

碩士學位論文

1997-2001년 제주도 고산지역 PM_{2.5}
미세분진의 조성 및 오염 특성 연구

指導教授 姜 昌 禧



濟州大學校 教育大學院

化學教育專攻

金 佑 貞

2002년 8月

1997-2001년 제주도 고산지역 PM_{2.5}
미세분진의 조성 및 오염 특성 연구

指導教授 姜 昌 禧

이 論文을 教育學 碩士學位 論文으로 提出함.

2002年 7月 日



濟州大學校 教育大學院 化學教育專攻
제주대학교 농공도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

提出者 金 佑 貞

金佑貞의 教育學 碩士學位論文을 認准함.

2002年 7月 日

審査委員長 印

審査委員 印

審査委員 印

1997-2001년 제주도 고산지역 PM_{2.5} 미세분진의 조성 및 오염 특성 연구

金 佑 貞

濟州大學校 教育大學院 化學教育專攻

指導教授 姜 昌 禧

제주도 서쪽 끝 지점에 위치한 고산 측정소에 PM_{2.5} air sampler를 설치하여 1997년 10월부터 2001년 12월까지 대기 분진 시료를 채취하고 수용성 성분을 분석하였다. 분석 데이터의 신뢰도를 이온수지 비교법으로 조사해 본 결과 상관계수가 0.973으로 양호한 상관성을 보였다. 연구 기간 중 PM_{2.5} 미세분진의 수용성 성분 평균농도는 $SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > K^+ > Cl^- > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 의 순으로 나타났으며, 주요 성분인 SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 의 농도는 각각 $4.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 이들 성분들의 함량은 각각 58%, 18%, 10%로 전체 성분의 86%를 차지하는 것으로 조사되었다. 계절별로는 NH_4^+ , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , NO_3^- 등 대부분의 성분들이 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었고, 특히 Ca^{2+} 은 연평균농도에 비해 2.8배, NO_3^- 은 1.9배, SO_4^{2-} 은 1.2배 높게 상승한 것으로 조사되었다. 또 각 분진 성분들 간의 상관성을 조사한 결과 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ , NO_3^- 와 NH_4^+ , Na^+ 와 Cl^- 간의 상관계수가 높게 나타났고, 분진 중에 주로 $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 , $NaCl$ 의 염 형태로 존재하는 것으로 추정된다. 주요 성분들의 입경별 농도는 SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 은 미세입자에서 상대적으로 높은 농도를 나타내었고, Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- 등은 조대입자에 더 높은 농도로 분포되고 있음을 알 수 있었다. 해염 입자 및 토양 입자의 영향을 농축계수를 구하여 조사한 결과 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 은 주로 해염, Ca^{2+} , K^+ 은 주로 토양으로부터 유입되고 있으나 NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- 등은 다른 요인에 의해 대기 분진에 유입되고 있음을 알 수 있었다. 또한 요인분석법에 의한 오염원 영향 조사에서 PM_{2.5} 미세분진의 오염 특성은 인위적 오염원에 의한 영향이 가장 크고, 다음으로 해염의 영향과 토양의 영향이 큰 것으로 나타났다. 풍향에 따른 각 성분들의 농도 변화는 서풍 계열의 풍향일 때가 남동풍 풍향일 경우에 비해 훨씬 농도가 증가하는 경향을 보였고, 이러한 결과는 중국과 한반도의 대륙 쪽에서 이동하는 북서풍 계열의 풍향일 때 여러 대기 오염물질이 장거리 이동되어 제주 지역 대기질에 영향을 미치고 있음을 의미한다.

※ 본 논문은 2002년 8월 제주대학교 교육대학원 위원회에 제출된 교육학 석사학위 논문임.

목 차

초 록	i
List of Tables	iii
List of Figures	v
I. 서 론	1
II. 실 험	4
1. 측정소 설비 및 측정기기	4
1) 측정소 설비	4
2) 측정기기	4
2. 분진 시료의 채취 및 분석	5
1) 분진 시료의 채취	5
2) 분진 시료 분석	7
III. 결과 및 고찰	9
1. 분진의 수용성 성분 분석 결과	9
2. 분석 데이터의 이온 수치 비교	12
3. 계절별 농도 비교	14
4. 기체상 물질의 농도 특성	19
5. 성분간의 상관 관계	20
6. 해염입자의 영향	22
7. 토양입자의 영향	24
8. 입경별 성분 분포 특성	26
9. 오염물질 발생기원 조사	32
10. 풍향별 농도 변화	38
IV. 결 론	41
V. 참 고 문 헌	43
Abstract	49

List of Tables

Table 1. Sampling table for the collection of PM _{2.5} fine particles at Kosan site during the year of 1997 to 2001	6
Table 2. Mass concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of PM _{2.5} fine particles collected at Kosan site during the year of 1997 to 2001	10
Table 3. Annual mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components in PM _{2.5} fine particles during the year of 1997 to 2001	11
Table 4. Comparison of mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components between Kosan site and other remote sites in Korea	12
Table 5. Data quality control parameters and % imbalance	14
Table 6. Seasonal mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components in PM _{2.5} fine particles collected at Kosan site	17
Table 7. Seasonal mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components of TSP collected at Kosan site	18
Table 8. Mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of gas-phase nitric acid and hydrochloric acid during the year of 1997 to 2001	19
Table 9. Cross correlation results among the major water-soluble components of PM _{2.5} fine particles	22
Table 10. Seawater enrichment factors calculated from analytical data of PM _{2.5} fine particles	23
Table 11. Soil enrichment factors calculated from analytical data of PM _{2.5} fine particles	25
Table 12. Mass and ion concentrations depending on the particle size of airborne particulate matter in Kosan site from April 10 to 15, 2001	28
Table 13. Mass and ion concentrations depending on the particle size of airborne particulate matter in Kosan site from April 15 to 19, 2001	28

Table 14. Mass and ion concentrations depending on the particle size of airborne particulate matter in Kosan site from August 5 to 10, 2001	29
Table 15. Mass and ion concentrations depending on the particle size of airborne particulate matter in Kosan site from August 10 to 15, 2001	29
Table 16. Rotated varimax factor matrix for PM _{2.5} components during the period of 1997 to 2001	35
Table 17. Rotated varimax factor matrix for PM _{2.5} components in spring	35
Table 18. Rotated varimax factor matrix for PM _{2.5} components in summer ..	36
Table 19. Rotated varimax factor matrix for PM _{2.5} components in fall	36
Table 20. Rotated varimax factor matrix for PM _{2.5} components in winter	37



List of Figures

Figure 1. Comparison of mass concentrations of PM _{2.5} fine particles during 1997 and 2001.	10
Figure 2. Comparison of annual mean concentrations of water-soluble components in PM _{2.5} fine particles during 1997 and 2001.	11
Figure 3. Scattergram of $\Sigma [\text{Cat}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma [\text{An}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM _{2.5} fine particles	13
Figure 4. Seasonal comparison of mean concentrations of water-soluble components in PM _{2.5} fine particles.	17
Figure 5. Comparison of mean concentrations of gas-phase nitric acid and hydrochloric acid during 1997 and 2001.	20
Figure 6. Comparison of sulfate concentrations depending on the particle size of airborne particulate matter	30
Figure 7. Comparison of ammonium concentrations depending on the particle size of airborne particulate matter	30
Figure 8. Comparison of nitrate concentrations depending on the particle size of airborne particulate matter	31
Figure 9. Comparison of calcium concentrations depending on the particle size of airborne particulate matter.	31
Figure 10. Comparison of sodium concentrations depending on the particle size of airborne particulate matter	32
Figure 11. Variations of NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ and Ca ²⁺ concentrations(μg/m ³) as a function of the wind direction	39
Figure 12. Variations of Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ and Cl ⁻ concentrations(μg/m ³) as a function of the wind direction	40

I. 서 론

대기 중의 부유분진은 먼지, 매연, 검댕, 액적 등의 고체상 또는 액체상 물질로 구성되어 있다. 이러한 분진 입자는 직접적으로 빛의 산란, 흡수 등에 의해 지구의 복사평형에 영향을 미치고 가시 거리 저해로 인한 시정악화, 일사량 감소 등 기후 변화에 많은 영향을 주고 있다. 분진 입자는 크기에 따라 크게 $2.5\ \mu\text{m}$ 이상의 조대입자(coarse particle)와 $2.5\ \mu\text{m}$ 미만의 미세입자(fine particle)로 분류된다. 조대입자는 비산된 토양입자, 해염 등과 같이 기계적 분쇄과정을 거쳐 생성되며 대부분 자연적 발생원에 의해 생성된다. 조대입자는 일반적으로 대기 중에서의 체류시간이 짧고 호흡시 비강에서 걸러지기 때문에 인체에 대한 피해는 상대적으로 적은 편이다. 그러나 입자크기가 $2.5\ \mu\text{m}$ 이하의 미세분진은 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 의해 발생된 오염물질과 기계상 오염물질이 입자상으로 전환된 2차 입자로 구성되어 있다. 이러한 미세분진은 황산염, 강산, 암모늄, 질산염, 유기화합물, 중금속 등을 포함하고 호흡시 폐 내부까지 깊숙이 흡수되기 때문에 인간의 건강에 피해가 큰 것으로 알려져 있다. 일부 연구결과에 의하면 대기분진은 폐렴, 폐 기능 손실, 천식 등 호흡기 질환뿐만 아니라 심장혈관, 암발생과도 크게 관련이 있는 것으로 보고되고 있다(U. S. EPA, 1996). 이처럼 미세분진은 인체에 대한 위해도가 조대분진에 비교하여 매우 높을 뿐만 아니라, 먼 거리까지 이동하여 넓은 지역에 심각한 환경문제를 야기 시키며, 시정장애에도 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 대기 중에서 시정장애에 주로 영향을 미치는 입자는 $0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 인 미세입자로 입자에 함유된 황산염, 질산염 및 탄소성분이 시정장애에 크게 기여하는 것으로 보고되고 있다(윤순창, 이강웅, 1998; 백남준 등, 1996; Conner et al., 1991).

현재 우리 나라 대기환경기준에는 총먼지(total suspended particulate, TSP)와 미세먼지(PM_{10})만을 설정하고 있다. 1994년까지는 TSP 항목에 대해서만 장·단기 기준을 시행해 왔으나 $10\ \mu\text{m}$ 이상의 큰 먼지는 대부분 호흡기 상부기관에서 걸러지기 때문에 먼지로 인한 건강장해를 예측하거나 대기오염을 평가하는데는 TSP보다 PM_{10} 이 더 적합한 것으로 알려지면서 1995년부터는 PM_{10} 항목이 새로이 추가되었다. 그리고 2001년에는 PM_{10} 의 연간 평균치 $70\ \mu\text{m}/\text{m}^3$, 24시간 평균치 $150\ \mu\text{m}/\text{m}^3$ 으로 그 기준을 더욱 강화시켰다. 그러나 최근 많은 연구에서 PM_{10} 보다 더 미세한 먼지를 기준으로 설정하고 그 기준농도도 낮추어야 한다는

주장이 제기되고 있다. 이미 미국 등 일부 선진국에서는 $2.5 \mu\text{m}$ 이하의 미세분진에 대한 대기 오염기준을 설정하고 있다. 미국의 경우 PM_{10} 기준치를 설정하여 시행해오다 $\text{PM}_{2.5}$ 기준치 (24시간 평균 $65 \mu\text{m}/\text{m}^3$, 연평균 $15 \mu\text{m}/\text{m}^3$)를 새로이 추가하여 미연방 대기질 기준(National Ambient Air Quality Standard, NAAQS)을 더욱 강화하였다(U. S. EPA, 1997). 우리 나라에서도 최근 들어 대기 미세분진에 대한 관심이 더욱 고조되고 있고, $\text{PM}_{2.5}$ 는 아직 법적으로 규제하고 있지 않지만 $\text{PM}_{2.5}$ 입자의 특성과 관련된 연구가 활발히 진행 중이다. 그리고 조만간 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 기준도 추가로 설정이 이루어질 전망이다.

최근 대기 에어로졸이 기후변화에 미치는 영향을 조사하고 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하기 위한 국제공동연구로 IGAC (International Global Atmospheric Chemistry) 프로젝트인 ACE (Aerosol Characterization Experiment) 연구가 활발히 진행되고 있다. ACE 연구는 이미 1995년과 1997년에 태평양 지역과 대서양 지역에서 각각 ACE-1과 ACE-2 연구를 수행하여 남반구와 유럽 대륙의 인위적 에어로졸 및 아프리카 사막 먼지의 유출에 대한 조사를 끝낸 상태이다. 그리고 2001년 초부터는 최근에 대기오염이 급진전되고 있는 동아시아와 북서태평양 지역에서 에어로졸의 집중 관측과 연구를 위한 ACE-Asia 연구(Huebert and Bates, 1998)가 수행 중에 있다 (http://www.ofps.ucar.edu/joss_psg/meetings/ace, <http://www.ei.jrc.it/ace2>, <http://saga.pmel.noaa.gov/aceasia>, <http://www.cmdl.noaa.gov/aero/net/kos>, <http://hyperion.gsfc.nasa.gov/Missions/ACEASIA/satellite/index.html>, http://www.joss.ucar.edu/joss_psg/meetings/ace-asia, <http://www.ogp.noaa.gov/ace-asia/index.htm>, <http://geo.arc.nasa.gov/sgg/ACE-Asia/PreliminaryPlots/prelimplots.html>).

본 연구에서 분진시료를 채취한 고산측정소는 ACE-Asia 프로젝트의 지상관측소로 지정되어 이미 2001년 3월과 5월 사이에 국내외 26개 연구기관이 참여하여 대기 에어로졸과 관련된 다양한 연구를 수행했던 지역이다. 최근 동북아시아지역은 급속한 산업화와 경제 성장으로 대기오염물질의 배출량도 급격한 증가추세를 보이고 있다. 특히, 우리 나라와 인접해 있는 중국은 에너지 사용의 76%를 석탄에 의존하고 있어 SO_2 배출량이 지난 20년간 3배 이상 증가했으며 2020년에는 1990년에 비해 최대 3배 이상 증가 할 것으로 예측되고 있다 (Ardnt et al., 1998; Carmichael et al., 1997). 이렇게 발생한 대기오염물질은 편서풍을 타고 이동하여 한반도 대기질에 크게 영향을 미치는 것으로 조사되고 있다. 이러한 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하기 위해서는 자체 오염원의 방해가 없는 청정지역에서 대기오염물질을 지속적으로 측정해야 한다.

