상관계수가 0.86으로 큰 상관성을 보였다. 이는 산성인 황산과 염기성인 암모니아가 서로 중화반응을 일으킨 결과로 보이며 대기 에어로졸에 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 상태로 존재할 가능성이 큰 것으로 추정된다. 또 NO_3^- 성분과는 nss-Ca^{2+} 의 상관계수가 0.71로 가장 높게 나타났다. NO_3^- 는 대표적인 인위적 기원의 성분이고 반면에 nss-Ca^{2+} 은 대표적인 토양 기원의 성분으로 두 물질의 발생기원이 전혀 다르지만, 이처럼 발생기원이 전혀 다른 두 성분이 큰 상관성을 나타내는 것은 두 성분이 동일한 경로로 대기 중에 유입되고 있음을 의미한다(Ro C.U., *et al*, 2001). 이 중 Ca^{2+} 성분의 상당량이 대륙으로부터 이동하고 있는 사실을 감안하면 이들 두 성분은 대륙쪽에서 발생되어 동일한 경로를 따라 이동된 것으로 판단되며, 역계적 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, Ca이었다. 이들 중 Al과 Ca 간의 상관계수는 0.96으로 가장 높은 상관관계를 나타내었고, Al과 Fe은 상관계수는 0.94, Fe와의 상관계수는 0.95로 서로 큰 상관성을 나타내었다. 이 성분들은 모두 토양 기원의 대표적인 성분들로 세 성분이 대부분 토양으로부터 유래되고 있음을 의미하는 결과이다. 또 Al과 나머지 성분들, Ba, K, Mg, Sr, Ti, Mn, V, Co와의 상관계수가 각각 0.91, 0.79, 0.90, 0.88, 0.76, 0.88, 0.90, 0.78로 0.76으로 비교적 크게 나타났다. 이 중 Ba, K, Mg, Sr, Ti, Mn은 주로 토양으로부터 유래된 성분들로 이들의 상관성이 큰 것은 발생 기원이 동일하기 때문인 것으로 보인다. 또 그 밖의 모든 금속 및 황 성분들 간의 상관성을 조사해 본 결과 대부분 토양 성분들간의 상호 상관성이 높은 값을 보였고, 인위적 기원의 성분들의 경우 S와 Pb의 상관계수가 0.76으로 가장 높고, 나머지 성분들은 상대적으로 낮은 상관성을 보이는 것으로 조사되었다.

Table 10.

| | Al | Ba | Ca | Cd | CO | Cr | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Mo | Na | Ni | Pb | S | Sr | Ti | V | NH ₄ ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | r |
|----------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------------------------------|-----------------|----------------|---|
| Al | 1 | 0.91 | 0.96 | 0.37 | 0.78 | 0.67 | 0.45 | 0.94 | 0.79 | 0.90 | 0.88 | 0.33 | 0.51 | 0.64 | 0.31 | 0.41 | 0.88 | 0.76 | 0.90 | -0.03 | 0.18 | 0.28 | |
| Ba | 0.91 | 1 | 0.93 | 0.48 | 0.81 | 0.67 | 0.56 | 0.94 | 0.80 | 0.89 | 0.96 | 0.48 | 0.54 | 0.74 | 0.50 | 0.53 | 0.94 | 0.78 | 0.93 | 0.08 | 0.19 | 0.43 | |
| Ca | 0.96 | 0.93 | 1 | 0.42 | 0.80 | 0.66 | 0.50 | 0.95 | 0.82 | 0.93 | 0.89 | 0.40 | 0.56 | 0.65 | 0.41 | 0.47 | 0.93 | 0.73 | 0.90 | 0.00 | 0.20 | 0.35 | |
| Cd | 0.37 | 0.48 | 0.42 | 1 | 0.42 | 0.49 | 0.45 | 0.43 | 0.39 | 0.43 | 0.47 | 0.54 | 0.45 | 0.57 | 0.53 | 0.54 | 0.49 | 0.76 | 0.46 | 0.18 | 0.21 | 0.32 | |
| CO | 0.78 | 0.81 | 0.80 | 0.42 | 1 | 0.63 | 0.56 | 0.80 | 0.66 | 0.76 | 0.81 | 0.51 | 0.50 | 0.62 | 0.37 | 0.47 | 0.81 | 0.71 | 0.80 | 0.03 | 0.12 | 0.27 | |
| Cr | 0.67 | 0.67 | 0.66 | 0.49 | 0.63 | 1 | 0.40 | 0.67 | 0.54 | 0.65 | 0.68 | 0.40 | 0.56 | 0.63 | 0.35 | 0.48 | 0.69 | 0.69 | 0.73 | 0.00 | 0.11 | 0.20 | |
| Cu | 0.45 | 0.56 | 0.50 | 0.45 | 0.56 | 0.40 | 1 | 0.50 | 0.53 | 0.50 | 0.59 | 0.62 | 0.29 | 0.60 | 0.63 | 0.63 | 0.54 | 0.41 | 0.53 | 0.27 | 0.04 | 0.41 | |
| Fe | 0.94 | 0.94 | 0.95 | 0.43 | 0.80 | 0.67 | 0.50 | 1 | 0.80 | 0.93 | 0.91 | 0.39 | 0.59 | 0.69 | 0.38 | 0.46 | 0.93 | 0.81 | 0.93 | 0.00 | 0.22 | 0.34 | |
| K | 0.79 | 0.80 | 0.82 | 0.39 | 0.66 | 0.54 | 0.53 | 0.80 | 1 | 0.82 | 0.78 | 0.41 | 0.44 | 0.60 | 0.53 | 0.55 | 0.81 | 0.62 | 0.74 | 0.00 | 0.24 | 0.46 | |
| Mg | 0.90 | 0.89 | 0.93 | 0.43 | 0.76 | 0.65 | 0.50 | 0.93 | 0.82 | 1 | 0.87 | 0.38 | 0.67 | 0.65 | 0.38 | 0.49 | 0.92 | 0.77 | 0.88 | 0.13 | 0.29 | 0.38 | |
| Mn | 0.88 | 0.96 | 0.89 | 0.47 | 0.81 | 0.68 | 0.59 | 0.91 | 0.78 | 0.87 | 1 | 0.47 | 0.55 | 0.78 | 0.52 | 0.54 | 0.93 | 0.83 | 0.92 | 0.02 | 0.22 | 0.40 | |
| Mo | 0.33 | 0.48 | 0.40 | 0.54 | 0.51 | 0.40 | 0.62 | 0.39 | 0.41 | 0.38 | 0.47 | 1 | 0.35 | 0.47 | 0.70 | 0.61 | 0.48 | 0.35 | 0.40 | 0.06 | 0.04 | 0.43 | |
| Na | 0.51 | 0.54 | 0.56 | 0.45 | 0.50 | 0.56 | 0.29 | 0.59 | 0.44 | 0.67 | 0.55 | 0.35 | 1 | 0.45 | 0.28 | 0.39 | 0.62 | 0.63 | 0.58 | 0.27 | 0.50 | 0.21 | |
| Ni | 0.64 | 0.74 | 0.65 | 0.57 | 0.62 | 0.63 | 0.60 | 0.69 | 0.60 | 0.65 | 0.78 | 0.47 | 0.45 | 1 | 0.51 | 0.56 | 0.72 | 0.71 | 0.76 | -0.09 | 0.15 | 0.34 | |
| Pb | 0.31 | 0.50 | 0.41 | 0.53 | 0.37 | 0.35 | 0.63 | 0.38 | 0.53 | 0.38 | 0.52 | 0.70 | 0.28 | 0.51 | 1 | 0.76 | 0.51 | 0.35 | 0.41 | 0.15 | 0.09 | 0.61 | |
| S | 0.41 | 0.53 | 0.47 | 0.54 | 0.47 | 0.48 | 0.63 | 0.46 | 0.55 | 0.49 | 0.54 | 0.61 | 0.39 | 0.56 | 0.76 | 1 | 0.57 | 0.42 | 0.51 | 0.36 | 0.06 | 0.54 | |
| Sr | 0.88 | 0.94 | 0.93 | 0.49 | 0.81 | 0.69 | 0.54 | 0.93 | 0.81 | 0.92 | 0.93 | 0.48 | 0.62 | 0.72 | 0.51 | 0.57 | 1 | 0.79 | 0.92 | 0.09 | 0.25 | 0.45 | |
| Ti | 0.76 | 0.78 | 0.73 | 0.46 | 0.71 | 0.69 | 0.41 | 0.81 | 0.62 | 0.77 | 0.83 | 0.35 | 0.63 | 0.71 | 0.35 | 0.42 | 0.79 | 1 | 0.82 | 0.01 | 0.29 | 0.29 | |
| V | 0.90 | 0.93 | 0.90 | 0.46 | 0.80 | 0.73 | 0.53 | 0.93 | 0.74 | 0.88 | 0.92 | 0.40 | 0.25 | 0.76 | 0.41 | 0.51 | 0.92 | 0.82 | 1 | 0.04 | 0.18 | 0.33 | |
| NH ₄ ⁺ | -0.03 | 0.08 | 0.00 | 0.18 | 0.03 | 0.00 | 0.27 | 0.00 | 0.13 | 0.02 | 0.06 | 0.27 | -0.09 | 0.15 | 0.36 | 0.53 | 0.09 | 0.01 | 0.04 | 1 | -0.17 | 0.61 | |
| Na ⁺ | 0.18 | 0.19 | 0.20 | 0.21 | 0.12 | 0.11 | 0.04 | 0.22 | 0.24 | 0.29 | 0.22 | 0.04 | 0.50 | 0.15 | 0.09 | 0.06 | 0.25 | 0.29 | 0.18 | -0.17 | 1 | 0.24 | |
| K ⁺ | 0.28 | 0.43 | 0.35 | 0.32 | 0.27 | 0.20 | 0.41 | 0.34 | 0.46 | 0.38 | 0.40 | 0.43 | 0.21 | 0.34 | 0.61 | 0.54 | 0.45 | 0.29 | 0.33 | 0.61 | 0.24 | 1 | |
| nssCa ²⁺ | 0.69 | 0.73 | 0.74 | 0.33 | 0.55 | 0.51 | 0.47 | 0.73 | 0.63 | 0.69 | 0.77 | 0.28 | 0.34 | 0.58 | 0.42 | 0.39 | 0.77 | 0.59 | 0.72 | 0.08 | 0.25 | 0.51 | |
| Mg ²⁺ | 0.39 | 0.47 | 0.45 | 0.33 | 0.35 | 0.29 | 0.26 | 0.47 | 0.45 | 0.52 | 0.51 | 0.19 | 0.56 | 0.38 | 0.29 | 0.27 | 0.54 | 0.50 | 0.46 | -0.01 | 0.85 | 0.46 | |
| nssSO ₄ ²⁻ | 0.22 | 0.33 | 0.28 | 0.29 | 0.22 | 0.16 | 0.40 | 0.25 | 0.34 | 0.27 | 0.32 | 0.37 | 0.08 | 0.32 | 0.54 | 0.66 | 0.36 | 0.21 | 0.29 | 0.86 | 0.01 | 0.78 | |
| - | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| NO ₃ ⁻ | 0.49 | 0.59 | 0.51 | 0.28 | 0.44 | 0.42 | 0.39 | 0.53 | 0.49 | 0.53 | 0.60 | 0.31 | 0.31 | 0.46 | 0.39 | 0.31 | 0.60 | 0.46 | 0.53 | 0.23 | 0.31 | 0.64 | |
| Cl ⁻ | 0.28 | 0.28 | 0.30 | 0.18 | 0.21 | 0.19 | 0.08 | 0.32 | 0.33 | 0.38 | 0.32 | 0.05 | 0.48 | 0.22 | 0.08 | 0.01 | 0.33 | 0.37 | 0.27 | -0.24 | 0.86 | 0.16 | |
| Zn | 0.33 | 0.49 | 0.41 | 0.54 | 0.40 | 0.36 | 0.67 | 0.40 | 0.50 | 0.39 | 0.52 | 0.66 | 0.29 | 0.50 | 0.82 | 0.68 | 0.50 | 0.34 | 0.42 | 0.32 | 0.10 | 0.55 | |