본 연구는 국내에서 청정도가 가장 높은 곳으로 꼽히고 있는 제주도 고산지역에서 대기 오염물질 중 미세먼진(PM_{2.5})을 채취하고, 각종 성분들을 분석하여 대기 오염 특성을 규명하기 위해 수행되었다. 이러한 연구 결과는 국내 청정지역의 배경농도 측정은 물론 한반도 대기질에 미치는 인접 국가의 영향을 평가하는데 필요한 기초 자료로 활용될 수 있으며, 특히 환경부에서 대기환경기준에 미세먼진 항목을 추가하려는 움직임이 있는 상태이기 때문에 이에 필요한 기초자료로 활용될 수도 있을 것으로 기대된다.



II. 실험

1. 측정소 설비 및 측정 기기

1) 측정소 설비

제주도 북제주군 한경면 고산리 소재 수월봉(33°28' N, 127°17' E)에 컨테이너를 설치하여 측정소를 마련하였다. 이 지역은 바다와 인접해 있고 산업시설이 거의 없고 인구밀도가 낮을 뿐 아니라 이동오염원도 상대적으로 낮아 자체오염원이 거의 없는 제주도에서도 가장 청정지역에 속하는 곳이다. 측정용 컨테이너는 제주 고층 레이다 기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어져 있는 해발 약 72 m의 언덕 위에 설치하였다. 컨테이너 내부는 습기, 온도에 의한 기기 고장 및 오작동을 방지하고, 각종 측정장비들을 탑재하여 지속적으로 가동할 수 있도록 에어컨과 제습기를 설치하여 항온, 항습을 유지하였다. 또 전원은 AVR을 사용하여 안정화시켰다.

2) 측정 기기

(1) PM_{2.5} Air Sampler

대기 부유분진 중 2.5 μ m 이하의 미세입자를 채취하기 위해 PM_{2.5} air sampler는 컨테이너 옥상에 설치하였다. Cyclone은 미국 URG 사의 model URE-2000-30EH를 사용하였으며, filter pack은 테프론 3단형(Savillex Co., 47mm)을 사용하였다. 공기의 유량은 임계 오리피스(critical orifice, BGI, DO-10)를 사용하여 초기유속이 16.7 Lpm이 되도록 조절하였고, 공기흡입은 3/4마력 진공펌프(MEDO, VP0625, 40 Lpm)를 사용하였다.

(2) High Volume Tape Sampler

총부유분진(TSP) 시료는 일본 KIMOTO Electric사의 Model 195A high volume tape sampler를 사용하였다. 이 sampler는 roll type의 테프론 필터(PTFE)를 사용하여 연속적으로 시료를 채취할 수 있는 자동 시스템이며, 분진 채취시간을 임의로 조절할 수 있다. High volume tape sampler는 컨테이너 내부에 탑재하고 흡입관(길이 7 m, 내경 38 mm인

flexible hose)을 지상 약 6 m 높이로 고정시켜 지상 약 6 m 높이의 부유분진을 포집할 수 있도록 설치하였다.

(3) Atomic Absorption Spectrophotometer

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

(4) Ion Chromatograph

주요 음이온 및 양이온 성분은 DIONEX 사의 Model DX-500 Ion Chromatograph를 사용하여 분석하였다. 음이온 분석시 칼럼은 IonPac AG4A-SC / IonPac AS4A-SC를 사용하였고, 양이온 분석은 IonPac CG10 / IonPac CS10을 사용하였다. 또 검출기는 conductivity detector를 사용하였다.

(5) UV-Visible Spectrophotometer

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

2. 분진 시료의 채취 및 분석

1) 분진 시료 채취

PM_{2.5} 미세분진은 제주도 고산 측정소에 PM_{2.5} air sampler를 설치하고 3단 filter pack과 테프론(Gelman PTFE, 47 mm / 2.0 μm), 나일론(Gelman Nylon Membrane, 47 mm / 1.0 μm), 석영섬유(Whatman Quartz Microfiber, 47 mm) 필터를 사용하여 24시간 단위로 채취하였다. PM_{2.5} 미세분진 시료는 테프론 필터를 사용하여 1997년의 경우 10월부터 12월까지 6일 간격으로 모두 11개, 1998년에는 6일 간격(11월 집중기간에는 매일)으로 연간 64개, 1999년

에는 6일 간격으로 연간 51개, 2000년에는 6일 간격(3월, 6월, 11월 집중기간에는 매일)으로 연간 66개, 2001년 역시 4월, 8월, 11월의 일부 기간에는 매일, 나머지 기간에는 6일 간격으로 모두 81개를 채취하였고, 1997 10월부터 2001년 말까지 총 273개의 시료를 채취하였다. 테프론 필터는 특별한 전처리 없이 실리카겔 데시케이터에서 항량이 되도록 건조한 후 포집 전후의 무게를 측정하여 무게를 측정하고 수용성 이온성분을 분석하였다. 나일론 필터는 IC 용리액에 30분 침적시키고 초순수로 잘 씻은 다음 메탄올에 적셔 40 °C 이하 오븐 또는 데시케이터에서 건조하여 사용하였다. 또한 석영섬유필터는 나일론과 같은 방법으로 세척하고 약 110 °C에서 건조한 뒤 함침용액에 적신 후 건조시켰으며 건조는 순수한 질소가스 또는 (진공)데시케이터를 이용하였다. 이 때 함침용액은 citric acid monohydrate 1 g과 glycerin 25 g을 methanol에 넣어 잘 녹이고 전량을 100 mL로 묽힌 용액을 사용하였다. 전처리가 끝난 모든 필터는 간지를 칸 깨끗한 패트리디쉬에 넣어 테플론 테이프로 밀봉한 뒤 데시케이터에서 측정시까지 보관하였다. 분진이 채취된 모든 필터는 채취 직후 밀봉하여 분석전까지 -20 °C 냉동실에 보관하였다. 또한 분진의 입경별 채취는 8-Stage Cascade Impactor와 membrane filter (Seoul Science의 Mixed ester of cellulose membrane, 80 mm/1 μm)를 사용하여 2001년 봄철에 5일 단위로 2회, 8월에 5일 단위로 2회 채취하였고, 총부유 분진 시료는 high volume tape sampler를 동기간 동안 가동하여 채취하였다.

Table 1. Sampling table for the collection of PM_{2.5} fine particles at Kosan site during the year of 1997 to 2001.

Year	Sampling Period	Sampling Unit	Number of Samples
1997	Oct - Dec	24 hrs	11
1998	Jan - Dec	24 hrs	64
1999	Jan - Dec	24 hrs	51
2000	Jan - Dec	24 hrs	66
2001	Jan - Dec	24 hrs	81
Total			273

2) 분진 시료 분석

(1) 시료의 전처리

PM_{2.5} air sampler에서 테프론 필터를 사용하여 채취한 분진 중의 수용성 성분은 초순수를 사용하여 용출시켰다. 에탄올 0.3 mL를 가해 필터를 적신 후 초순수 30 mL를 가하고, 초음파세척기에서 30분간, 다시 vortex mixer에서 약 5 ~ 10분간 진탕하여 수용성 성분을 용출시킨 후 용액을 0.45 μm membrane filter로 여과하여 이온성분 분석용 시료로 이용하였다.

(2) 양이온 분석

NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 등의 수용성 양이온 분석에는 앞에서 전처리를 거친 시료용액을 사용하였으며, 이 용액은 4 °C 냉장실에 보관한 상태로 사용하였다. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 양이온은 원자흡광광도법과 Ion Chromatography법을 병행하여 분석하였다. 원자흡광광도법에서 Na⁺, K⁺, Mg²⁺ 성분은 아세틸렌과 공기의 혼합 불꽃(10 cm slot length) 상에서 각각 589.0 nm, 766.5 nm, 585.2 nm 파장의 광원으로, 또 Ca²⁺은 아세틸렌과 N₂O의 혼합 불꽃(5 cm slot length) 상에서 422.7 nm 파장의 광원을 이용하여 분석하였다. 이 때 검량선 작성용 표준용액은 MERCK 사의 1000 ppm 표준용액을 초순수로 묽혀 필요한 농도로 조제하였다. Ion Chromatography법에서는 IonPac GS 12 guard column과 IonPac CS 12 separator column을 사용하여 sample volume = 20 ~ 50 μL, eluent = 22 mM MSA, CSRS-Ultra 4 mm suppressor의 조건으로 분석하였다. 또한 NH₄⁺은 indophenol 법과 Ion Chromatography법을 병행하여 분석하였다. Indophenol법은 시료용액 5 mL를 정확히 취하고 여기에 phenol nitroprusside 용액 2.5 mL, sodium hypochloride 용액 2.5 mL를 가하여 발색시킨 후 자외-가시선분광광도계를 사용하여 640 nm 파장에서 흡광도를 측정하여 정량분석하였다. 이 때 검량선 작성시 사용한 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준급 시약 (NH₄)₂SO₄과 초순수를 사용하여 조제하였다.

(3) 음이온 분석

SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 음이온은 앞의 방법으로 전처리를 거친 시료용액을 4 °C 냉장실에 보관한 상태에서 소량 분취하여 Ion Chromatography법으로 동시에 분석하였다. Ion Chroma-

tograph에 의한 이들 음이온의 분석 조건은 IonPac AG4A-SC / IonPac AS4A-SC 분리관, 2.4 mM Na₂CO₃ / 2.25 mM NaHCO₃ 용리액, 25 μL 시료 주입량 등이며, ASRS Suppressor 와 Conductivity Detector를 이용하여 검출하였다. 이 때 검량선 작성시 사용한 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준급시약 (NH₄)₂SO₄, KNO₃, NaCl과 초순수를 사용하여 실험실에서 조제하였다.



III. 결과 및 고찰

1. 분진의 수용성 성분 분석 결과

1997년 10월부터 2001년 12월까지 채취한 총 273개의 PM_{2.5} 시료들의 연도별 질량농도를 Table 2와 Figure 1에 나타내었다. 연도별 질량농도를 보면 평균 질량농도는 1997년 20.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 1998년 13.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 1999년 20.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 2000년에 21.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 2001년에 19.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 연도별로 큰 차이를 보이지는 않았다. 그러나 최대농도는 2000년과 2001년에 훨씬 더 높은 값을 보이고 있는데 이는 예년에 비해 2000년과 2001년에 황사의 농도가 높고 발생 빈도 역시 많았던 원인 때문으로 보인다. 특히 2000년 봄철에는 3월 12일과 14일에 박무현상이 두드러졌고, 이 때의 질량농도는 연구 기간 중 가장 높은 농도를 나타내었다. 또 각 이온 성분들의 농도 분석 결과를 Table 3과 Figure 2에 나타내었다. 대기 중의 PM_{2.5} 미세분진에서 양이온과 음이온 함량은 각각 $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 순으로 나타났고, 전체적으로는 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 의 농도 순으로 나타났다. 또한 PM_{2.5} 분진의 수용성 성분 중에서 인위적 기원을 나타내는 주요 성분들의 농도는 각각 SO_4^{2-} 4.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, NH_4^+ 1.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_3^- 0.79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 그 함량이 각각 58%, 18%, 10%이고, 전체 조성의 약 86%를 차지하는 것으로 조사되었다. 반면에 기타 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 농도는 0.35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이내의 범위를 나타내었다. Table 4는 본 연구에서 조사된 고산 지역과 한라산 1100 고지 및 국내 다른 청정지역에서 측정된 수용성 성분의 농도를 비교한 결과이다. 이 중 제주도내 대표적인 청정지역이고 비교적 근접한 거리에 있으나 큰 고도 차이를 보이고 있는 고산지역과 한라산 1100 고지 대기 분진의 주요 성분들의 농도를 비교해 본 결과 1100 고지에 비해 고산 지역의 NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- 농도가 대략 1.7 ~ 3.3배 정도 높은 값을 보였다(고은옥, 1999). 고산 측정소의 경우 해안가에 위치하고 있고 고도가 78m 정도인 반면 한라산 1100 고지 측정소는 1100m의 고지대에 위치하고 있다. 이처럼 근접한 곳에 위치하면서도 농도가 큰 차이를 보이는 것은 고도에 따라 대기 분진의 분포가 크게 달라질 수 있음을 보여주는 결과이다. 특히 해염의 주요 성분인 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 의 경우 한라산 1100 고지에 비해 고산지역이 2 ~ 3배 정도 더 높은 농도를 보여 대기 부유분진에 해염 입자의 유입은 고도에 따라 큰 차이를 나타내는 것

으로 확인되었다. 또 국내에서 비교적 청정지역으로 꼽히고 있는 강화도와 태안 지역의 농도(이종훈 등, 1997)를 고산 지역과 비교해 본 결과 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 농도는 강화가 가장 높고 다음으로 고산, 태안의 순으로 조사되었다. 그러나 NO_3^- 농도는 강화가 가장 높고 다음으로 태안, 고산의 순으로 고산지역이 가장 낮은 값을 보였고, SO_4^{2-} , NH_4^+ 와는 다른 경향을 나타내었다.

Table 2. Mass concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of $\text{PM}_{2.5}$ fine particles collected at Kosan site during the year of 1997 to 2001.