5. 토양 및 해양의 영향 조사

1) 토양의 영향

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

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

식에서 $(C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$ 는 Taylor와 McLennan(1985)가 분석한 지각 성분의 조성을 기준으로 계산하였다. 이렇게 계산된 농축인자는 값이 1에 가까울수록 토양의 유입이 크음을 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 일반적으로 EF 값이 3~5이하의 성분들은 지표성분과 같은 기원을 갖고 그 이상의 값을 나타내면 다른 기원에 의해 유래된 성분으로 추정되고 있다. 연구기간 중 각 금속 성분들의 전체 평균농도 및 계절별 평균 농도로부터 구한 농축인자를 Table 11에 수록하였다. Table에서 보는 바와 같이 각 성분들의 농축인자를 비교해 본 결과 토양 발생기원의 Ca와 Fe경우 전체 평균은 각각 2.6과 1.9를 나타내어 이들 성분들이 대체적으로 토양에서 유입되고 있음을 알 수 있다. 계절별 비교에서는 농축계수가 1.0~3.7의 범위를 나타내었고, 여름철에는 대부분 토양의 영향을 받지만 상대적으로 겨울과 봄철에는 다른 영향이 더 큰 것으로 나타났다. 나머지 성분들의 경우 Cd, Ti, K, Mg 등의 성분들이 비교적 작은 EF 값을 나타내어 주로 토양으로부터 유래되고 있고, 나머지 Pb, Mn, Ni, Cu, V, Cr, Co, Zn, Na 등은 큰 EF 값을 보이고 토양보다는 다른 요인에 의해 유입되고 있을 가능성이 큰 것으로 추정된다. 그리고 계절별로 비교한 결과에서 대부분의 성분들이 겨울철에 큰 EF 값을 나타내었다. 이는 본 연구가 이루어진 고산 측정소가 청정한 지역이면서 해안가에 근접하고 있어서, 겨울철에 강한 북풍의 영향으로 타 계절에 비해 해양의 영향을 많이 받은

원인으로 추정된다.

Table 11. Annual and seasonal comparisons of soil enrichment factor.

| Ratio | $(C_x/C_{Al})_{Crust}$ | $(C_x/C_{Al})_{Aerosol} / (C_x/C_{Al})_{Crust}$ | | | | |
|-------|------------------------|---|--------|--------|-------|--------|
| | Crust | Annual | Spring | Summer | Fall | Winter |
| Na/Al | 0.3595 | 5.2 | 3.6 | 9.2 | 9.0 | 9.7 |
| Mg/Al | 0.1654 | 3.6 | 3.1 | 4.0 | 5.1 | 6.0 |
| Ca/Al | 0.3731 | 2.6 | 2.6 | 1.4 | 2.5 | 3.7 |
| Fe/Al | 0.4353 | 1.9 | 2.0 | 1.0 | 1.7 | 2.3 |
| Mn/Al | 0.0075 | 54.8 | 29.0 | 22.2 | 38.9 | 38.3 |
| Co/Al | 0.0001 | 8.6 | 7.3 | 10.0 | 15.9 | 11.7 |
| Ni/Al | 0.0002 | 25.8 | 22.8 | 42.0 | 35.8 | 36.8 |
| Zn/Al | 0.0009 | 7.6 | 5.7 | 8.8 | 13.4 | 13.1 |
| Cd/Al | 0.0012 | 1.0 | 0.7 | 2.1 | 1.5 | 2.3 |
| K/Al | 0.3483 | 1.8 | 1.5 | 1.4 | 2.4 | 3.8 |
| Pb/Al | 0.0002 | 265.5 | 200.2 | 251.9 | 432.1 | 533.1 |
| Cu/Al | 0.0003 | 17.8 | 12.8 | 34.4 | 35.3 | 24.5 |
| Ti/Al | 0.0093 | 1.3 | 1.3 | 0.8 | 1.4 | 1.9 |
| V/Al | 0.0007 | 15.7 | 14.7 | 20.8 | 17.4 | 20.7 |

2) 해양의 영향

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

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

식에서 $(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$ 는 해수 중 Na^+ 와 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 의 농도비이고, $(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}$ 는 에어로졸 중의 Na^+ 와 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 의 농도비이다. 토양 농축계수와 마찬가지로 이렇게 계산된 농축인자는 값이 1에 가까울수록 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 성분들이 해염으로부터 유입되고, 1보다 클수록 이들 성분들이 해염보

다른 다른 요인에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다. 이 식에 의해 계산된 해양농축계수를 Table 12에 수록하였다. 본 연구의 경우 Cl^- 은 0.4~ 0.6의 범위를 보이고, Mg^{2+} 은 0.9 ~ 1.4의 범위를 나타내고 있어 이들 성분들은 주로 해양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다. 반면에 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ 의 EF 값은 범위가 각각 11.0 ~ 15.9, 2.4 ~ 14.0, 3.2 ~ 6.2로 비교적 큰 값을 나타내고 있다. 이는 이들 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ 성분이 해양의 영향보다는 다른 요인들에 의해 대기 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다. 또 계절별로 농축인자를 비교해 본 결과 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ 세 성분 모두가 봄철에 높은 EF 값을 나타내고 있는데 이는 봄철에 해양보다 다른 기원에 의해 이들 성분들이 유입되고 있음을 의미한다. 특히 세 성분 중 Ca^{2+} 의 경우를 보면 다른 계절에 비해 봄철에 EF 값이 훨씬 증가하고 있는데, 이는 봄철 황사가 유입되면서 토양입자의 영향이 크기 때문으로 보이며, 나머지 두 성분도 그 차이는 Ca^{2+} 보다 작지만 그 경향은 비슷한 것으로 조사되었다.

Table 12. Annual and seasonal comparisons of seawater enrichment factor.

| Ratio | $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ | $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ | | | | |
|--------------------------------|---|--|--------|--------|------|--------|
| | Seawater | Annual | Spring | Summer | Fall | Winter |
| $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ | 0.25 | 13.1 | 15.9 | 12.8 | 11.0 | 12.2 |
| Cl^-/Na^+ | 1.80 | 0.5 | 0.6 | 0.4 | 0.5 | 0.6 |
| $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ | 0.12 | 1.1 | 1.4 | 0.9 | 1.0 | 1.2 |
| $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ | 0.04 | 7.4 | 14.0 | 2.4 | 4.8 | 6.8 |
| K^+/Na^+ | 0.04 | 4.6 | 6.2 | 3.2 | 4.5 | 4.4 |

6. 오염물질의 발생 기원

대기 에어로졸은 고체, 액체의 입자 또는 그 집합체로 토양 먼지, 해염 입자, 화산재 등의 자연기원 물질과 인간의 산업활동에 따른 황산염, 질산염, 검댕 등 인위적인 기원의 물질 등 발생원이 매우 다양하며, 입자의 크기도 0.001 ~ 100 μm 에 이르는 등 광범위하다(Chun *et al.*, 2001; Willeke and Baron, 1993; Seinfeld and Pandis, 1998). 이러한 에어로졸 성분의 특성 및 발생 기원을 확인하기 위하여 통계 프로그램(SPSS)을 이용하여 요인분석(factor analysis)을 실시하였다(Seto *et al.*, 2000; Lee *et al.*, 2000; Olsen *et al.*, 1990; Crawley and Sieveering, 1986). 요인분석은 변수들간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대개 여러 변수들간의 상관 matrix에서 인자 적재값이 클수록 변수들간의 발생원이 유사하다고 추론할 수 있다. 이 때 최적인자의 수는 주로 최소고유값을 기준으로 고유값 1 이상으로 결정하는 것이 일반적이고, 스크리 검정이나 선행이론법에 의할 경우 고유값이 1이하일지라도 어느 정도 유의성을 나타낼 수 있다(원태현과 정성원, 1999). 본 연구에서는 에어로졸 분석결과에 대해 연구기간 전체와 계절별로 분류하여 그 각각에 대한 요인분석을 실시하였고, 최적인자의 수는 고유값(eigen value) 1 이상으로(황인조와 김동술, 1998; 김종수 등, 1996) 각각에 대해 4개의 인자를 추출하였다. Varimax 회전법을 이용하여 산출한 전체 및 계절별 데이터의 요인분석 결과를 Table 13 ~ Table 17에 수록하였다. 전체 데이터에 대한 요인분석 결과 전체 인자 중 80.0%의 설명력을 보였고, 봄, 여름, 가을, 겨울의 경우 각각 84.7%, 73.7%, 71.0%, 77.2%의 설명력을 보였다. Table 13에 보인 결과와 같이 4년간 채취한 총 488개의 시료분석 데이터를 이용하여 요인분석을 실시한 결과를 보면, 첫 번째 인자는 53.1%의 설명력을 보였고, Al, Ba, Ca, Co, K, Fe, Mg, Mn, Sr, Ti, V, nss-Ca²⁺ 성분이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 대부분 토양입자의 구성 성분들로 고산지역 대기 에어로졸이 토양 성분들의 유입에 의해 크게 영향을 받고 있음을 의미한다. 두 번째 인자는 Cd, Mo, Pb, S, Zn 등이 높은 적재값을 나타내었고, 12.8%의 설명력을 보였다. 이들 성분들은 대부분 자동차, 난방 연료, 산업체 등의 발생기원을 나타내는 성분들로 이는 인위적 오염의 영향이 비교적 크게 작용하고 있음을 의미한다. 세 번째 인자는 Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻이 큰 적재값을 나타내고 있으며, 이들 성분들은 대표적인 해염의 지표 성분들이다. 마지막으로 네 번째 인자는 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻ 및 NO₃⁻이 높은 적재값을 보였고, 이들은 대표적인 인위적 발생기원의 성분들이다. 이러한

결과를 종합해 보면 고산지역의 대기 에어로졸은 대체적으로 토양의 유입에 의한 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적 오염 영향과 해양의 영향이 크게 작용하고 있는 것으로 추정된다.

또한 계절별로 각 성분들의 발생기원을 조사해 본 결과 Table 14에서 보는 바와 같이 봄철에는 첫 번째 인자에 Al, Ba, Ca, Co, Fe, K, Mg, Mn, Sr, Ti, V 성분들이 높은 적재값을 보이고 있다. 이들 성분들은 모두 토양의 대표적인 성분들로 봄철에 대기 에어로졸이 토양성분들의 유입에 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 두 번째 인자에는 Pb, S, NH_4^+ , K^+ , nss-SO_4^{2-} , Zn이 높은 적재값을 보였다. 이들은 인위적 발생기원의 성분들로 토양에 이어 인위적 오염원의 영향이 큼을 나타낸다. 세 번째 인자에는 전형적인 해염 성분인 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 이 큰 적재값을 나타내었고, 네 번째 인자에는 Cd만이 높은 값을 나타내고 있는데, Cd은 주로 철광이나 산업활동에 의해 발생하는 물질로 실질적으로 이에 따른 영향은 상대적으로 크지 않을 것으로 추정된다. Table 15에는 여름철 시료의 요인분석 결과를 나타내었다. 결과에서 보듯이 첫 번째 인자에는 토양 기원 성분인 Ba, Ca, Fe, K, Mn, Mo, Pb, S, Sr, K^+ , nss-Ca^{2+} , nss-SO_4^{2-} , Zn이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들 중 Ba, Ca, Fe, K, Mn, Mo, Sr, K^+ , nss-Ca^{2+} 등은 주로 토양으로부터 유래되는 성분들이고, 나머지 Pb, S, nss-SO_4^{2-} , nss-SO_4^{2-} , Zn 등은 인위적 기원을 나타내는 성분들이다. 두 번째 인자에는 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 의 해염 성분들이 높은 적재값을 나타내었다. 그리고 세 번째 인자에는 Al이, 네 번째 인자에는 Cu, Mg, NO_3^- 성분이 높은 적재값을 나타내었으나 이들 성분들의 경우 7.4%와 5.5%의 비교적 낮은 설명력을 보였다. 이러한 결과들을 종합해 보면 여름철의 경우 토양과 인위적 오염 영향이 동시에 가장 크게 작용하고, 다음으로 해양 영향이 크게 나타나는 것으로 볼 수 있다. 그러나 여름철의 경우 잦은 강수에 의해 세정효과가 큰 상태에서 시료를 채취했기 때문에 다른 계절에 비해 각 성분들의 절대 농도가 훨씬 낮고, 이러한 원인으로 요인분석 결과에 오차가 크게 나타났을 가능성이 있어 보인다. 또 Table 16의 가을철 요인분석결과를 보면 첫 번째 인자에는 대체적으로 인위적 오염원 성분인 Pb, S, NH_4^+ , K^+ , nss-SO_4^{2-} , Zn 등이 비교적 높은 적재값을 나타내고 있고, 두 번째 인자에는 토양 기원의 Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Ni, Ti, V가 높은 적재값을 보이고 있다. 세 번째 인자에는 해염 성분인 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 가 높은 적재값을 나타내었고, 네 번째 인자에는 Co, Cu만이 비교적 높은 적재값을 나타내었다. 이러한 결과로부터 가을철 대기

에어로졸은 인위적 오염 영향이 가장 크고 다음으로 토양 및 해양의 영향이 크게 작용하고 있는 것으로 판단된다. 마지막으로 Table 17의 겨울철 요인분석결과를 보면 첫 번째 인자에는 Al, Ba, Ca, Co, Cr, Fe, Ni, Mn, Sr, V, nss-Ca²⁺가 높은 적재값을 보이고 있고, 이들 성분들은 대부분 토양의 발생기원을 나타낸다. 그러나 이들 토양 성분들과는 달리 인위적 오염 성분인 NO₃⁻도 첫 번째 인자에서 비교적 큰 적재값을 나타내고 있는데, 이러한 현상은 이 지역의 이전 연구 결과에서도 종종 나타나는 현상으로 상당량의 NO₃⁻ 성분이 토양입자와 함께 장거리 이동되어 제주지역 대기 중에 유입되고 있을 가능성이 있음을 의미한다. 두 번째 인자에는 인위적 발생기원을 나타내는 Pb, S, NH₄⁺, K⁺, nss-SO₄²⁻, Zn 등이 높은 적재값을 나타내었고, 세 번째 인자에는 해염 성분인 Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻가 높은 적재값을 나타내었다. 네 번째 인자에는 Cd만이 비교적 높은 값을 보이고 있지만 다른 요인들에 비해 설명력이 크지 않고, 적절한 해석에 어려움이 따랐다. 이와 같은 결과들을 종합해 보면 겨울철의 경우 봄철과 유사하게 토양 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적 영향, 그 다음으로 해양 영향이 크게 작용하는 것으로 추정된다.

이러한 요인분석 결과를 종합해보면 연구기간 전체적으로는 토양영향이 크고, 다음으로 인위적 영향, 그 다음으로 해양 영향이 큰 것으로 추정된다. 또한 계절별로는 봄철에는 토양의 영향이 가장 크고, 다음으로는 인위적 영향, 해양의 영향으로 나타났고, 여름에는 토양 영향과 인위적 영향이 혼재되어 나타났으며, 다음에는 해양의 영향이 높게 나타났다. 그리고 가을에는 인위적 영향이 가장 크고, 다음으로 토양 영향과 해양 영향이 크며, 겨울철에는 토양영향이 가장 크고, 다음으로 인위적 영향과 해양 영향이 큰 것으로 추정된다.