Year	Number of Samples	Mean	Max	Min
1997	11	20.0	45.7	8.3
1998	64	13.9	52.0	2.9
1999	51	20.9	45.7	5.0
2000	66	21.2	69.8	7.1
2001	81	19.8	64.8	3.7

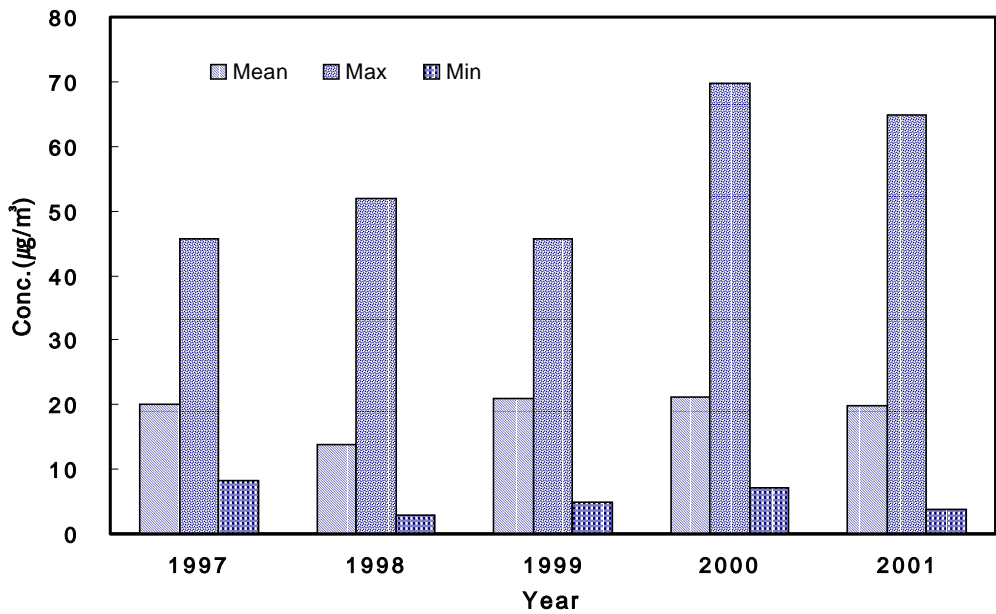


Figure 1. Comparison of mass concentrations of $\text{PM}_{2.5}$ fine particles during 1997 and 2001.

Table 3. Annual mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components in $\text{PM}_{2.5}$ fine particles during the year of 1997 to 2001.

Year	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
1997	1.08	0.31	0.36	0.09	0.07	4.68	0.18	0.18
1998	0.96	0.27	0.28	0.10	0.04	3.59	0.38	0.18
1999	1.44	0.40	0.30	0.11	0.08	4.64	0.93	0.30
2000	1.82	0.36	0.33	0.13	0.06	5.21	1.74	0.24
2001	1.31	0.39	0.19	0.20	0.07	3.68	0.69	0.26
Mean	1.34	0.34	0.29	0.12	0.07	4.34	0.79	0.24

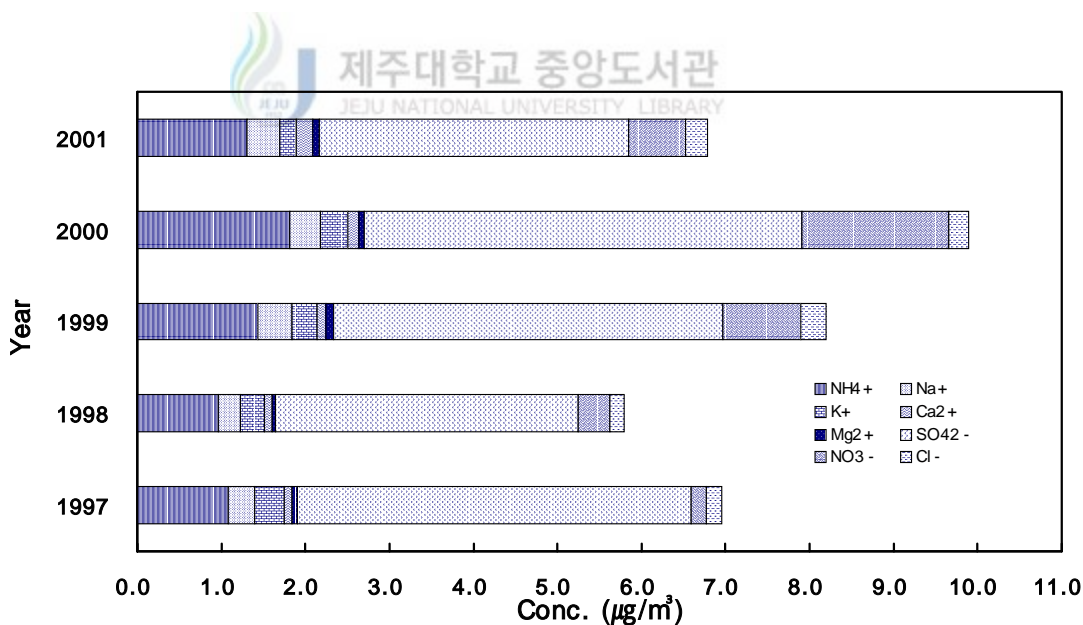


Figure 2. Comparison of annual mean concentrations of water-soluble components in $\text{PM}_{2.5}$ fine particles during 1997 and 2001.

Table 4. Comparison of mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components between Kosan site and other remote sites in Korea.

Site	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
Kosan	1.34	0.35	0.29	0.13	0.07	4.34	0.79	0.24
1100 Halla Mt. ¹⁾	0.61	0.13	0.20	0.15	0.03	2.57	0.24	0.08
Kanghwa ²⁾	3.37	0.42	0.57	0.19	0.06	5.35	3.02	0.61
Taeam ²⁾	0.90	1.35	0.23	0.56	0.15	3.83	1.23	1.11

- 1) 고은옥, 1996-1999년 한라산 1100고지 대기 에어로졸의 풍향별 조성 변화, 제주대학교대학원 석사학위논문, 1999
 2) 이종훈 등 (1997) 우리나라 청정지역에서 측정된 PM_{2.5} 입자의 특성, 한국대기보전학회지, 13(6), 439-450.

2. 분석 데이터의 이온수지 비교

분진 중의 수용성 성분 분석 데이터는 이온수지(ion balance)를 비교하여 간접적으로 신뢰도를 평가할 수 있다. 일반적으로 모든 용액은 전기적으로 중성을 나타내기 때문에 수용성 양이온과 음이온의 당량농도의 합 즉, T_{Cation} 과 T_{Anion} 은 정확히 일치해야한다. 그러나, 모든 양이온과 음이온 성분을 모두 분석할 수 없기 때문에 두 양간에는 약간의 차가 생기게 되며 그 차이가 모든 시료의 분석결과에서 일관성을 보일 경우 즉, 분진의 모든 수용성 성분을 분석하고, 그 결과로부터 수용성 양이온의 당량농도 합(T_{Cation})과 음이온의 당량농도 합(T_{Anion}) 간의 상관계수를 구했을 때 그 값이 1에 가까울수록 분석 신뢰도가 높다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 PM_{2.5} 미세분진의 주요 수용성 성분만을 분석하였고 일부 미량 성분들이 분석에서 제외되었기 때문에 T_{Cation} 과 T_{Anion} 이 정확히 일치하지 않을 수도 있다. 그러나 시료들의 매트릭스(matrix)가 서로 비슷하고 주요 구성 성분들이 유사할 경우에는 모든 성분을 전부 분석하지 않더라도 일반적으로 T_{Cation} 과 T_{Anion} 간의 상관성이 큰 경향을 보인다. 본 연구의 시료들은 동일 지역에서 채취했기 때문에 대체적으로 매트릭스가 비슷하고, 또 주요 수용성 성분들은 대부분 분석을 했기 때문에 이러한 이온수지 비교법으로 분석

신뢰도를 평가할 수 있을 것으로 보인다. T_{Cation} 과 T_{Anion} 은 다음의 식에 의해 구할 수 있고, 식에서 C_i 는 이온 i 의 농도($\mu\text{g}/\mu\text{L}$), Z_i 는 이온 i 의 당량수, W_i 는 이온 i 의 질량을 나타내며, m 은 음이온의 수, n 은 음이온과 양이온의 수(심상규외, 1994; Khwaja and Husain, 1990)를 나타낸다.

$$T_{\text{Cation}} = \sum_{i=m+1}^n C_i Z_i / W_i$$

$$T_{\text{Anion}} = \sum_{i=1}^m C_i Z_i / W_i$$

본 연구에서 수행한 $\text{PM}_{2.5}$ 분진의 수용성 성분 분석 결과들에 대해 이와 같은 방법으로 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합간의 상관계수를 구하고 그 결과를 Figure 3과 Table 5에 수록하였다.

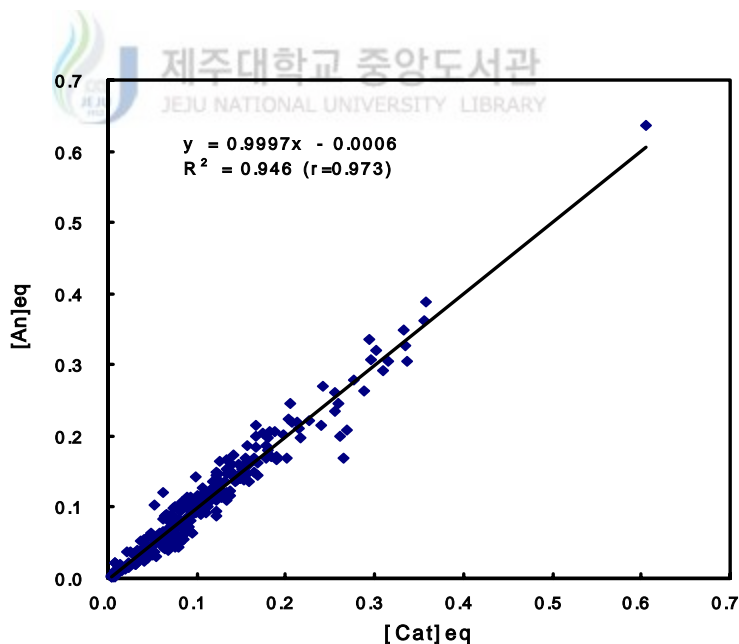


Figure 3. Scattergram of $\Sigma[\text{Cat}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{An}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of $\text{PM}_{2.5}$ fine particles.

Table 5. Data quality control parameters and % imbalance

Regression results	PM _{2.5}	% Imbalance*	
Number of point	273	<10% Imbalance	117
Slope	0.9997	10~20% Imbalance	63
Intercept	-0.0006	20~50% Imbalance	81
Correlation coefficient(r)	0.9728	>50% Imbalance	12

$$* \% \text{ Imbalance} = (T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) \times 100 / 0.5 \times (T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}})$$

3. 계절별 농도 비교

분진 성분들 중 해염입자와 토양입자를 뺀 나머지 성분들은 주로 인위적 요인에 의해 유입되는 것으로 알려지고 있다. 분진에 존재하는 대표적인 인위적 대기오염 성분으로는 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 를 들 수 있다. 특히 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 는 미세 분진 중에 많이 함유되는 것으로 알려져 있다. 도시지역 분진의 경우 미세입자 중 황산염, 질산염 등과 같은 2차 입자의 비율이 전체 입자의 40~50 %를 점유하고 있는 것으로 보고(Hong Zhang *et al.*, 1999; Harrison *et al.*, 1998; Seinfeld, 1986)되고 있다. 특히 이들 성분들은 0.1~1.0 μm 의 미세 분진에 많이 함유되어 있고 이러한 미세입자들은 시계감소에 직접적인 영향은 물론 호흡 기관을 통과(Appel *et al.*, 1978)할 수 있기 때문에 관리가 필요한 것으로 지적되고 있다. 이러한 성분들은 일반적으로 계절적인 농도 변동폭이 크며, 봄철의 황사현상, 여름철의 광화학 반응, 겨울철의 고농도 배출 등 기상이나 지역적 특성에 따라 대기중의 전환과정에 영향을 많이 받게 된다.

1997년 10월부터 2001년 12월까지 채취한 총 273개의 PM_{2.5} 시료들의 분진 분석 결과를 계절별로 비교하여 Table 6과 Figure 4에 나타내었다. 연구 기간 중 PM_{2.5} air sampler를 사용하여 채취한 분진의 질량농도는 13.9 ~ 21.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 범위의 농도(Table 2)를 보였다. 수용성 양이온의 조성을 계절별로 비교해 본 결과 대체로 양이온함량은 $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 의 순으로 조사되었고, NH_4^+ 의 농도가 가장 높게 나타났다.

NH_4^+ 의 농도는 연구기간 동안 계절별 평균이 $1.00 \sim 1.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 들에 비해 높은 농도를 나타내었고, 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 $1.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 가장 높은 농도를 보였다. NH_4^+ 성분은 동물의 배설물, 비료, 식물의 부식 등에 의해 주로 배출되며 이중 약 80% 정도가 동물의 배설물에 의해 발생하는 것(Howells, 1995)으로 알려져 있다. 또 NH_3 의 발생량을 결정하는 가장 중요한 인자는 생물학적 활성과 온도(Pio, et al., 1996)이다. 봄철에는 비료의 사용량 증가로 NH_3 의 농도가 상승(Carmichael et al., 1996)하고 여름에는 동물의 배설물이나 식물의 부패가 높은 기온의 영향으로 활발히 이루어지면서 NH_3 의 발생량이 증가하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서도 NH_4^+ 농도가 봄에 가장 높고, 겨울에 낮아 이러한 결과와 일치하는 경향을 보였다.

Ca^{2+} 의 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 $0.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 크게 증가하는 경향을 보이고 있다. 제주지역의 계절별 주 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). 주로 북서풍이 우세한 봄에 Ca^{2+} 의 농도가 증가하는 것은 이러한 풍향과 상관성이 큰 것으로 보인다. 특히 황사 영향을 크게 받고 있는 봄철에 이와 같이 Ca^{2+} 의 농도가 증가하는 것은 제주지역의 대기질이 중국의 영향을 많이 받고 있음을 의미하며, 봄철에 중국의 황사가 다량으로 제주지역 대기부유분진에 유입되고 있음을 뒷받침해 주고 있다.(Kotamarthi and Carmichael, 1993; Iwasaka et al., 1988; 박민하 등, 2001)

음이온 성분 분석 결과를 보면 농도는 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 순으로 나타났다. 이 중 SO_4^{2-} 의 농도는 다른 성분에 비해 월등히 높은 농도를 보였고, 그 함량이 58%를 나타내었다. 계절별로는 봄에 $5.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 나타냈고, 다음으로 가을, 여름, 겨울에 각각 $3.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $3.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $3.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 거의 비슷한 농도를 보였다. SO_4^{2-} 는 주로 대기 중으로 배출된 1차 오염물질(SO_2)이 대기 중에서 화학적인 변환을 거쳐 생성된 2차 오염물질로 알려지고 있다. 즉, 부분적으로는 자연적 발생원인 화산이나 산불을 통하여 배출될 수도 있으나 대부분 인간의 활동에 따른 자동차나 난방 연료, 사용 등 인위적 요인에 의해 발생되고 있다. 이처럼 인위적 발생 기원의 SO_4^{2-} 가 특히 봄철에 증가하는 것은 봄철의 주 풍향이 북서풍임을 감안하면 대륙 쪽에서 발생한 오염물질이 부분적으로 편서풍을 타고 제주지역 대기로 유입됐을 가능성이 큰 것으로 사료된다.

또한 NO_3^- 농도는 음이온 중 약 10% 정도의 비율로 나타났고, 계절별로는 봄철에 $1.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 여름에 $0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 가을에 $0.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 겨울에 $0.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 NO_3^- 성분 역시 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었다. NO_3^- 는 SO_4^{2-} 와 마찬가지로 대부분 인위적 요인의 발생기원을 나타내고, 1차 오염물질인 NO_x 가 산화과정을 거쳐 생성되는 2차 오염물질이다. NO_x^- 의 경우 토양 중의 NH_4^+ 이 질화세균에 의해서 NO_3^- 로 전환되어 토양 입자가 대기 중으로 유입되면서 분진에 유입될 수도 있다. 또 낙뢰나 산불 등에 의해 자연 발생적으로 대기 중에 유입되기도 한다. 그러나 NO_3^- 의 발생은 대부분 화석연료의 사용과 관련이 크고, 난방, 자동차, 산업활동 등의 영향으로 발생하는 인위적 오염물질이다(박경운 등, 1994).

계절별 $\text{PM}_{2.5}$ 미세분진과 총부유분진(Total Suspended Particulate, TSP) 성분의 농도 차이를 비교하기 위하여 1998년 1월부터 2000년 12월까지 총 363개의 시료를 채취하여 분석한 TSP 분진의 수용성 성분 분석 결과를 Table 7에 수록하였다(고선영, 2001). 결과에서 보는 바와 같이 TSP 분진의 수용성 양이온 연평균 농도는 $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순으로 $\text{PM}_{2.5}$ 분진의 $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 와는 다른 경향을 보였다. 이러한 결과는 분진의 입자 크기에 따라 성분 조성이 다름을 의미한다. Na^+ 은 해염입자의 주요 성분이고, Ca^{2+} 은 토양입자의 지표성분으로 TSP 분진에서 이들 두 성분의 농도가 큰 것은 해염입자와 토양입자가 $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자보다는 TSP 조대입자에 더 많이 함유되어 있음을 의미한다. 반면에 주로 인위적 발생기원을 나타내는 NH_4^+ 은 상대적으로 TSP 조대입자보다는 오히려 미세입자에 더 많이 분포되어 있음을 알 수 있다. 한편 음이온 함량을 비교해 본 결과 TSP 분진의 성분은 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 농도 순으로 $\text{PM}_{2.5}$ 분진과 동일한 경향을 나타내었다.

또한 $\text{PM}_{2.5}$ 성분에 대한 TSP 성분의 조성비를 비교하기 위해서 $2.5 \mu\text{m}$ 을 경계로 미세입자(FP, fine particle)와 전체입자(TP, total particle)의 농도비를 구하였다. 그 결과 각 성분들의 FP/TP의 비는 NH_4^+ , K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- 가 각각 0.95, 0.80, 0.66, 0.56으로 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 의 0.19, 0.23, 0.24에 비해 더 큰 값을 보였다. 이는 NH_4^+ , K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- 는 상대적으로 미세입자에 많이 분포되고 있으며, Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 는 조대입자에 더 많이 분포하고 있음을 의미한다. 이러한 성분들의 발생 기원을 보면 NH_4^+ , K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- 성분은 주로 인위적 요인에 의해 유래되고, 반면에 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 성분은 해염과 토양에서 유래되는 성분들이다. 이러한 결과는 TSP 조대입자에 비해 상대적으로 $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자에 오히려 인체에 유해한 인위적 오염 성분이 더 많이 함유되어 있음을 암시해 준다.

Table 6. Seasonal mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components in $\text{PM}_{2.5}$ fine particles collected at Kosan site.

Season	Statistics	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
Spring	Mean	1.72	0.46	0.40	0.33	0.09	5.49	1.53	0.32
	Max	8.43	2.66	2.73	2.41	0.35	20.92	15.22	3.07
	Min	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00	0.60	0.05	0.01
	S.D.	1.43	0.42	0.42	0.54	0.08	3.61	2.35	0.46
Summer	Mean	1.38	0.31	0.19	0.06	0.04	3.72	0.92	0.17
	Max	5.60	1.25	0.68	0.41	0.16	13.54	11.80	1.16
	Min	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00
	S.D.	1.32	0.25	0.13	0.06	0.03	2.92	2.23	0.23
Fall	Mean	1.27	0.28	0.27	0.08	0.07	3.95	0.67	0.17
	Max	4.76	1.99	1.50	0.32	0.27	15.99	3.55	3.06
	Min	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
	S.D.	0.89	0.30	0.26	0.07	0.05	2.97	0.68	0.36
Winter	Mean	1.03	0.39	0.23	0.10	0.06	3.46	0.49	0.35
	Max	3.57	1.57	0.84	0.58	0.21	9.98	2.38	1.53
	Min	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
	S.D.	0.76	0.34	0.20	0.10	0.05	2.36	0.47	0.39

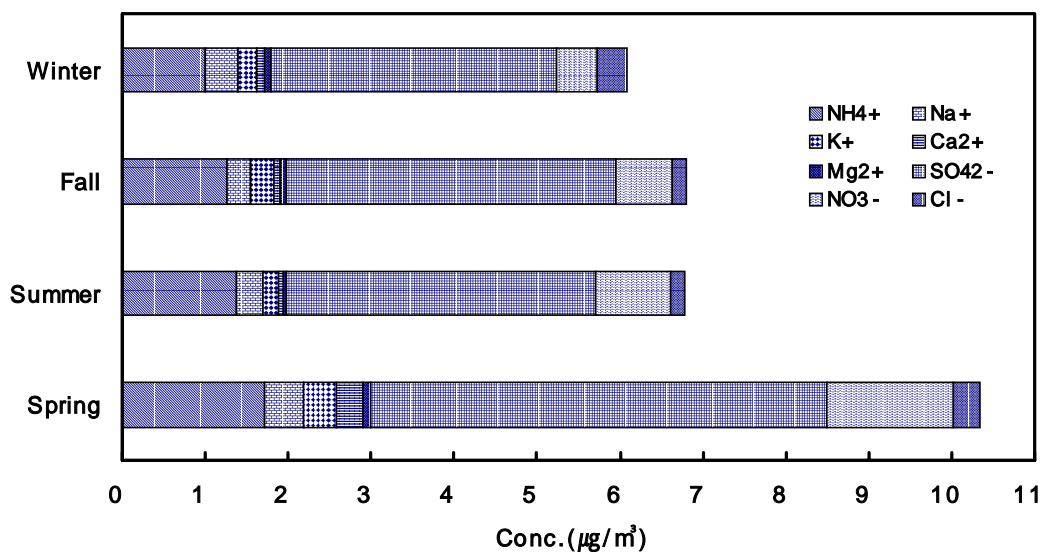


Figure 4. Seasonal comparison of mean concentrations of water-soluble components in $\text{PM}_{2.5}$ fine particles.

Table 7. Seasonal mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components of TSP collected at Kosan site.¹⁾

Season	Statistics	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
Spring	Mean	1.64	1.80	0.48	0.80	0.28	7.52	2.73	1.75
	Max	1.99	2.04	0.57	0.96	0.32	8.28	3.32	2.02
	Min	1.28	1.47	0.42	0.57	0.26	6.78	2.43	1.61
	SD	0.35	0.29	0.08	0.20	0.03	0.75	0.51	0.23
Summer	Mean	1.40	1.47	0.25	0.18	0.19	6.14	1.33	0.82
	Max	2.14	2.06	0.29	0.19	0.22	7.93	1.58	1.20
	Min	0.82	1.13	0.21	0.17	0.16	5.18	1.09	0.47
	SD	0.67	0.52	0.04	0.01	0.03	1.55	0.25	0.37
Fall	Mean	1.44	1.87	0.41	0.44	0.26	6.36	1.60	1.71
	Max	2.00	2.26	0.62	0.62	0.28	8.15	1.78	1.86
	Min	1.10	1.57	0.25	0.34	0.24	5.15	1.47	1.52
	SD	0.49	0.35	0.19	0.15	0.03	1.58	0.16	0.17
Winter	Mean	1.24	2.14	0.43	0.56	0.32	6.39	1.87	2.22
	Max	1.31	2.39	0.52	0.75	0.38	7.59	2.25	2.78
	Min	0.13	1.70	0.38	0.46	0.25	5.76	1.63	1.63
	SD	0.10	0.38	0.08	0.16	0.06	1.04	0.33	0.57

1) 고선영, 청정지역 봄철 대기 에어로졸 입자의 조성 분석 및 특성 연구, 제주대학교대학원 석사학위 논문, 2001

4. 기체상 물질의 농도 특성

기체상 산성물질인 HNO₃, HCl, H₂SO₄ 등은 대기 중에 미량으로 존재하는 성분으로 알려져 있다. HNO₃의 농도는 대기 중의 이산화질소(NO₂)의 농도에 의존하며 NO₂는 자동차, 난방 등이 주 배출원이다. 또 HCl은 해염입자와 산성가스 물질의 반응을 통해 자연적인 생성과 화학공정이나 소각에 의한 인위적인 생성을 들 수 있다. 이러한 산성 기체 성분들은 대기 중에서 유기물의 분해, 비료 등과 같은 농업활동이나 가축의 분뇨 등에 의해 배출된 NH₃ 등과 같은 염기성 물질과 중화반응을 일으켜 암모늄염을 생성할 수 있다 (선우영 등, 2001). PM_{2.5} air sampler와 3단 필터팩, 그리고 Nylon 필터를 사용하여 대기 중에 기체상으로 존재하고 있는 산성 오염물질인 HNO₃, HCl를 채취하였다. 그리고 이들 각 성분들을 분석하여 그 결과를 Table 8과 Figure 5에 나타내었다. 측정기간 동안 기체상 물질인 HNO₃과 HCl의 연도별 평균농도를 비교 해 본 결과 두 성분의 평균농도가 각각 1997년에 0.57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 1998년에 0.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 1999년에 0.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 2000년에 0.68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 2001년에 0.54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 HNO₃와 HCl의 평균농도는 연도별로 큰 차이를 보이지 않는 것으로 조사되었다. 그러나 최대농도는 HNO₃의 경우 2001년에 가장 높고, 1997년에 가장 낮게 나타났으며, HCl은 1997년에 가장 높고 1998년과 1999년에는 낮은 농도를 보인 것으로 조사되었다.

Table 8. Mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of gas-phase nitric acid and hydrochloric acid during the year of 1997 to 2001.

	1997		1998		1999		2000		2001	
	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl
Mean	0.57	0.57	0.52	0.34	0.52	0.34	0.68	0.38	0.54	0.36
Max	1.72	2.27	2.45	0.87	2.45	0.87	2.01	1.50	3.73	1.27
Min	0.04	0.08	0.01	0.06	0.01	0.06	0.00	0.10	0.03	0.01
SD	0.74	0.77	0.47	0.14	0.47	0.14	0.53	0.21	0.53	0.18

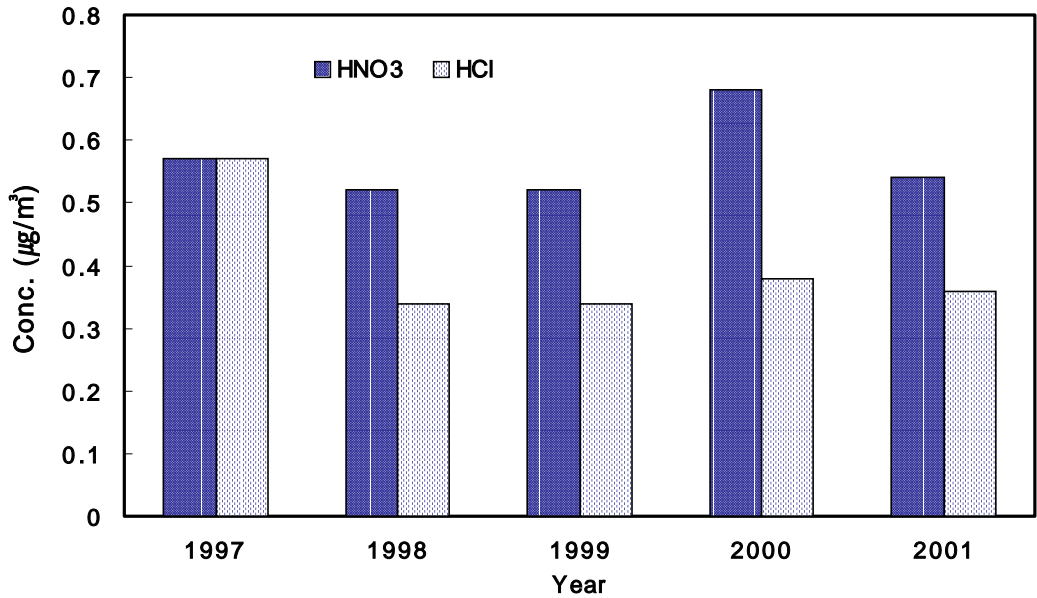


Figure 5. Comparison of mean concentrations of gas-phase nitric acid and hydrochloric acid during 1997 and 2001.