Table 13. Results of factor analysis for aerosol components during 1998 and 2001.

| Component | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 | Factor 4 |
|-----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Al | 0.950 | 0.099 | 0.083 | 0.060 |
| Ba | 0.906 | 0.271 | 0.118 | 0.171 |
| Ca | 0.930 | 0.176 | 0.123 | 0.105 |
| Cd | 0.288 | 0.707 | 0.182 | 0.003 |
| Co | 0.805 | 0.312 | 0.033 | 0.004 |
| Cr | 0.695 | 0.360 | 0.058 | -0.085 |
| Cu | 0.399 | 0.638 | -0.021 | 0.238 |
| Fe | 0.939 | 0.179 | 0.147 | 0.084 |
| K | 0.745 | 0.263 | 0.169 | 0.240 |
| Mg | 0.890 | 0.195 | 0.230 | 0.101 |
| Mn | 0.888 | 0.296 | 0.161 | 0.152 |
| Mo | 0.242 | 0.796 | -0.004 | 0.143 |
| Na | 0.490 | 0.360 | 0.486 | -0.183 |
| Ni | 0.657 | 0.464 | 0.090 | 0.102 |
| Pb | 0.214 | 0.770 | 0.070 | 0.388 |
| S | 0.323 | 0.707 | -0.020 | 0.406 |
| Sr | 0.887 | 0.285 | 0.196 | 0.182 |
| Ti | 0.785 | 0.246 | 0.243 | -0.003 |
| V | 0.921 | 0.234 | 0.108 | 0.089 |
| NH ₄ ⁺ | -0.095 | 0.258 | -0.215 | 0.806 |
| Na ⁺ | 0.064 | 0.048 | 0.952 | -0.005 |
| K ⁺ | 0.192 | 0.291 | 0.244 | 0.815 |
| nss-Ca ²⁺ | 0.703 | 0.069 | 0.287 | 0.403 |
| Mg ²⁺ | 0.332 | 0.104 | 0.868 | 0.231 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 0.137 | 0.304 | -0.049 | 0.873 |
| NO ₃ ⁻ | 0.486 | 0.067 | 0.362 | 0.523 |
| Cl ⁻ | 0.209 | -0.011 | 0.914 | -0.078 |
| Zn | 0.234 | 0.747 | 0.084 | 0.347 |
| Eigenvalue | 14.9 | 3.6 | 2.4 | 1.5 |
| Variance(%) | 53.1 | 12.8 | 8.7 | 5.4 |
| Cumulative(%) | 53.1 | 65.8 | 74.5 | 80.0 |

Table 14. Results of factor analysis for aerosol components in spring.

| Component | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 | Factor 4 |
|-----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Al | 0.958 | 0.066 | 0.108 | 0.091 |
| Ba | 0.913 | 0.213 | 0.153 | 0.203 |
| Ca | 0.939 | 0.130 | 0.138 | 0.131 |
| Cd | 0.367 | 0.145 | 0.205 | 0.802 |
| Co | 0.839 | 0.073 | 0.071 | 0.311 |
| Cr | 0.636 | -0.020 | 0.108 | 0.482 |
| Cu | 0.457 | 0.502 | 0.121 | 0.532 |
| Fe | 0.934 | 0.096 | 0.193 | 0.170 |
| K | 0.881 | 0.299 | 0.140 | 0.210 |
| Mg | 0.919 | 0.106 | 0.247 | 0.182 |
| Mn | 0.889 | 0.199 | 0.242 | 0.210 |
| Mo | 0.211 | 0.401 | -0.007 | 0.746 |
| Na | 0.506 | -0.122 | 0.474 | 0.507 |
| Ni | 0.681 | 0.149 | 0.222 | 0.468 |
| Pb | 0.191 | 0.719 | 0.103 | 0.529 |
| S | 0.383 | 0.600 | -0.069 | 0.560 |
| Sr | 0.896 | 0.236 | 0.209 | 0.224 |
| Ti | 0.735 | -0.012 | 0.352 | 0.296 |
| V | 0.914 | 0.096 | 0.178 | 0.239 |
| NH ₄ ⁺ | -0.154 | 0.815 | -0.199 | 0.076 |
| Na ⁺ | 0.149 | 0.003 | 0.944 | 0.140 |
| K ⁺ | 0.156 | 0.872 | 0.275 | 0.144 |
| nss-Ca ²⁺ | 0.657 | 0.402 | 0.411 | -0.049 |
| Mg ²⁺ | 0.370 | 0.222 | 0.859 | 0.065 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 0.163 | 0.919 | -0.025 | 0.036 |
| NO ₃ ⁻ | 0.428 | 0.551 | 0.465 | -0.032 |
| Cl ⁻ | 0.226 | -0.062 | 0.915 | 0.084 |
| Zn | 0.236 | 0.656 | 0.115 | 0.535 |
| Eigenvalue | 15.8 | 4.0 | 2.4 | 1.6 |
| Variance(%) | 56.6 | 14.2 | 8.4 | 5.5 |
| Cumulative(%) | 56.6 | 70.8 | 79.1 | 84.7 |

Table 15. Results of factor analysis for aerosol components in summer.

| Component | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 | Factor 4 |
|-----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Al | 0.115 | 0.120 | 0.746 | 0.049 |
| Ba | 0.853 | -0.006 | 0.335 | 0.056 |
| Ca | 0.794 | 0.247 | 0.368 | 0.098 |
| Cd | 0.604 | -0.062 | 0.129 | -0.163 |
| Co | 0.610 | -0.203 | 0.039 | 0.224 |
| Cr | 0.004 | -0.089 | 0.513 | -0.327 |
| Cu | 0.339 | -0.243 | 0.399 | 0.645 |
| Fe | 0.853 | -0.098 | 0.341 | 0.212 |
| K | 0.860 | -0.021 | -0.035 | 0.284 |
| Mg | 0.410 | 0.142 | -0.032 | 0.815 |
| Mn | 0.782 | 0.052 | 0.546 | -0.109 |
| Mo | 0.866 | -0.020 | -0.156 | 0.085 |
| Na | 0.182 | 0.862 | 0.050 | 0.240 |
| Ni | 0.274 | -0.302 | 0.369 | 0.300 |
| Pb | 0.882 | 0.092 | 0.245 | -0.092 |
| S | 0.746 | 0.050 | 0.497 | 0.200 |
| Sr | 0.806 | 0.255 | 0.067 | 0.307 |
| Ti | 0.443 | -0.075 | 0.558 | 0.001 |
| V | 0.246 | -0.241 | 0.619 | 0.488 |
| NH ₄ ⁺ | 0.589 | -0.293 | 0.386 | 0.293 |
| Na ⁺ | 0.024 | 0.932 | -0.115 | 0.029 |
| K ⁺ | 0.870 | 0.083 | 0.017 | 0.242 |
| nss-Ca ²⁺ | 0.798 | -0.050 | 0.412 | 0.030 |
| Mg ²⁺ | 0.278 | 0.927 | 0.117 | 0.054 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 0.742 | -0.051 | 0.429 | 0.246 |
| NO ₃ ⁻ | -0.112 | 0.221 | -0.089 | 0.710 |
| Cl ⁻ | -0.357 | 0.800 | -0.178 | -0.099 |
| Zn | 0.858 | 0.088 | 0.173 | 0.108 |
| Eigenvalue | 13.0 | 3.9 | 2.1 | 1.7 |
| Variance(%) | 46.4 | 13.8 | 7.4 | 6.2 |
| Cumulative(%) | 46.4 | 60.1 | 67.5 | 73.7 |

Table 16. Results of factor analysis for aerosol components in fall.

| Component | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 | Factor 4 |
|-----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Al | 0.261 | 0.767 | 0.191 | 0.252 |
| Ba | 0.624 | 0.677 | 0.071 | 0.176 |
| Ca | 0.570 | 0.623 | 0.369 | 0.067 |
| Cd | 0.618 | 0.306 | 0.026 | -0.307 |
| Co | 0.069 | 0.171 | 0.063 | 0.879 |
| Cr | -0.056 | 0.738 | -0.153 | -0.007 |
| Cu | 0.424 | 0.242 | -0.030 | 0.654 |
| Fe | 0.392 | 0.713 | 0.317 | 0.141 |
| K | 0.425 | 0.295 | 0.226 | 0.032 |
| Mg | 0.326 | 0.010 | 0.671 | 0.054 |
| Mn | 0.515 | 0.542 | 0.122 | 0.574 |
| Mo | 0.481 | 0.253 | -0.087 | 0.554 |
| Na | -0.012 | 0.116 | 0.774 | 0.082 |
| Ni | 0.436 | 0.740 | -0.076 | 0.040 |
| Pb | 0.755 | 0.397 | -0.080 | 0.133 |
| S | 0.862 | 0.219 | 0.038 | 0.323 |
| Sr | 0.534 | 0.532 | 0.432 | -0.044 |
| Ti | 0.149 | 0.739 | 0.370 | 0.138 |
| V | 0.181 | 0.785 | 0.088 | 0.219 |
| NH ₄ ⁺ | 0.860 | -0.084 | -0.194 | 0.147 |
| Na ⁺ | -0.126 | 0.003 | 0.881 | -0.085 |
| K ⁺ | 0.808 | 0.228 | 0.160 | 0.090 |
| nss-Ca ²⁺ | 0.635 | 0.478 | 0.050 | -0.057 |
| Mg ²⁺ | 0.012 | 0.207 | 0.937 | -0.017 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 0.911 | 0.055 | -0.076 | 0.212 |
| NO ₃ ⁻ | 0.121 | 0.259 | 0.277 | -0.309 |
| Cl ⁻ | -0.333 | 0.016 | 0.837 | -0.076 |
| Zn | 0.657 | 0.251 | -0.093 | 0.207 |
| Eigenvalue | 11.6 | 4.4 | 2.1 | 1.8 |
| Variance(%) | 41.5 | 15.9 | 7.4 | 6.3 |
| Cumulative(%) | 41.5 | 57.4 | 64.8 | 71.0 |

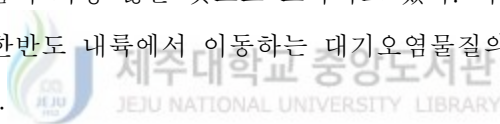
Table 17. Results of factor analysis for aerosol components in winter.

| Component | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 | Factor 4 |
|-----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Al | 0.946 | 0.087 | 0.152 | -0.079 |
| Ba | 0.849 | 0.398 | 0.049 | 0.010 |
| Ca | 0.902 | 0.242 | 0.193 | 0.048 |
| Cd | -0.147 | 0.469 | 0.128 | 0.545 |
| Co | 0.654 | 0.275 | 0.281 | 0.034 |
| Cr | 0.700 | 0.222 | 0.167 | 0.352 |
| Cu | 0.405 | 0.617 | -0.066 | -0.299 |
| Fe | 0.958 | 0.130 | 0.122 | -0.042 |
| K | 0.039 | 0.355 | 0.302 | -0.793 |
| Mg | 0.520 | 0.234 | 0.526 | -0.145 |
| Mn | 0.930 | 0.303 | 0.065 | -0.127 |
| Mo | 0.279 | 0.662 | 0.174 | 0.365 |
| Na | 0.324 | 0.029 | 0.702 | 0.526 |
| Ni | 0.656 | 0.426 | 0.225 | 0.001 |
| Pb | 0.259 | 0.874 | 0.035 | -0.003 |
| S | 0.286 | 0.761 | 0.239 | 0.089 |
| Sr | 0.833 | 0.308 | 0.352 | 0.038 |
| Ti | 0.579 | -0.035 | 0.349 | 0.216 |
| V | 0.934 | 0.096 | 0.136 | 0.026 |
| NH ₄ ⁺ | 0.093 | 0.746 | -0.075 | -0.173 |
| Na ⁺ | 0.148 | 0.107 | 0.958 | -0.002 |
| K ⁺ | 0.212 | 0.844 | 0.201 | -0.137 |
| nss-Ca ²⁺ | 0.883 | 0.127 | 0.057 | -0.109 |
| Mg ²⁺ | 0.316 | 0.125 | 0.882 | -0.030 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 0.191 | 0.839 | 0.026 | 0.056 |
| NO ₃ ⁻ | 0.634 | 0.383 | 0.228 | -0.102 |
| Cl ⁻ | 0.168 | -0.135 | 0.938 | -0.116 |
| Zn | 0.166 | 0.713 | -0.023 | 0.046 |
| Eigenvalue | 13.3 | 3.8 | 2.8 | 1.7 |
| Variance(%) | 47.7 | 13.5 | 10.0 | 6.1 |
| Cumulative(%) | 47.7 | 61.6 | 71.1 | 77.2 |

7. 풍향별 농도 변화

본 연구에서 에어로졸 시료를 채취한 고산 측정소는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치하고 있고, 이동오염원, 점오염원 및 면오염원에 의한 영향을 비교적 적게 받는 국내에서도 가장 청정한 곳 중의 하나이다. 그리고 중국과 일본의 중앙에 위치하여 동북아 지역의 대기오염물질 장거리 이동 현상을 관측하기에 아주 적합한 곳으로 평가되고 있다. 이러한 이유로 동북아시아 배경 대기 감시를 위한 최적지로 인식되어 2001년 봄에 실시된 ACE-Asia 에어로졸 국제 공동 관측프로그램의 지상네트워크 관측을 위한 슈퍼사이트로 지정되어 국제공동 관측이 실시된 바 있다(Huebert and Bates, 1998; <http://saga.pmel.noaa.gov/aceasia>). 이처럼 이 지역이 자체 오염원의 영향을 거의 받지 않기 때문에 에어로졸 각 성분의 농도를 풍향별로 비교할 경우 어느 정도 이들 성분들의 유입경로를 추적해 볼 수 있다. 이를 목적으로 연구기간 동안 채취한 488개의 시료들 각각의 수용성 성분과 금속 성분에 대해 풍향별로 농도를 비교하여 그 변화를 Figure 23 ~ Figure 25에 나타내었다. 이 때 풍향은 850 hPa 즉, 고도 약 1500 m 내외의 고층기상자료를 이용하였다. 본 연구의 성분 분석 결과로부터 주요 수용성 양이온 성분들과의 음이온 성분들을 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, 남동풍 북태평양 및 일본쪽에서 바람이 불 때 상대적으로 농도가 감소하는 현상을 보이고 있다. 특히 이러한 수용성 성분들 중 $nss-Ca^{2+}$ 의 경우 $280^{\circ} \sim 330^{\circ}$ 서풍 계열 풍향일 때 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 이와 비슷하게 NO_3^- 성분 역시 $270^{\circ} \sim 340^{\circ}$ 북서풍 계열의 바람이 불 때 그 농도가 훨씬 높은 것으로 조사되었다. 그리고 $nss-SO_4^{2-}$ 성분 역시 주로 $280^{\circ} \sim 320^{\circ}$ 의 북서풍 계열 풍향일 때 농도가 남풍 ~ 동풍 계열의 풍향에 비해 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 NH_4^+ 는 비교적 풍향별로 큰 농도 차이는 보이지 않았고, 단지 300° 의 서풍계열에서 약간 높은 농도를 보이고 있다. 그리고 Na^+ 성분은 $nss-Ca^{2+}$, NO_3^- , $nss-SO_4^{2-}$ 에 비교 비교적 풍향별로 큰 농도 변화를 나타내지 않는 것으로 조사되었지만, 320° 의 서풍계열에서 조금 높은 농도를 보이고 있다. 또한, 에어로졸의 주요 금속 성분들에 대해 풍향별 농도 변화를 조사해 본 결과 토양의 주요 성분인 Al, Fe, Ti, Ca 등이 주로 $270^{\circ} \sim 330^{\circ}$ 의 서풍 계열 풍향일 때 농도가 크게 증가

하는 경향을 보였다. 또 인위적 기원으로 알려진 Pb, Zn, V의 경우 240° ~ 330°의 서풍계열에서 높은 농도를 보이고 있으며, Zn은 풍향에 의한 뚜렷한 변화는 보이고 있지 않지만, 일부가 서풍계열에서 높은 농도를 보여 황사기간에 농도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 토양과 인위적 기원을 동시에 나타내는 K은 남동풍 풍향일 때에 비해 270° ~ 290° 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. 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. 이러한 점을 고려하면 제주의 대기질은 중국과 한반도 내륙에서 이동하는 대기오염물질의 영향에 따라 크게 좌우 되는 것으로 판단된다.



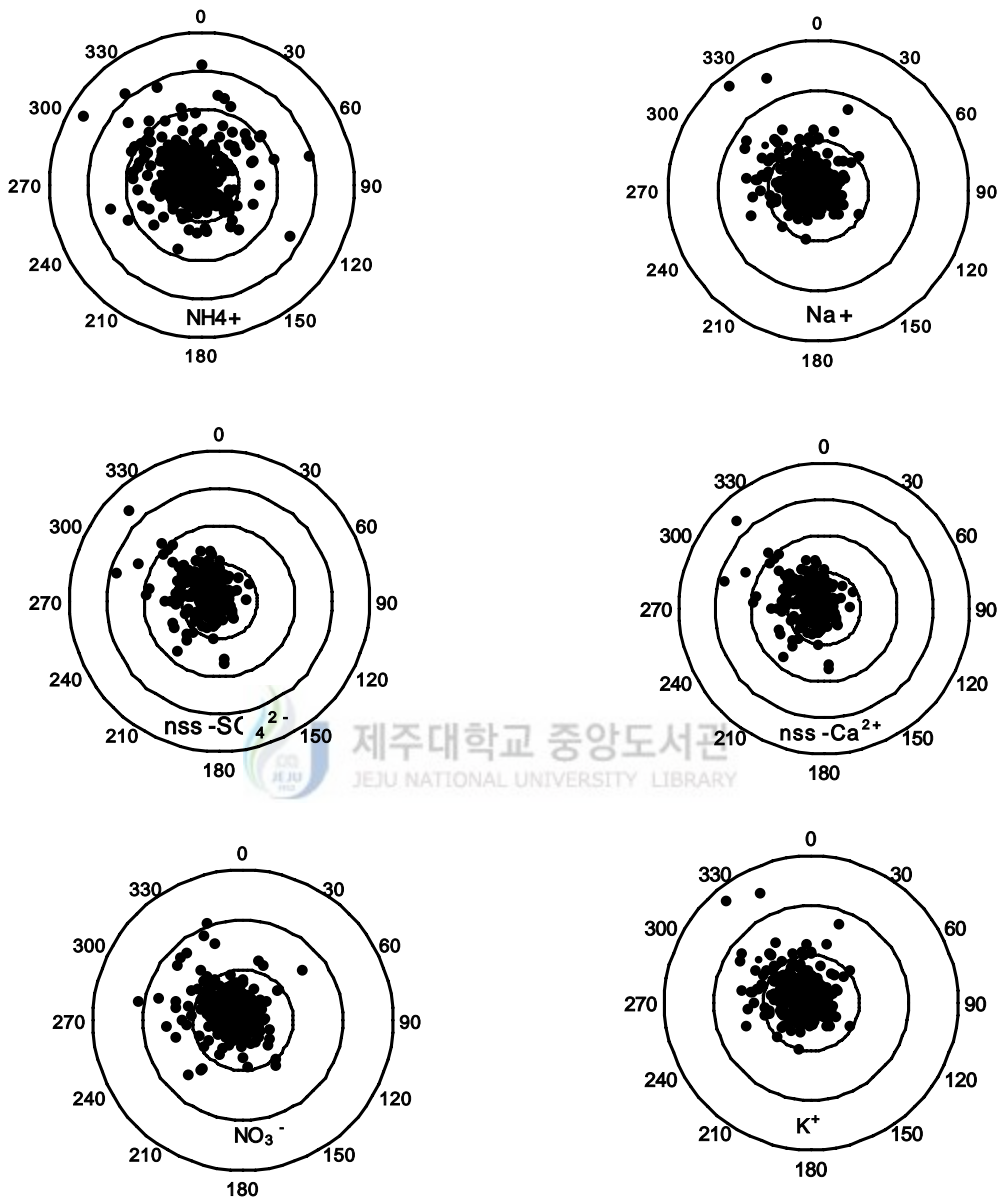


Figure 23. Variations of NH_4^+ , Na^+ , nss-SO_4^{2-} , nss-Ca^{2+} , NO_3^- and K^+ concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) as a function of the wind direction.