5. 성분간의 상관 관계

분진 중 각 수용성 성분들의 화학 상태를 확인하고 분진 특성을 조사하기 위하여 성분들 간의 상호 상관성을 비교하였다. 각 성분들에 대해 상관계수를 SPSS 통계프로그램을 이용하여 구하고 그 결과를 Table 9에 수록하였다. 수용성 성분들 간의 상관성을 확인하기 위해 주요 인위적 기원 물질인 SO_4^{2-} 를 중심으로 SO_4^{2-} 와 양이온 성분들 즉, NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 과의 상관성을 조사해 본 결과 NH_4^+ , K^+ 과의 상관계수가 각각 0.863, 0.698로 큰 상관성을 보였다. 이는 SO_4^{2-} 가 상당 부분 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 염물질로 존재하고 있음을 의미하는 것이다. 대기 중의 NH_3 는 비료, 유기물의 분해 등과 같이 농업활동이나 가축의 분뇨 등에서 주로 발생된다. 반면 비농업 지역에서는 NH_3 의 농도가 인구밀도나 교통량 등과 관련이 크다는 보고도 있다(강병욱, 1998). 대기 중의 NH_3 는 SO_2 , NO_2 등과의 화학반응에 의해 또 황산, 질산, 염산 등과 반응하여 염물질을 생성하며, 황산과 질산이 생성반응을 촉진할

수 있는 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다(강병욱, 1998; 선우영 등, 2002). 특히 H_2SO_4 와의 반응성이 아주 커서 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 의 이성분 시스템에 빠른 속도로 염을 생성하여 기후에 영향을 줄 뿐만 아니라 구름의 알베도에도 영향(Zhuang and Huebert, 1996)을 미치는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 채취한 제주지역 분진 역시 이러한 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 분진의 주요 성분(Sutton et al., 1998; Querol et al., 1998)으로 존재하고 있음을 알 수 있었고, 다음으로 SO_4^{2-} 와의 상관계수가 큰 성분은 K^+ 로 대기 중에 SO_4^{2-} 상당량이 K_2SO_4 상태로 존재하고 있음을 알 수 있었다.

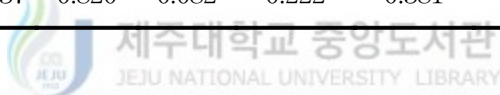
NO_3^- 는 주로 석탄, 석유와 같은 화석연료의 연소에 의하여 생성된 NO_2 가 2차 입자로 전환되어 분진로 유입되며 이러한 NO_3^- 의 생성량은 화석연료의 연소에 의해 생성된 NO_x 가 복잡한 여러 반응을 거쳐 가스상 질산(HNO_3)과 입자상 질산(NO_3^-)으로 전환되며, 질산의 생성은 일사량, 기온, 습도, HNO_3 와 NH_3 의 대기중 농도, 부유분진의 성분에 따라 달라진다.(Hayami and Carmichael, 1998; 천만영과 김희강, 1995; Stelson et al., 1982).

질산은 분진 또는 습식, 건식 강하물로 지면으로 이동하여 인체와 동식물에 피해를 줄 뿐만 아니라, 토양과 수계의 산성화를 촉진시키고 각종 구조물을 부식시키며 시정을 감소시키는 등 다양한 형태(Zhuang et al., 1996)로 피해를 주고 있다. 입자상 질산(NO_3^-)은 대부분 HNO_3 와 NH_3 의 반응에 의해 생성된 NH_4NO_3 또는 NO_2 , HNO_3 와 알칼리성 해염입자와의 반응에 의해 금속염 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 본 연구의 결과에서도 NO_3^- 와 NH_4^+ 의 상관계수가 0.630으로 비교적 큰 값을 보였고, 주로 NH_4NO_3 의 형태로 대기 부유분진에 존재하고 있음을 알 수 있었다. Chul-Un Ro 등이 제주도 고산지역과 한라산 1100 고지에서 7단 May Cascade Impactor를 사용하여 분진시료를 채취하고, 입자 성분을 X-ray 미량분석법(low-Z EPMA)으로 조사한 결과를 보면 NO_3^- 의 경우 상당량이 NaNO_3 형태로 존재하는 것으로 보고되고 있다(Chul-Un Ro et al, 2001). 그러나 본 연구의 $\text{PM}_{2.5}$ 미세분진에서는 NO_3^- 와 Na^+ 과의 상관계수가 0.084로 낮은 상관성을 보였다. 이러한 결과로 유추해 보면 NaNO_3 염 성분은 미세입자보다는 비교적 조대입자의 분진에 더 많이 존재할 가능성이 있는 것으로 추정된다.

Cl^- 은 Na^+ , Mg^{2+} 와의 상관계수가 각각 0.820, 0.581로 특히 Na^+ 와 높은 상관관계를 나타내었다. 이들 세 성분들은 해염의 지표성분으로 분진입자 중에 주로 NaCl , MgCl_2 의 형태로 존재할 가능성이 큰 것으로 판단된다. 또 이러한 결과로부터 해염성분이 상당량 고산지역 대기 중으로 유입되고 있으며 대기질이 해수의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.

Table 9. Cross correlation results among the major water-soluble components of PM_{2.5} fine particles.

	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
NH ₄ ⁺	1	-0.028	0.567	0.103	0.143	0.863	0.640	-0.157
Na ⁺	-0.028	1	0.240	0.372	0.726	0.128	0.084	0.820
K ⁺	0.567	0.240	1	0.377	0.360	0.698	0.389	0.082
nss-Ca ²⁺	0.103	0.372	0.377	1	0.646	0.260	0.216	0.222
Mg ²⁺	0.143	0.726	0.360	0.646	1	0.300	0.162	0.581
nss-SO ₄ ²⁻	0.863	0.128	0.698	0.260	0.300	1	0.367	-0.090
NO ₃ ⁻	0.640	0.084	0.389	0.216	0.162	0.367	1	0.026
Cl ⁻	-0.157	0.820	0.082	0.222	0.581	-0.090	0.026	1



6. 해염입자의 영향

분진 입자에는 일반적으로 해염성분이 상당량 함유되어 있으며, 특히 본 연구를 수행한 고산 측정소의 경우 해안가에 인접해 있어서 그 영향이 클 것으로 예측된다. 이러한 해염 성분이 분진에 얼마나 유입되고 있는지를 정량적으로 확인하기 위하여 Na⁺을 지표성분으로 농축계수(enrichment factor, EF)를 구하여 조사해 보았다. 농축계수는 다음의 식(Davis, 1972; Chesselet *et al.*, 1972; Nishikawa *et al.*, 1986; 이호근외, 1995)에 의해 계산하였다.

$$EF = (C_X/C_{Na^+})_{Fine\ Particles} / (C_X/C_{Na^+})_{Sea\ Water}$$

식에서 C_{Na^+} 는 Na⁺의 농도로 해수에 대한 지표 성분이고, C_X 는 분석된 각 성분들의 농도를 의미한다. 또 $(C_X/C_{Na^+})_{Fine\ Particles}$ 은 PM_{2.5} 미세입자 중 Na⁺ 성분의 농도와 각 성분의

농도비를 나타내고, $(C_X/C_{Na^+})_{Sea\ Water}$ 은 해수 중 Na^+ 성분의 농도와 각 성분의 농도비를 나타낸다.

이 식을 이용하여 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- 성분들 각각에 대해 농축계수를 계산하여 그 결과를 Table 10에 요약하였다. 일반적으로 각 성분들에 대해 구한 EF 값은 1에 가까울수록 그 원소의 기원이 지표성분과 같고, 해수로부터 유입되었음을 의미한다. 그러나 EF 값이 지표성분에 따라 다소 차이를 보이기 때문에 대체적으로 EF 값이 3~5 이하의 원소들은 지표성분과 같은 기원을 갖고 그 이상의 값을 나타내면 다른 기원(최만식 등, 1989)에 의해 유래된 원소라고 해석하고 있다. 각 계절별로 분진에 유입된 해염 입자의 영향을 이러한 방법으로 조사해 본 결과 각 성분들의 농축계수는 SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- 의 순으로 나타났다. 이 중 SO_4^{2-} 의 경우 SO_4^{2-}/Na^+ 의 EF 값이 64.4 ~ 98.1로 EF 값이 높게 조사되었고, SO_4^{2-} 성분은 해염에서 유래되기보다는 다른 요인 즉 인위적 배출원에 의한 영향이 큰 것으로 판단된다. 반면에 Cl^- , Mg^{2+} 는 EF 값이 각각 0.3 ~ 1.1, 1.7 ~ 2.5로 작은 값을 나타내었고, 이 성분들은 주로 해염입자로부터 유래되고 있는 것으로 판단된다.

Table 10. Seawater enrichment factors calculated from analytical data of $PM_{2.5}$ fine particles.

Ratio	$(C_X/C_{Na^+})_{Sea\ Water}$	$(C_X/C_{Na^+})_{Fine\ Particles} / (C_X/C_{Na^+})_{Sea\ Water}$			
	Seawater	Spring	Summer	Fall	Winter
SO_4^{2-}/Na^+	0.25	77.8	84.0	98.1	64.4
Cl^-/Na^+	1.80	0.4	0.3	0.3	1.1
Mg^{2+}/Na^+	0.12	1.7	1.7	3.6	2.5
Ca^{2+}/Na^+	0.04	18.2	9.5	13.0	18.8
K^+/Na^+	0.04	30.9	33.9	43.4	52.9

7. 토양입자의 영향

대기 분진의 주성분은 주변 여건에 따라 지역별로 차이가 크지만 일반적으로 토양, 해염, 검댕, 비산재 등으로 구성되며, 이외에 각종 성분들이 흡착 또는 반응된 상태로 대기 중에 부유되어 있다. Ca^{2+} , Fe, Al는 토양의 주요 성분으로 이들 세 성분은 동일한 발생기원을 갖는 것으로 알려져 있고, 이외에도 Mg, K 등의 산화물, 또는 탄산염은 토양입자의 염기성 성분으로 각종 산성 대기오염물질과 장거리 이동 중에 반응하여 기체상, 입자상 대기오염물질의 조성과 농도에 큰 영향을 줄 수 있다(김용표 등, 1996).

이론적으로 지각물질에 대한 농축계수는 알루미늄(Al) 성분 비율에 기초가 되는데 본 연구에서는 알루미늄을 분석하지 않았으므로 Ca^{2+} 을 사용하여 계산하였다. 즉, 토양성분으로부터 유래된 입자들이 분진에 어느 정도 함유되어 있는지를 확인하기 위해서 Ca^{2+} 을 지표 성분으로 다음의 식에 의해 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} 성분들에 대한 농축계수(EF)를 계산(Carmichael et al., 1997; Nishikawa et al., 1986)하였고, 그 결과를 Table 10에 수록하였다.



$$EF = (C_X / C_{Ca^{2+}})_{Fine\ Particles} / (C_X / C_{Ca^{2+}})_{Crust}$$

식에서 $C_{Ca^{2+}}$ 는 Ca^{2+} 의 농도로 토양의 지표 성분이고, C_X 는 분석된 각 성분들의 농도를 의미한다. 또 $(C_X / C_{Na^+})_{Fine\ Particles}$ 은 분진 중 Ca^{2+} 성분과 각 성분의 농도비를 나타내고, $(C_X / C_{Ca^{2+}})_{Crust}$ 은 토양 중 Ca^{2+} 성분과 각 성분의 농도비를 나타낸다. 또 C_X 에서 X는 분석된 각 성분들 즉 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} 의 평균농도이다. 앞의 해염입자 영향에서와 비슷한 방법으로 이들 성분들의 EF 값이 작을수록 토양에서 유래되고 있음을 의미하고, 클수록 다른 요인에 의해 대기 분진에 유입되었음을 의미한다. Table 11의 결과에서 보듯이 SO_4^{2-} 의 EF 값은 13468.4 ~ 23412.5, Cl^- 은 545.5 ~ 2440.5, NO_3^- 는 2767.4 ~ 3873.4, NH_4^+ 은 5432.6 ~ 8406.0의 크기를 나타내었다. 이처럼 EF 값이 크게 나타나는 것으로 보아 이들 성분들은 토양성분의 영향보다는 다른 요인에 의해 대기 중으로 유입되고 있는 것으로 보인다. 반면 Na^+ , Mg^{2+} , K^+ 성분들의 EF 값은 비교적 낮게 나타났고, 이러한 결과로 보아 이들 성분들은 상당 부분이 토양입자들로부터 유래되고 있음을 알 수 있다.

Table 11. Soil enrichment factors calculated from analytical data of PM_{2.5} fine particles.

Ratio	$(C_X/C_{Ca^{2+}})_{Crust}$	$(C_X/C_{Ca^{2+}})_{Fine\ Particles} / (C_X/C_{Ca^{2+}})_{Sea\ Water}$			
	Soil	Spring	Summer	Fall	Winter
SO ₄ ²⁻ /Ca ²⁺	0.004	19245.2	23412.5	13468.4	18223.5
Cl ⁻ /Ca ²⁺	0.004	914.5	915.7	575.5	2440.5
NO ₃ ⁻ /Ca ²⁺	0.004	3181.1	3873.4	2767.4	3135.8
NH ₄ ⁺ /Ca ²⁺	0.004	5990.1	8406.0	5766.6	5432.6
Na ⁺ /Ca ²⁺	0.76	6.9	9.7	4.6	13.1
Mg ²⁺ /Ca ²⁺	0.33	1.7	2.5	3.4	4.6
K ⁺ /Ca ²⁺	0.66	4.3	7.5	4.9	6.1

8. 입경별 성분 분포 특성

대기 분진은 토양, 해염, 탄화물질 등은 물론 중금속, 다환방향족 탄화수소(PAHs) 등과 같은 각종 유해성 물질들을 흡착 또는 내포한 상태로 존재한다(Querol *et al.*, 1998). 그리고 $5\ \mu\text{m}$ 이상의 분진 입자들은 대부분 호흡 시 코 점막 등에 의해 제거되지만, $2.5\ \mu\text{m}$ 미만의 미세입자들은 호흡시 쉽게 폐속으로 침투된다(Berico *et al.*, 1997). 폐속으로 침투된 미세입자들은 규폐증, 진폐증, 탄폐증, 폐종양 등의 폐질환, 기관지염, 기관지 천식 등의 호흡기질환과 또 폐암 등 발암의 원인이 되기도 하며 이 밖의 대사 장애, 소화기 장애, 정신신경 장애, 시력 감퇴 등 대기오염이 인체에 미치는 피해는 대단히 광범위하다. 분진의 입자 크기는 호흡기내로 흡수되는 정도에 따라 인체에 크게 영향을 주기 때문에 건강 측면에서 중요한 요인이 되고 있으며 크기 변화에 따라 가시도에도 그 영향이 큰 것으로 알려져 있다(백남준 등, 1994; 허문영 등, 1990; John *et al.*, 1990; Appel *et al.*, 1985). 이처럼 분진입자는 크기에 따라 여러 가지 피해 정도가 달라지기 때문에 입경별로 시료를 분리 채취하여 그 성분 및 농도 변화 등의 특성을 조사해 볼 필요가 있다. 이러한 대기 분진의 입경별 특성을 조사하기 위하여 2001년 4월과 8월에 8단 Cascade Impactor를 설치하여 부유분진을 입자 크기별로 8단계로 분리, 채취하고 각 입경별로 성분들을 분석하였다. 2001년 4월 10일부터 15일까지, 그리고 4월 15일부터 19일까지 5일 단위로 2회에 걸쳐 채취, 분석한 결과를 Table 12과 Table 13에 수록하였다. 또 2001년 8월 5일부터 10일까지, 그리고 8월 10일부터 15일까지 5일 단위로 2회에 걸쳐 분진을 입경별로 채취, 분석하고, 그 결과를 Table 14과 Table 15에 수록하였다. 4월 중 2회에 걸쳐 측정된 질량농도는 4월 10일 ~ 15일 측정에서 $60.43\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, 4월 15일 ~ 19일 측정에서 $38.28\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사가 심했던 4월 10일 ~ 15일 기간에 훨씬 높은 농도를 보였다. 8월 중 2회 측정된 질량농도는 8월 5일 ~ 10일 측정에서 $31.89\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, 8월 10일 ~ 15일 측정에서 $22.37\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 4월에 비해 훨씬 낮은 농도를 보였다. 그러나 8월의 경우 측정 중에 수 차례 비가 내려 여름철 미세분진의 질량농도를 나타내는 데는 그 대표성에 약간의 문제가 있는 것으로 보인다.