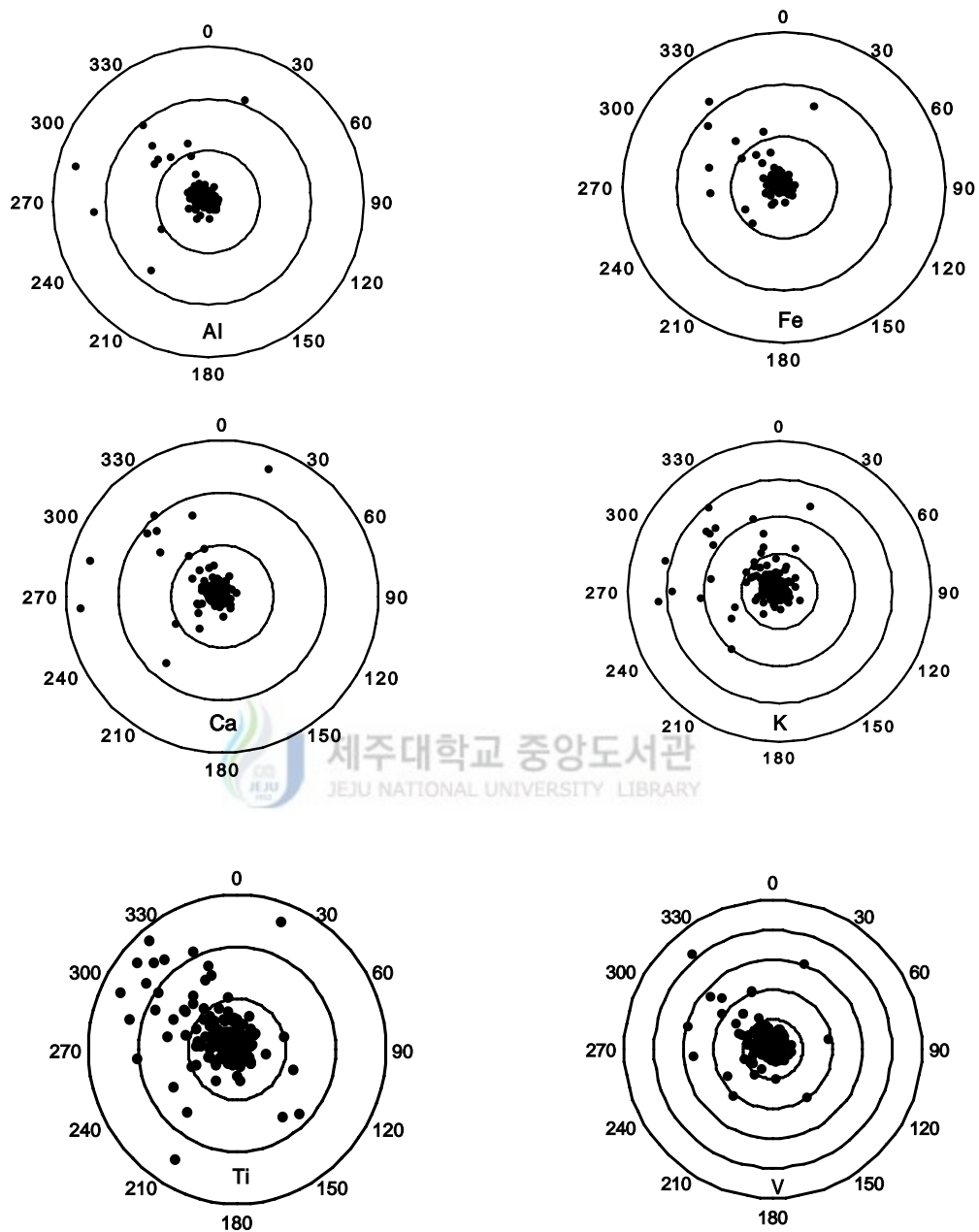


Figure 24. Variations of Al, Fe, Ca, K Ti and V concentration(ng/m^3) as a function of the wind direction

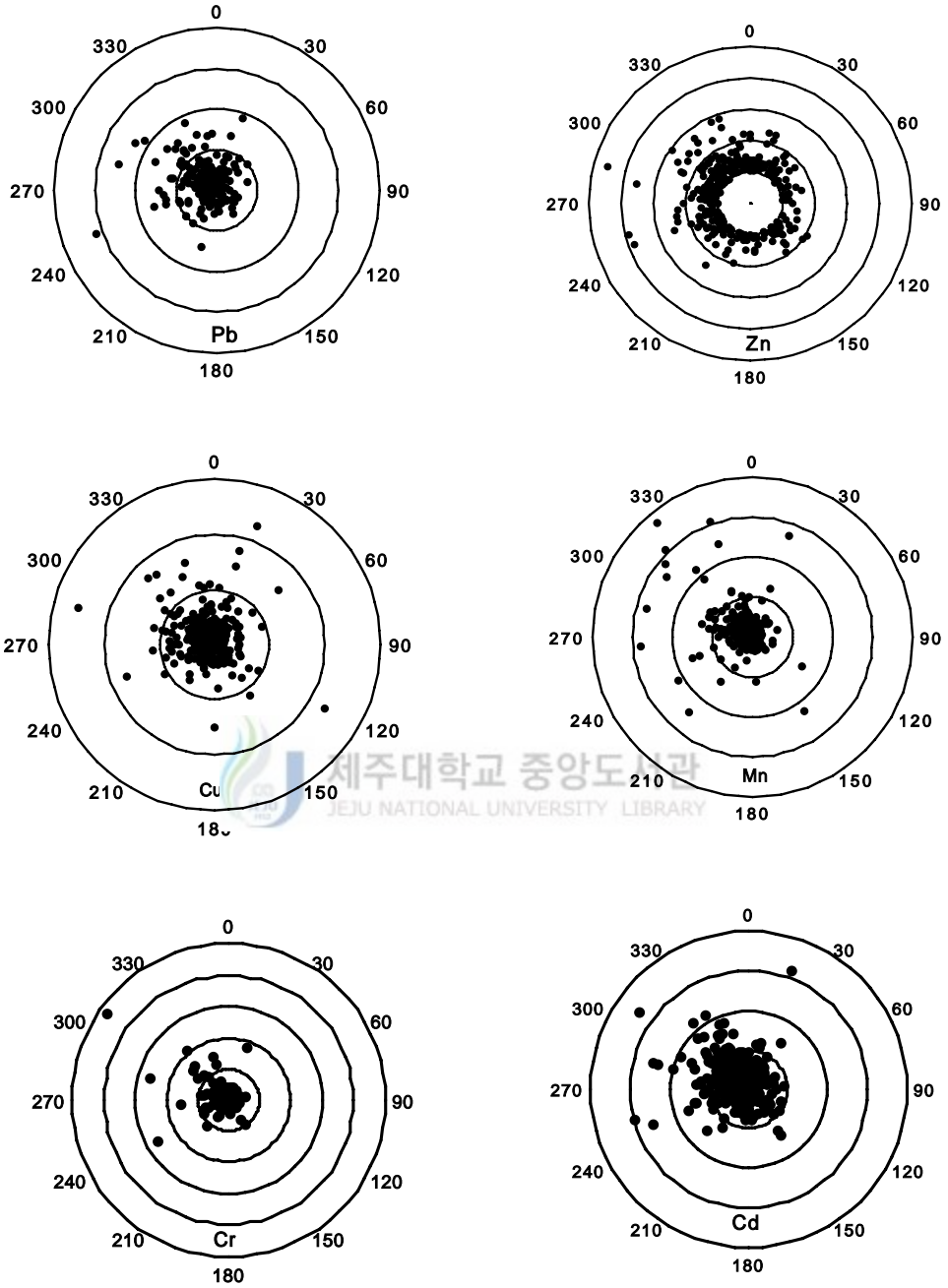


Figure 25. Variations of Pb, Zn, Cu, Mn, Cd and Cr concentration(ng/m^3) as a function of the wind direction

IV. 결 론

제주도 북제주군 한경면 고산리 소재 수월봉에 위치한 고산 측정소에 high volume air sampler를 설치하여 1998년 1월부터 2001년 12월까지 총 488회에 걸쳐 대기 에어로졸을 채취하고, 에어로졸의 수용성 성분과 각종 금속 성분들을 분석하였다. 분석 결과로부터 황사와 비황사시 대기 에어로졸의 여러 특성들을 다각도로 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고산 지역 대기 에어로졸의 수용성 성분 평균 농도는 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 로 나타났다 이들 성분 중 가장 높은 농도를 나타낸 SO_4^{2-} 의 경우 1998년부터 2001년까지 연도별로 각각 6.95, 6.28, 7.10, 6.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2000년에 최고값을 나타내고 2001년에는 감소하였다. NO_3^- 농도는 NO_3^- 의 1998년부터 2001년까지 연도별로 각각 1.84, 1.93, 2.06, 1.96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2000년에 가장 높고, 2001년에는 다소 감소하였다.



2. 금속 및 황 성분의 평균농도를 비교해 본 결과 $\text{S} > \text{Na} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Mo} > \text{Cd} > \text{Co}$ 의 순으로 인위적 발생기원을 나타내는 S 농도가 가장 높고, 다음으로 Na, Al, Ca, Fe, K, Mg 등의 해염 및 토양 성분들이 대체적으로 높은 농도를 보였다.

3. 계절별 농도변화를 비교해 본 결과 Ca^{2+} 은 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 1.08, 0.17, 0.43, 0.60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 큰 농도 증가를 나타내었다. 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 역시 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 7.17, 5.29, 5.56, 6.20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 2.79, 1.22, 1.60, 1.90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 Ca^{2+} 와 유사한 경향을 보였다. 그리고 S 성분 역시 봄, 여름, 가을, 겨울철 평균농도가 각각 2227.6, 1594.5, 1463.0, 1978.0 ng/m^3 로 봄철이 가장 높게 나타났고, Na, Al, Ca, Fe, K, Mg의 토양 기원의 성분들도 동일한 경향을 보였다.