분석된 주요 성분들의 입경별 농도 변화를 조사해 본 결과(Figure 6 ~ 10), SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 의 농도는 4월과 8월 측정 결과에서 모두 아주 유사한 입경 분포를 나타내었으며, $2.1\ \mu\text{m}$ 이하의 미세입자에 주로 분포되는 경향을 보였다. 반면에 NO_3^- 은 대부분 $1.1 \sim 5.8\ \mu\text{m}$ 의 입자

에 주로 함유되고, 이산형 분포를 나타내는 것으로 조사되었다. 이러한 결과로부터 인위적 기원의 SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 성분들은 조대입자의 분진보다는 상대적으로 미세입자에 많이 분포되고 있고, 미세입자는 호흡시 폐 내부 깊숙이 유입될 수 있기 때문에 인체 건강에 크게 영향을 미칠 수 있음을 확인할 수 있었다.

또 Ca^{2+} 과 Na^+ 의 입경별 농도 변화를 조사해 본 결과 토양의 지표성분인 Ca^{2+} 은 $2.1 \mu\text{m}$ 이상의 조대입자에 주로 분포되고, 해염 성분인 Na^+ 역시 $4.7 \mu\text{m}$ 이상의 조대입자에 주로 분포되는 경향을 보이는 것으로 확인되었다. 즉, 이들 성분들은 비교적 큰 입자에 존재하기 때문에 호흡 시 호흡기 상부기관에서 대부분 걸러질 수 있고, SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 성분들에 비해 상대적으로 인체에 대한 피해는 적을 것으로 판단된다. 또한 4월 10일부터 15일까지 측정된 결과를 보면 칼슘 성분의 농도가 8월의 결과에 비해 크게 높고, 이 시기의 분진의 질량농도 역시 크게 증가하는 경향을 보이고 있다. Ca^{2+} 의 경우 토양의 지표 성분으로 황사의 영향이 가장 큰 성분이다. 국내 대기질은 중국의 영향을 크게 받고 있으며, 타 계절에 비해 특히 황사철인 봄에 이러한 영향이 직접적으로 나타나고 있다(Youngsin Chun et al., 2001; Husar et al., 2001). 이처럼 4월 10일부터 15일까지의 측정 결과에서 Ca^{2+} 농도와 질량농도가 크게 증가하는 것은 2001년 4월 10일부터 14일까지 전국적으로 심한 황사현상이 나타났었고, 이 때문에 농도도 크게 상승된 것으로 보인다.

Table12. Mass and ion concentrations depending on the particle size of airborne particulate matter in Kosan site from April 10 to 15, 2001.

Size(μm)	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								
	Mass	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
9.0 Up	10.40	0.16	2.38	0.10	1.13	0.27	1.51	1.52	4.22
5.8~9.0	10.05	0.16	1.76	0.06	1.49	0.24	1.49	1.85	2.71
4.7~5.8	7.27	0.16	0.88	0.05	1.14	0.13	1.05	1.51	1.21
3.3~4.7	9.14	0.19	1.24	0.05	1.83	0.22	1.64	2.63	1.71
2.1~3.3	8.38	0.28	0.83	0.11	1.40	0.19	1.47	3.00	0.95
1.1~2.1	6.66	0.52	0.43	0.19	0.63	0.13	1.79	2.30	0.37
0.7~1.1	4.44	1.14	0.15	0.29	0.07	0.01	3.20	1.58	0.06
0.4~0.7	4.09	1.12	0.06	0.18	0.03	0.00	2.54	1.22	0.04
Total	60.43	3.72	7.71	1.04	7.71	1.19	14.69	15.62	11.27



Table 13. Mass and ion concentrations depending on the particle size of airborne particulate matter in Kosan site from April 15 to 19, 2001.

Size(μm)	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								
	Mass	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
9.0 Up	7.79	0.10	0.75	0.05	0.50	0.10	0.44	1.22	1.10
5.8~9.0	6.68	0.13	0.58	0.01	0.52	0.09	0.45	1.43	0.73
4.7~5.8	4.36	0.13	0.23	0.01	0.27	0.03	0.24	0.88	0.22
3.3~4.7	7.26	0.12	0.41	0.02	0.46	0.07	0.51	1.47	0.35
2.1~3.3	4.60	0.24	0.25	0.02	0.31	0.05	0.49	1.62	0.15
1.1~2.1	3.10	0.43	0.14	0.03	0.14	0.03	1.02	1.21	0.06
0.7~1.1	2.32	0.95	0.05	0.09	0.04	0.00	2.33	0.99	0.04
0.4~0.7	2.18	0.96	0.03	0.05	0.02	0.00	2.28	0.89	0.02
Total	38.28	3.06	2.45	0.29	2.26	0.38	7.76	9.71	2.67

Table 14. Mass and ion concentrations depending on the particle size of airborne particulate matter in Kosan site from August 5 to 10, 2001.

Size(μm)	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								
	Mass	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
9.0 Up	6.89	0.00	1.52	0.06	0.10	0.18	0.30	0.34	2.63
5.8~9.0	4.32	0.01	1.02	0.05	0.08	0.12	0.21	0.39	1.53
4.7~5.8	2.23	0.05	0.42	0.03	0.04	0.05	0.10	0.24	0.51
3.3~4.7	3.52	0.00	0.78	0.04	0.06	0.09	0.19	0.49	0.95
2.1~3.3	1.88	0.01	0.46	0.04	0.04	0.06	0.20	0.36	0.42
1.1~2.1	5.80	0.27	0.34	0.08	0.02	0.03	1.01	0.15	0.16
0.7~1.1	3.12	0.76	0.04	0.09	0.03	0.00	1.81	0.05	0.00
0.4~0.7	4.12	0.62	0.01	0.09	0.01	0.00	1.20	0.05	0.00
Total	31.89	1.72	4.58	0.48	0.38	0.54	5.02	2.07	6.19

Table 15. Mass and ion concentrations depending on the particle size of airborne particulate matter in Kosan site from August 10 to 15, 2001.

Size(μm)	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								
	Mass	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
9.0 Up	5.80	0.01	0.70	0.04	0.05	0.08	0.14	0.20	1.08
5.8~9.0	3.29	0.01	0.55	0.03	0.04	0.07	0.11	0.29	0.75
4.7~5.8	2.61	0.05	0.18	0.00	0.01	0.01	0.05	0.17	0.20
3.3~4.7	2.46	0.01	0.37	0.02	0.02	0.04	0.09	0.35	0.35
2.1~3.3	2.37	0.01	0.25	0.02	0.01	0.03	0.08	0.30	0.18
1.1~2.1	2.08	0.02	0.12	0.02	0.01	0.02	0.17	0.14	0.02
0.7~1.1	2.42	0.18	0.02	0.04	0.01	0.00	0.40	0.05	0.01
0.4~0.7	1.35	0.35	0.00	0.03	0.00	0.00	0.58	0.04	0.00
Total	22.37	0.63	2.19	0.20	0.14	0.25	1.60	1.53	2.59

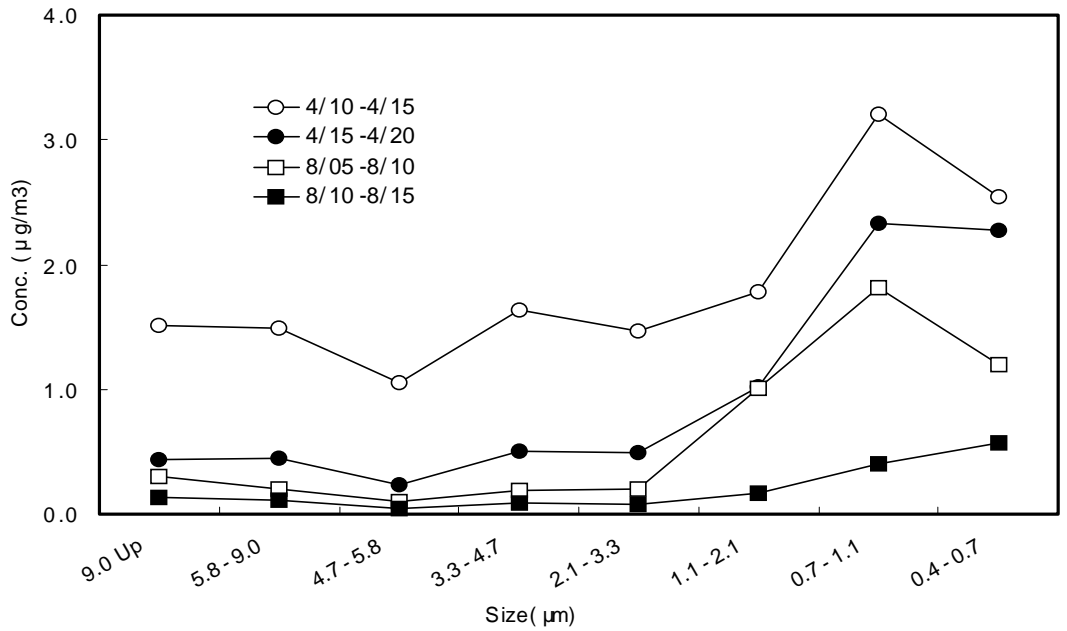


Figure 6. Comparison of sulfate concentrations depending on the particle size of airborne particulate matter.

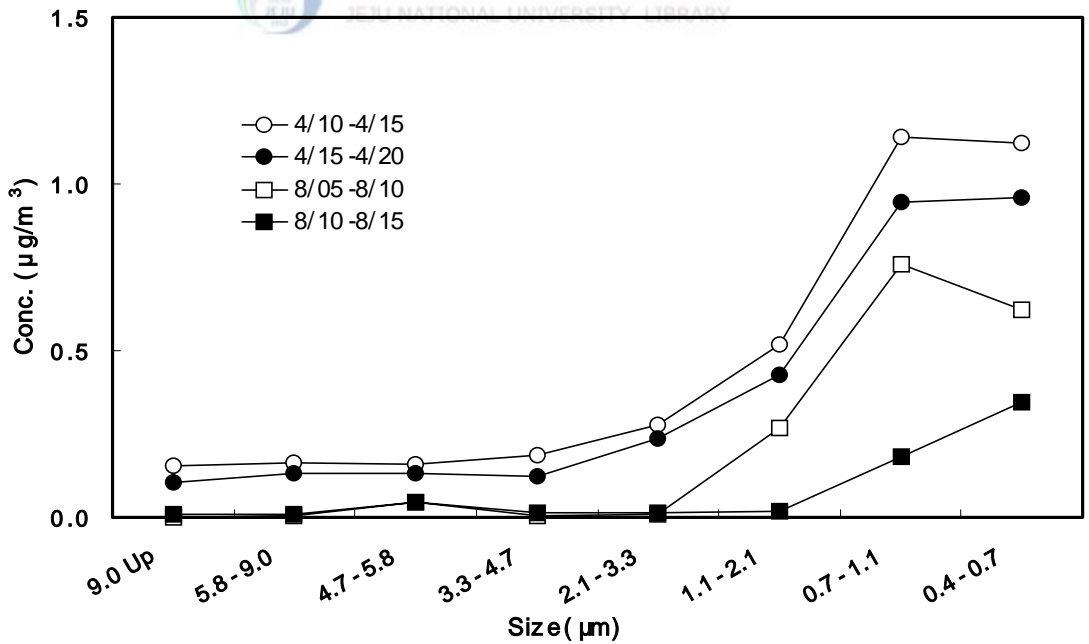


Figure 7. Comparison of ammonium concentrations depending on the particle size of airborne particulate matter.