4. 황사와 비황사시의 성분별 농도 차이를 조사해 본 결과 Ca^{2+} 는 황사시 4.14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 비황사시 0.46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사시에 약 9.0 배정도 증가하였고, SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도는 황사

시에 각각 1.6 배, 3.1 배 증가하였다. 또 S 농도는 황사시에 1.9배 정도 더 높고, 토양기원의 Al, Ca, Fe, K 등은 각각 10.5, 9.9, 10.3, 5.6배, Ti, Ba, Sr은 각각 5.1, 6.5, 5.6배의 증가를 보였다. 반면에 Na와 Mg은 2.4, 5.9배, Pb, Zn, V, Cd, Cr은 각각 2.1, 2.5, 5.4, 2.2, 4.3배의 증가를 보여, 토양 성분들에 비해 상대적으로 낮은 증가 추세를 보이고 있는 것으로 확인되었다.

5. 에어로졸 성분들 간의 상관성을 조사한 결과 수용성 성분들은 Na^+ 과 Cl^- , nss-SO_4^{2-} 과 NH_4^+ 의 상관계수가 높게 나타났고, NO_3^- 과 nss-Ca^{2+} 의 상관계수도 비교적 높은 것으로 조사되었다. 또 금속 성분들 간에는 토양 성분인 Al, Fe, Ca간에 가장 높은 상관성을 보였고, 다음으로 대부분의 토양 성분들간에 상호 상관성이 높았으며, 인위적 기원의 성분들의 경우 S와 Pb만이 비교적 높은 상관성을 보였다

6. Al을 지표로 토양 농축인자를 조사한 결과 Ca, Fe외에 Cd, Ti, K, Mg 등의 성분들이 주로 토양으로부터 유래되고, Pb, Mn, Ni, Cu, V, Cr, Co, Zn, Na 등은 토양보다는 다른 요인에 의해 유입되고 있을 가능성이 큰 것으로 추정된다. 또한 Na^+ 을 지표로 해양 농축인자를 측정된 결과 Cl^- , Mg^{2+} 성분이 해염으로부터 유래되고 나머지 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ 성분은 모두 해양의 영향보다는 다른 요인들에 의해 대기 에어로졸에 유입되고 있음을 알 수 있었다.

7. 에어로졸 성분들의 발생기원을 확인하기 위해 요인분석을 실시한 결과 연구기간 전체적으로는 토양 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적 영향, 그 다음으로 해양 영향이 큰 것으로 추정되었다. 또한 계절별로는 봄철에는 토양의 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적 영향, 해양의 영향으로 나타났고, 여름에는 토양 영향과 인위적 영향이 혼재되어 나타났으며, 다음에는 해양의 영향이 높게 나타났다. 그리고 가을에는 인위적 영향이 가장 크고, 다음으로 토양 영향과 해양 영향이 크며, 겨울철에는 토양영향이 가장 크고, 다음으로 인위적 영향과 해양 영향이 큰 것으로 추정되었다.

8. 풍향에 따른 각 성분들의 농도 변화를 조사해 본 결과 대부분의 성분들의 농도가 북서풍 바람일 때 증가하는 경향을 보였고, 특히 북태평양 쪽에서 이동하는 남풍일 때에

비해 중국과 한반도의 대륙쪽에서 이동하는 북서풍 계열의 풍향일 때 대기오염물질들이 장거리 이동되어 제주지역 대기질에 크게 영향을 미치는 것으로 추정된다.



V. 참고문헌

- 1) 문길주 등 (1997) 동북아 대기오염 장거리 이동과 환경보전협력방안에 관한 조사 (Ⅱ) 국립환경연구원 연구보고서. BSG0549-5940-9
- 2) 문길주 등 (1998) 동북아 대기오염 장거리 이동과 환경보전협력방안에 관한 조사 (Ⅲ) 국립환경연구원 연구보고서. BSG0557-6191-9
- 3) 김양균 등 (1990) 대기오염물질의 장거리 이동과 산성비 강하에 관한 연구(Ⅱ). 과학기술처 연구보고서.
- 4) 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성(Compositions and Characteristics of Atmospheric Aerosols Collected at 1100 Site in Mt. Halla, Jeju), 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
- 5) 김종수, 이화진, 김성홍, 정종필 (1996) Spss/PC+바로쓰기: 요인분석, 홍진출판사, 88-152.
- 6) 김지영, 전영신, 조하만, 김시완 (1997) 기상 조건에 따른 서울 대기 중 에어로졸의 입경분포, 한국대기보전학회 추계학술대회 초록집, 35-38.
- 7) 김지영, 전영신, 조하만, 최채천, 남재철, 김산 (2000a) 도시지역과 농촌지역에 내린 강수의 중화 특성. 한국기상학회지, 36(1), 15-24.
- 8) 김지영, 전영신, 오성남 (2000b) 기단의 유형과 이동경로에 따른 대기 중 에어로졸 광학 깊이의 특성. 한국기상학회지, 36(4), 487-498.
- 9) 김지영, 최병철 (2002) 한반도에서 측정된 에어로졸의 크기 분포와 지역별 특성, 한국기상학회지, 38, 95-104.
- 10) 박경윤, 이호근, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1994) 제주도 고산 측정소에서의 대기오염 배경농도 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(4), 252-259.
- 11) 박순웅 (1997) 산성비 감시 및 예측기술 개발, 제2단계 1차년도 보고서, 서울대학교.
- 12) 박찬구, 이수미, 기원주, 김기현, 모세영, 황사가 서울시 대기중 PAHS농도에 미치는 영향, 한국대기환경학회지, 17, 179-192.
- 13) 신혜정, 김지영, 최병철, 오성남, Jianzhen Y.U., Keith Bower 한국대기환경학회지, J. KOSAE, 6, 487-501.
- 14) 안승구, 김경남, 김무훈, 동종인, 명소영, 박대원, 원양수, 정종태, 조완근, 차준석 (2001) 최신환경화학, 동아출판사, 277.
- 15) 이민희, 한의정, 신찬기, 한진석 (1998) 황사현상시 분진의 입도 분포와 화학조성에

- 관한 연구. 한국대기보전학회지, 5(1) 68-79.
- 16) 임영욱, 정 용 (1989) 호흡성분진중의 중금속 오염도에 관한 조사연구, 한국대기보전학회지,5(1), 68-79.
 - 17) 전영신, 김지영, 최재천, 신도식,(1999) 황사시 서울과 안면도의 대기중 에어로졸 수중농도 특성. 한국대기환경학회지,15(5), 575-586.
 - 18) 전영신, 부경은, 김지영, 이미혜, 최재천, 신도식, 정관영, 김남욱, 이영복, 박기준, 민희경, 조경숙 (1999) 황사현상과 관련된 에어로졸 특성 연구. 기상연구소, MR990A20.
 - 19) 정문식, 정문호, 이진현, 김영규 (2000) 환경화학, 신광문화사, 541-546.
최규훈, 김기현, 강창희, 이진홍 (2003) 황사와 비황사기간의 중금속 농도분포 특성: 2001년 황사기간에 대한 비교연구(The influence of the Asian Dust on the metallic composition of fine and coarse particle fractions), 한국대기환경학회지, 19(1), 45-56.
 - 20) 최만식 조성록, 이동수 (1989) 서해안 분진의 화학적 조성 및 기원에 대한연구(I). 한국대기보전학회지, 5(2), 72-83.
 - 21) 최재천, 조하만, 전영신, 박기준 (1999) 1998년 봄철 서울에서 관측된 에어로졸의 금속성분에 관한 연구. 한국기상학회지, 35(2), 263-271.
 - 22) 최재천, 오성남, 김정식, 김주공 (2001) 한반도 도서지역의 습성오염물질 강하량과 이동경로 사례분석. 한국기상학회지, 37(4), 329-346.
 - 23) 황인조, 김동술(1998) Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구. 한국대기보전학회지, 14(1), 11-23.
 - 24) Appel B.R. (1978) Sulfate and nitrate data from the California aerosol characterization experiment(ACHEX), Environ. Sci. & Technol., 12(4), 418-425.
 - 25) Arao K., Ishizaka Y (1986) J. Meteor. Soc. Japan, 64, 79-93.
 - 26) Arimoto R., R. A. Duce, D. L. Savoie, J. M. Prospero, R. Talbot, J. D. Cullen, U. Tomza, N. 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, 2011-2023.
 - 27) Braaten D.A. and T.A. Cahill (1986) Size and composition of Asian dust transported to Hawaii, Atmos, Environ, 20, 1105-1109.
 - 28) 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.