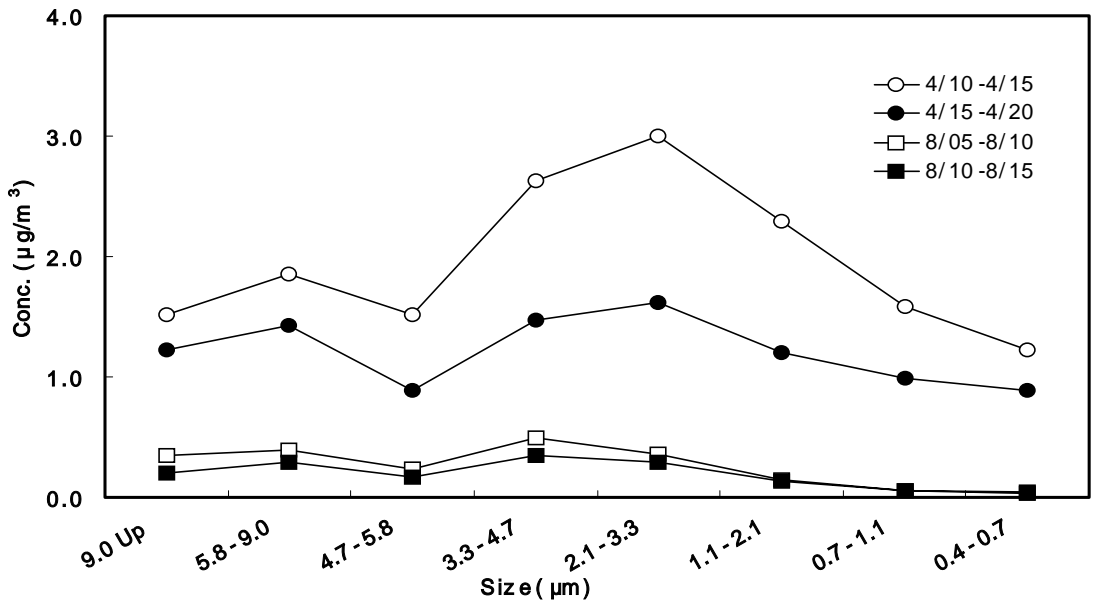


Figure 8. Comparison of nitrate concentrations depending on the particle size of airborne particulate matter.

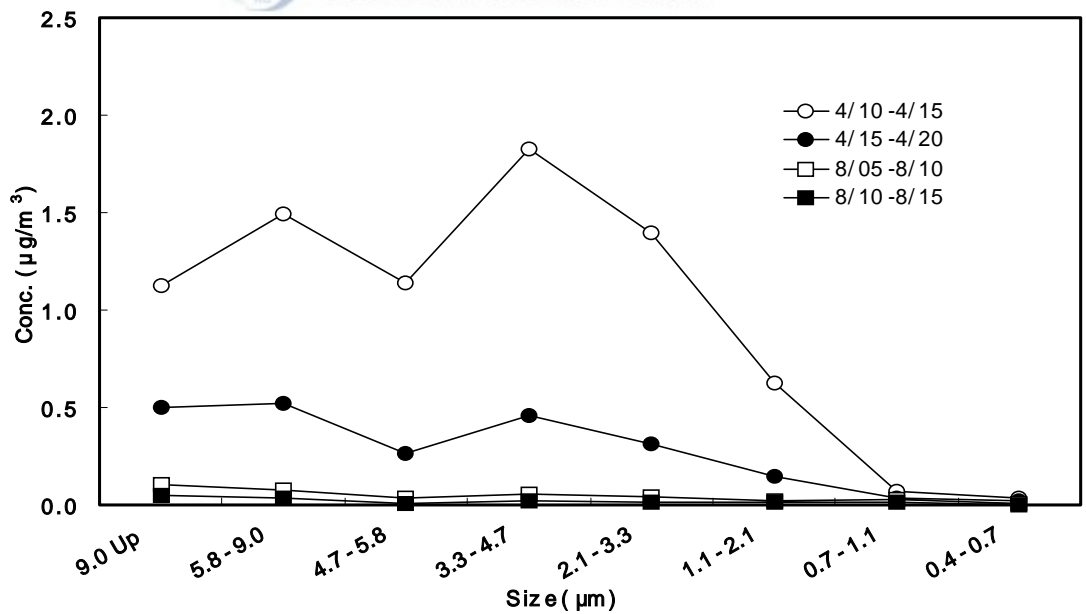


Figure 9. Comparison of calcium concentrations depending on the particle size of airborne particulate matter.

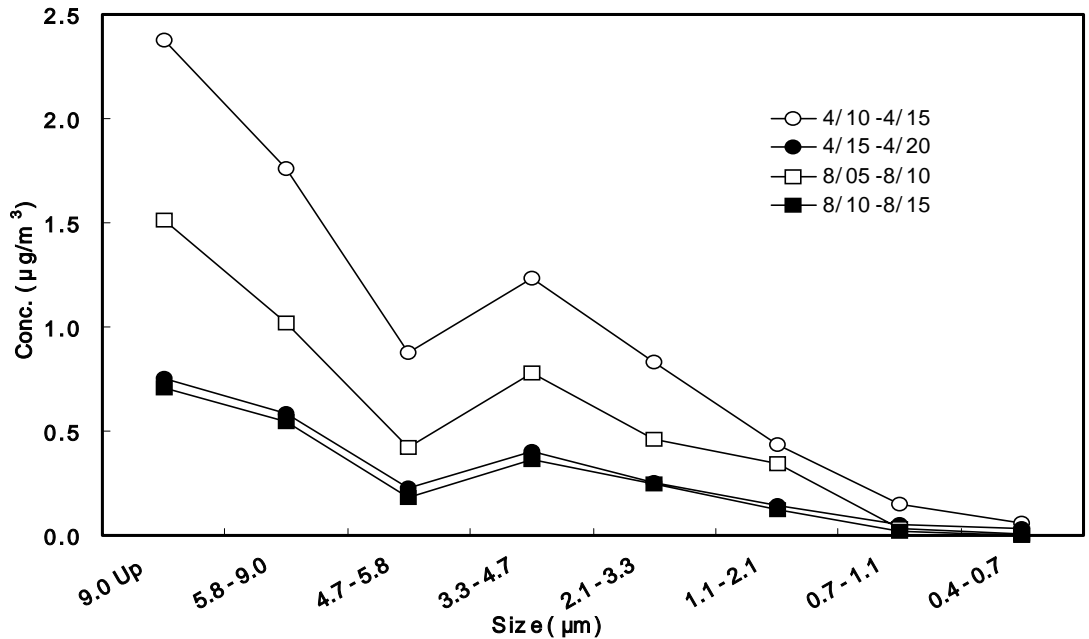


Figure 10. Comparison of sodium concentrations depending on the particle size of airborne particulate matter.



9. 오염물질 발생기원 조사

분진 성분의 발생기원 및 특성을 확인하기 위하여 통계 프로그램(SPSS)으로 요인분석을 실시하였다. 각 상관 계수의 제공값으로 최적의 조건에 도달할 때까지 반복하여 공통요인을 구하는 요인 분석(factor analysis)은 변수들간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법이다. 즉, 요인의 수를 결정한 후 물리, 화학적으로 해석이 쉬운 구조로 변환시키기 위하여 요인의 회전단계를 거쳐, 최종적으로 각 성분들의 요인별 인자적재값(factor loadings)을 구하고, 인자행렬표(rotated varimax factor matrix)작성하는 방법이다(김기영과 전명식, 1997). 요인분석에서 최적인자의 수는 고유값(eigen value) 1 이상을 기준으로 정하는 것이 일반적이다. 여기서 고유값이란 각 인자가 설명할 수 있는 변수들의 분산 크기를 의미하며, 1 이상이라는 것은 하나의 요인이 변수 1개 이상의 분산을 설명해주

는 것으로 한 개 이상의 변수를 축약하고 있음을 의미한다. 그러나 스크리 검정(Scree test) 등을 통해 요인의 타당성이 인정될 경우 1보다 다소 작은 값도 유의성을 나타낼 수 있다. 본 연구에서는 고유값 0.8 이상을 기준으로 모두 3개의 인자를 추출하였고, 이 경우 전체 인자 중 77.8 ~ 86.1 %의 설명력을 보였다(황인조와 김동술, 1998; 김종수 등, 1996). 이렇게 구한 인자행렬표를 Table 16 ~ Table 20에 수록하였다.

우선 1997년부터 2001년까지 전 기간에 대한 PM_{2.5} 성분 분석 결과(Table 16)를 보면 첫 번째 인자에는 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, 그리고 NO₃⁻가 높은 인자적재값을 나타냈으며 전체 인자 중 41.8%의 설명력을 보였다. 이들 성분들은 화석연료의 사용, 난방, 자동차 등과 같은 인위적인 발생 기원을 나타내는 성분으로 이러한 오염원이 가장 크게 작용한 것으로 판단된다. 두 번째 인자에는 Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺가 포함되어 있고, 전체 인자 중 29.4%의 설명력을 보이고 있다. 일반적으로 분진의 성분 중 Na⁺, Cl⁻은 해염입자의 주요 성분으로 해염입자의 영향이 다음으로 큰 것으로 판단된다. 세 번째 인자에는 nss-Ca²⁺, Mg²⁺가 높은 인자적재값을 보였고 이들 성분의 기원으로 보아 토양에 의한 영향으로 판단된다. 이상과 같은 인자 분석 결과를 기초로 볼 때 고산 지역의 PM_{2.5} 미세분진은 인위적 요인이 가장 크고, 다음으로 해염의 영향 및 토양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 고산 지역의 TSP 분진의 오염 특성과는 조금 다른 결과이다. 고산지역의 TSP 분진의 경우 토양 영향을 가장 크고, 다음으로 인위적 오염원, 해양 영향을 받고 있는 것으로 나타나고 있다(고선영, 2001). 이러한 차이는 토양성분인 nss-Ca²⁺, Mg²⁺이 TSP 분진의 주요 구성 성분인 반면 PM_{2.5} 미세입자에서는 인위적 오염원인 NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻ 등이 주요 성분이기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 인위적 오염물질인 NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻는 조대입자보다 미세입자에 상대적으로 더 많이 포함되어 있기 때문으로 보인다.

또한 계절별 분진 성분의 발생기원을 확인하기 위하여 계절별로 요인분석을 실시하고 그 결과를 Table 17 ~ Table 20에 수록하였다. Table 17에서 보는 바와 같이 봄철의 경우 첫 번째 인자에는 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, K⁺가 포함되어 있고, 전체 인자 중 43.8%의 설명력을 보였다. 두 번째 인자에는 Cl⁻, Na⁺가 포함되어 있고, 전체 요인의 32.2%의 설명력을 나타내었고, 세 번째 인자에는 nss-Ca²⁺, Mg²⁺가 포함되어 있으며, 전체 인자의 10.1% 설명력을 보였다. 이상과 같이 요인 분석 결과를 기초로 보면 봄철 고산지역 분진의 발생기원은 인위적 요인이 가장 높고, 다음으로 해염의 영향과 토양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다. Table 18의 여름철 분진의 경우 첫 번째 인자에 Na⁺, Cl⁻가 적재되어 있고, 36.2%

의 설명력을 보였고, 두 번째 인자에서 NH_4^+ , K^+ , nss-SO_4^{2-} 가 포함되어 30.8%의 설명력을 나타내었다. 세 번째 인자에는 nss-Ca^{2+} , NO_3^- 가 포함되어 전체 인자의 10.8% 설명력을 보여 여름철 고산 지역 분진 성분의 발생기원은 해염입자의 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적 요인과 토양 입자의 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 제주지역의 연간 풍향을 보면 주로 여름철에는 남동풍 계열이 우세한 것으로 나타나고 있다(Carmichael et al., 1997). 여름철의 주 풍향인 남동풍은 해양 쪽 풍향으로 대륙으로부터 불어오는 북서풍 계열일 때에 비해 상대적으로 해양의 영향이 더 크게 나타난 것으로 판단된다. 다음으로 Table 19의 가을철 결과를 보면 첫 번째 인자에 nss-SO_4^{2-} , K^+ , nss-Ca^{2+} , NH_4^+ 가 포함되어 있고, 전체 인자 중 41.3%의 설명력을 보이고 있다. 두 번째 인자에는 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 가 포함되어 있고, 28.0%의 설명력을 나타내었다. 세 번째 인자는 NO_3^- 가 포함되어 있으며, 12.3%의 설명력을 보이고 있다. 이상과 같이 결과를 기초로 분진 성분의 발생기원을 추정해 보면 가을철의 경우 인위적 오염 영향과 토양 영향이 동시에 높게 작용하고 다음으로 해염 입자의 영향이 크지만 인위적 기원의 NO_3^- 과 nss-SO_4^{2-} , K^+ , NH_4^+ 은 서로 다른 요인에 의해 대기 중에 유입되는 것으로 추정된다. 끝으로 겨울철(Table 20)에는 첫 번째 인자에 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ 가 포함되어 45.1%의 설명력을 보였고, 두 번째 인자에 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 가 적재되어 있으며, 세 번째 인자에 nss-Ca^{2+} 가 포함되는 것으로 보아 겨울철 고산 지역 분진 성분은 인위적 요인이 가장 크고, 다음으로 해염의 영향, 토양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다. 이러한 계절별 발생기원을 종합해 보면 여름철을 제외한 봄, 가을, 겨울 모두 인위적 오염원의 영향이 가장 커 $\text{PM}_{2.5}$ 미세분진은 TSP 분진과는 달리 대부분 인위적 오염원의 영향을 가장 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

Table 16. Rotated varimax factor matrix for PM_{2.5} components during the period of 1997 to 2001.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH ₄ ⁺	0.955	-0.098	0.023
Na ⁺	0.061	0.914	0.248
K ⁺	0.696	0.082	0.438
nss-Ca ²⁺	0.103	0.193	0.894
Mg ²⁺	0.166	0.653	0.626
nss-SO ₄ ²⁻	0.846	-0.059	0.313
NO ₃ ⁻	0.751	0.142	-0.093
Cl ⁻	-0.077	0.951	0.036
Eigen Value	3.3	2.4	0.8
Varimax %	41.8	29.4	10.3
Cumulative %	41.8	71.2	81.5

Table 17. Rotated varimax factor matrix for PM_{2.5} components in spring.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH ₄ ⁺	0.970	-0.103	-0.071
Na ⁺	0.058	0.886	0.372
K ⁺	0.802	0.104	0.280
nss-Ca ²⁺	0.104	0.183	0.942
Mg ²⁺	0.159	0.532	0.799
nss-SO ₄ ²⁻	0.874	-0.104	0.238
NO ₃ ⁻	0.786	0.139	-0.023
Cl ⁻	-0.050	0.953	0.130
Eigen Value	3.5	2.6	0.8
Varimax %	43.8	32.2	10.1
Cumulative %	43.8	76.0	86.1

Table 18. Rotated varimax factor matrix for PM_{2.5} components in summer.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH ₄ ⁺	-0.155	0.846	0.431
Na ⁺	0.911	-0.034	0.000
K ⁺	0.238	0.768	0.084
nss-Ca ²⁺	0.340	0.054	0.700
Mg ²⁺	0.830	0.256	0.102
nss-SO ₄ ²⁻	-0.022	0.929	0.089
NO ₃ ⁻	-0.154	0.304	0.789
Cl ⁻	0.906	-0.087	0.049
Eigen Value	2.9	2.5	0.9
Varimax %	36.2	30.8	10.8
Cumulative %	36.2	67.0	77.8