- 29) 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.
- 30) Choi. J.C, M.H. Lee, Y.S. Chun, J.Y. Kim and S.N. Oh, (2001) Chemical composition and source signature of spring aerosol in Seoul, Korea, *J. Geophys. Res.*, 106(D16), 18067-18074.
- 31) 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.
- 32) Chun Y.S, J.Y. Kim, J.C. Choi, K.O. Boo, S.N. Oh and M.H. Lee (2001) Characteristic number size distribution of aerosol during asian dust period in Korea, *Atmos, Environ*, 35, 2715-2721.
- 33) Chun, Y., J. Kim, J.C. Choi and H.M. Cho (1998) Number Comcentration of Aerosol in Seoul During the Spring time of 1998 Proceedings on 14th International Clean Air & Environment Conference, 8~22 October 1998, Melbourne, Australia.
- 34) Chun, Y., J. Kim, J.C. Choi, K.O. Boo, M. Lee and S.N. Oh, (2001) Characteristic number size distribution of aerosol during Asian dust period in Korea, *Atmos. Environ.*, 35(15), 2715-2721.
- 35) 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, *Journal of Geophysical Research*, 106(16), 18461-18469.
- 36) Chung, Y.S, (1986): Air pollution detection by Satellite The transport and deposition of air pollutants over oceans, *Atmos, Environ*, 20, 617-630.
- 37) Duce R.A., C.K. Unni, B.J. Ray, J.M. Prospero and J.T. Merrill, (1980) Long-range transport of soil dust from Asia to the tropical North Pacific: temporal variability, *Science*, 209, 1522-1524.
- 38) Fujita. S,Y. Ichikawa and R.K. Kawaratnai (1991) Preliminary inventory of sulfur dioxide emissions in East Asia, *Atmos, Environ.*, 25A, 1409-1411.
- 39) Gao, Y., Y.J. Kaufman, D. Tanre, D. Kolber and P.G. Falkowski, (2001) Seasonal distributions of aerosol iron fluxes to the global ocean, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 29-32.
- 40) Guttikunda Sarath K., Gregory R. Carmichael, Giuseppe Calori, Christina Eck, Jung-Hun Woo (2003) The contribution of megacities to regional sulfur

- pollution in Asia, *Atmospheric Environment*, 37, 11-22.
- 41) 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.
 - 42) Hasar et al., (2001) The Asian dust events of April 1998, *J. Geophys. Res.*, *Atmosphere*, in press.
 - 43) 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, 106(D16), 18317-18330.
 - 44) Hong Zhuang, Chak. Chan, Ming Fang, Anthony S. Wexler (1999) Size distributions of particulate sulfate, nitrate, ammonium at a coastal site in Hong Kong, *Atmos. Environ.*, 33, 843-853.
 - 45) Howells G. (1995) *Acid rain and acid waters* (2nd Ed.), Ellis Horwood, 110.
 - 46) In .H.J, S.U. Park (2002) A simulation of long-rang transport of Yellow Sand observed in April 1998 in Korea, *Atmospheric Environment*, 36, 4173-4187.
 - 47) IPCC, (1995) *Climate change 1995. The science of climate change*, edited by J. H. Houghton et al., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 572.
 - 48) 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.
 - 49) Joussaume. S (1990) Three-dimensional simulations of th atmospheric cycle of desert dust particle using a general circulation mode. *J. Geophys. Res.*, 95(D2). 1909-1941.
 - 50) Kaneyasu Naoki, Koji Takenchi, Masayasu Hayashi, Shin-ichi Fujita, Itsushi Uno, and Hidetaka Sasaki (2000) Outflow patterns of pollutants from East Asia to the North Pacific in the winter monsoon, *Journal of Geophysical Research*, 105(D13), 17361-17377.
 - 51) Kato, N and H. Akimoto (1992) Anthropogenic emissions of SO₂ and NO_x in Asia, emissions inventories, *Atmospheric Environment*, 26A, 2996-3017.
 - 52) Kim. B.G, S.U. Park (2001) Transport and evolution of a winter-time Yellow

- sand observed in Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 3191-3201.
- 53) Kim. K.H, G.H. Choi, C.H. Kang, J.H. Lee, J.Y. Kim, Y.H. Youn, S.R. Lee (2003) The chemical composition of fine and coarse particle in relation with the Asian Dust events, *Atmospheric Environment*, 37, 753-765.
 - 54) Kim, Y.P., S.G. Shim K.C. Moon, C.G. Hu, C.H. Kang and K.Y. Park, (1998) Monitoring of air pollutants at Kosan, Cheju Island, Korea, during March - April 1994. *J. Appl. Meteor.*, 37, 1117-1126.
 - 55) 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.
 - 56) Lee. J.H, Y.P. Kim, K.C. Moon, H.K. Kim, C.B. Lee (2001) Fine particle measurements at two background sites in Kosa between 1996 and 1997, *Atmospheric Environment*, 35, 635-643.
 - 57) Liu, C and M.H. Smith, (1995) Urban and rural aerosol particle optical properties, *Atmos, Environ*, 29(22), 3293-3301.
 - 58) Macpherson, J.I., R.L. Desjardins. O.H. Schuepp, and R. Pearson(1995) Aircraft-measured ozone deposition in the San Joaquin Valley of California, *Atmospheric Environment*, 29(21), 3133-3145.
 - 59) Ma Chang-jin, Mikio Kasahara, Robert Holler, Tomihiro Kamiya (2001) Characteristic of single particle sampled in japan during the Asian dust-storm period, *Atmospheric Environment*, 35, 2707-2714.
 - 60) Monn C.H., V. Carabias, M. Junker, R. Waeber, M. Karrer and H.U. Wanner, (1997) Small-scale spatial variability of particulate matter < 10 μ m(PM₁₀) and nitrogen dioxide. *Atmos, Environ.*, 31(15), 2243-2247.
 - 61) Mori Ikuko, Masataka Nishikawa, Hao Quan, Masatoshi Morita (2002) Estimation of the concentration and chemical composition of kosa aerosol at their origin, *Atmospheric Environment*, 36, 4569-4575.
 - 62) Murayama Toshiyuki , Nobuo Sugimoto, Itsushi Uno, Kisei Kinoshita, Kazuma Aoki, Naseru hagiwara, Zhaoyan Liu, Ichiro Matsui, Tetsu Sakai, Takashi Shibata, Kimio Arao, Byung-ju Sohn, Jae-Gwang Won, Soon-Chang Yoon, Tao Li, Jun Zhou, Huanling Hu, Makoto Abo, Kengo Iokibe, Ryuji Koga, and Yasunobu Iwasaka (2001) Ground-based network observation of Asian dust events of April 1998 in east Asia, *Journal of Geophysical Research*, 106(D16),

18345-18359.

- 63) Okada K., Hiroshi Naruse, Toyoaki Tanaka, Osamu Nemoto, Yasunobu Iwasaka, Pei-Ming Wu, akira Ono, Robert A. Duce, Metsuo Uematsu, and John T. Merrill (1990) X-ray Spectrometry of Individual Asian Dust-storm Particles over the Japanese Islands and the North Pacific Ocean, *Atmos. Environ.*, 24A(6), 1369-1378.
- 64) Rau, J.A. and M. A. K. Khalil (1994) Anthropogenic contributions to the carbonaceous content of aerosol over the Pacific Ocean, *Atmos, Environ*, 28, 1297-1307.
- 65) Robert, J.F., P.R. Welsing and Carlo Rozzi (1994) PM₁₀ and ozone control strategy to improve visibility in the Los Angeles basin, *Atmos. Environ.*, 28(20), 3277-3283.
- 66) RO, C.U, K.Y. Oh, H.K. Kim, C.B. Lee, K.H. Kim, C.H. Kang, Janos Osan, Johan de Hoog, Anna Worobiec, 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 & Technology*, 35(22), 4487-4494.
- 67) Seinfeld, J.H., and S.N. Pandis, (1998) *Atmospheric chemistry and physics-From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, Inc. 1326.
- 68) Taylor, S.R., and S. M. Mclennan (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*, p.46, Blackwell Sci., Cambridge, Mass.
- 69) Willeke, K and P.A. Baron, (1993) *Aerosol Measurement - Principles, Techniques, and Application*. Van Nostrand Reinhold, 876.
- 70) Yeo H. G. J.H. Kim (2002) SPM and fungal spores the ambient air of west Korea during the Asian dust(Yellow sand) period, *Atmospheric Environment*, 36, 5437-5442.
- 71) Zhang De'er (1982) Analysis of dust rain in the historic times of China, *Kexue Tonggao*, 27(5), 294-297.
- 72) Zang (1983) Analysis of dust rain in the historic time of china *KEXUE TONGBAO*, 28(3), 361-366.
- 73) Zhang Daizhou, Yansunobu 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.

- 74) Zhang Daizhou, Guang-Yu Shi, Yansunobu Iwasaka, Min Hu (2000) Mixtry of sulfate and nitrate in atmospheric aerosol: individual particle studies in Qingdao (36. 04'N, 120. 21'E), China, Atmospheric Environment, 34, 2669-2679.



<Abstract>

Composition Change and Characteristics of Atmospheric Aerosols in Jeju during Yellow Sand Periods

Yang, Kyung-Hee

Major in Chemistry Education

Graduate School of Education, Cheju National University

Jeju, Korea

Supervised by professor **Kang, Chang-Hee**

The atmospheric aerosols have been collected at Gosan in Jeju during 1998 to 2001, and analyzed in order to investigate their characteristics as well as composition change during Yellow Sand periods. The mean concentrations of water-soluble components were in the order of $\text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$, and those of metals including sulfur were in the order of $\text{S} > \text{Na} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Mo} > \text{Cd} > \text{Co}$. The concentration of Ca^{2+} was $4.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ during Yellow Sand periods, which was about 9 times higher than that in Non Yellow Sand periods. SO_4^{2-} and NO_3^- have also increased as 1.6 and 3.1 times, respectively, and the soil originated Al, Ca, Fe, K were increased as 10.5, 9.9, 10.3, and 5.6 times, respectively, during Yellow Sand periods. The components of Na^+/Cl^- , $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$, and most of the soil components, in particular, Al, Fe, Ca, showed high correlation coefficients. The enrichment factors show Ca, Fe, Cd, Ti, K, Mg in aerosols are originated mostly from soil, whereas Cl^- and Mg^{2+} are from sea-salt. The factor analysis shows the aerosols at Gosan are originated primarily due to the soil, followed by anthropogenic and sea-salt effects. The wind direction study showed most of the aerosol components increased with the northwest wind, indicating the possible transportation of air pollutants from China as well as the Korean peninsula.

※ A thesis submitted to the Committee the Graduate School of Education, Cheju National University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Education in August, 2003.