Table 19. Rotated varimax factor matrix for PM_{2.5} components in fall.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH ₄ ⁺	0.671	-0.089	0.569
Na ⁺	0.162	0.937	-0.052
K ⁺	0.888	0.071	0.058
nss-Ca ²⁺	0.844	0.134	-0.071
Mg ²⁺	0.197	0.787	0.245
nss-SO ₄ ²⁻	0.899	0.031	0.332
NO ₃ ⁻	0.077	0.083	0.902
Cl ⁻	-0.161	0.904	-0.065
Eigen Value	3.3	2.2	1.0
Varimax %	41.3	28.0	12.3
Cumulative %	41.3	69.3	81.6

Table 20. Rotated varimax factor matrix for PM_{2.5} components in winter.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH ₄ ⁺	0.950	-0.046	-0.004
Na ⁺	0.133	0.942	0.064
K ⁺	0.799	0.134	0.344
nss-Ca ²⁺	0.176	0.089	0.945
Mg ²⁺	0.325	0.842	0.199
nss-SO ₄ ²⁻	0.952	0.072	0.092
NO ₃ ⁻	0.579	0.138	0.403
Cl ⁻	-0.206	0.941	-0.007
Eigen Value	3.6	2.3	0.9
Varimax %	45.1	28.4	10.8
Cumulative %	45.1	73.5	84.2

10. 풍향별 농도변화

제주지역 대기에 유입되는 성분들의 영향을 확인하기 위하여 풍향에 따른 각 성분들의 농도 변화를 조사, 비교해 보았다. 연구기간 동안 채취한 273개의 시료들에 대해 수용성 성분의 농도를 풍향별로 비교하고, 그 결과를 Figure 11과 Figure 12에 나타내었다. 이 때 풍향은 850 hPa 즉, 고도 1500 m 내외의 고층기상자료를 이용하였다. PM_{2.5} 미세분진의 수용성 양이온 성분들에 대해 풍향별 농도 변화를 비교해 본 결과 NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺의 농도는 대체적으로 북풍 및 서풍일 때 농도가 증가하고, 남동풍 계열의 풍향일 때 그 농도가 감소하는 경향을 보였다. 특히 Ca²⁺의 경우 280°~320°의 서풍 계열의 풍향일 때가 다른 풍향일 때보다 농도가 크게 증가하였으며, NH₄⁺은 335°근처의 북풍 계열일 때 가장 높은 농도를 보였다. 또한 NO₃⁻ 성분은 260°~340°의 서풍 계열일 때와 30°의 북풍계열일 때 농도가 크게 증가하였고, SO₄²⁻의 경우 310°~40°의 서풍과 북동풍계열일 때 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 이처럼 대부분의 성분들이 중국과 한반도를 포함한 대륙 쪽에서 바람이 불 때 그 농도가 현저히 증가하였고, 북태평양 쪽에서 바람이 불 때 상대적으로 농도가 감소하는 경향을 보였다.

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 결과들을 종합해 보면 제주도 고산 지역의 대기 분진은 자체적인 오염보다는 다른 지역에서 장거리 이동된 오염물질이 상당량 유입되고 있는 것으로 보인다. 특히 북태평양 쪽에서 이동하는 남풍일 때에 비해 중국과 한반도의 대륙쪽에서 이동하는 북서풍 계열의 풍향일 때 여러 대기 오염물질이 장거리 이동되어 제주 지역 대기질에 영향을 미치는 것으로 추정된다.

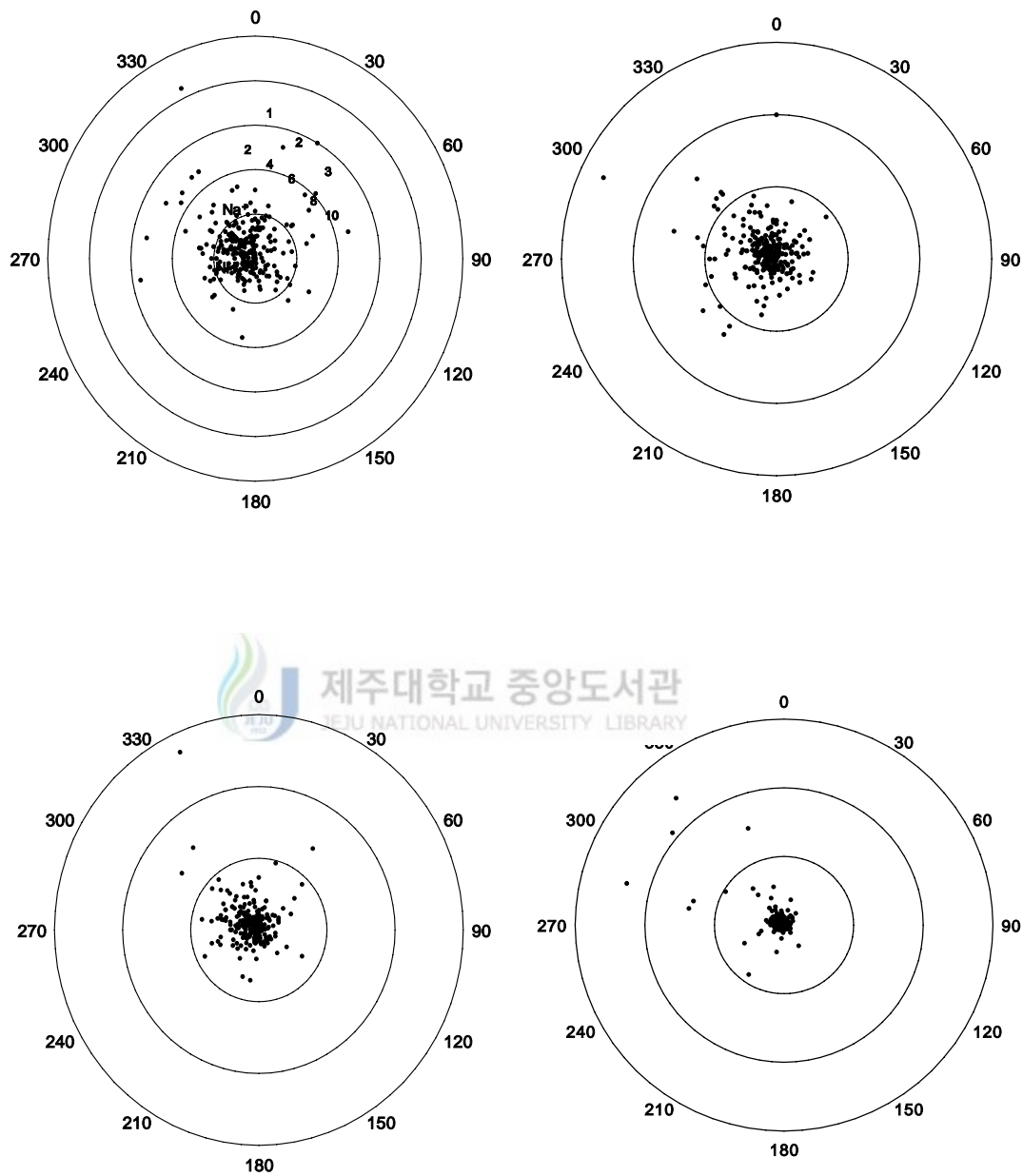


Figure11. Variations of NH_4^+ , Na^+ , K^+ and Ca^{2+} concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) as a function of the wind direction.

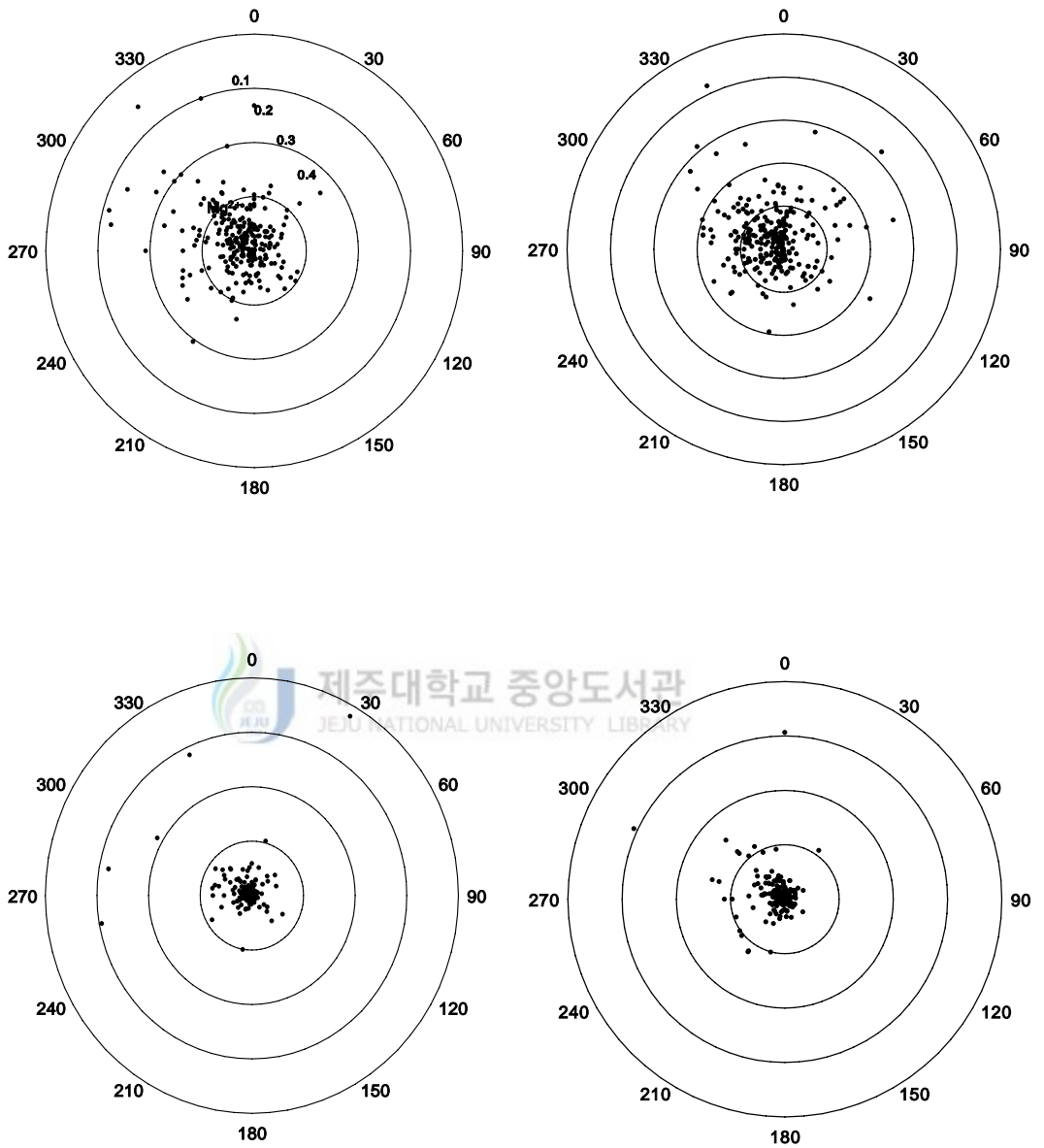


Figure12. Variations of Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl^- concentrations($\mu g/m^3$) as a function of the wind direction.

IV. 결 론

제주도 북제주군 한경면 고산리 소재 수월봉에 위치한 고산 측정소에 PM_{2.5} air sampler를 설치하여 1997년 10월부터 2001년 12월까지 총 273개의 대기 분진 시료를 채취하고, 분진의 주요 수용성 성분을 분석하였다. 분석 결과로부터 계절별 농도 변화, 성분들간의 상관성, 해양 및 토양 입자의 영향, 분진 입경별 성분 분포 등의 특성을 조사하고, 오염원 영향과 풍향별 농도변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수용성 성분 분석 결과로부터 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합간의 상관계수를 구해 본 결과 0.973으로 분석 데이터의 분석신뢰도는 비교적 양호한 것으로 확인되었다.
2. 수용성 성분의 평균농도는 $SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > K^+ > Cl^- > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 순으로 나타났으며, SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 의 함량은 각각 58%, 18%, 10%로 전체 성분의 86%를 차지하였다. 또 SO_4^{2-} 의 농도는 1997년 $4.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1998년 $3.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1999년 $4.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2000년 $5.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2001년 $3.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2000년이 가장 높게 나타났으며, NH_4^+ 의 농도는 1997년 $1.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1998년 $0.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1999년 $1.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2000년 $1.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2001년 $1.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2000년이 가장 높게 나타났다. NO_3^- 의 농도는 1997년 $0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1998년 $0.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1999년 $0.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2000년 $1.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2001년 $0.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2000년이 가장 높게 나타났다.
3. 계절별로 각 성분들의 농도를 비교해 본 결과 NH_4^+ 는 봄 $1.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 여름 $1.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 가을 $1.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 겨울 $1.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 가장 높은 농도를 보였다. SO_4^{2-} 의 농도는 다른 성분에 비해 월등히 높은 농도를 나타냈으며 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 $5.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $3.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $3.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $3.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄에 가장 높은 농도를 보였다. Ca^{2+} 의 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 $0.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 겨울철에 비해서 5.5배 높게 나타났으며, NO_3^- 의 농도는 봄철에 $1.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 여름에 $0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 가을에 $0.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 겨울에 $0.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 역시 봄철에 가장 높은 것으로 조사되었다.

4. 분진 성분들 간의 상관성을 조사한 결과 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 의 상관계수가 0.863, NO_3^- 과 NH_4^+ 과의 상관계수가 0.640으로 높게 나타났고, 분진 중에 주로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 의 형태로 존재하는 것으로 추정된다. 또 Na^+ 은 Cl^- 와의 상관계수가 0.820으로 해염 성분은 주로 NaCl 의 형태로 존재하고 있음을 알 수 있었다.
5. 농축계수를 구하여 해염입자의 영향을 조사한 결과 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 성분은 해양의 영향으로 대기 중에 유입되고 있으나 SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+} 는 다른 요인에 의해 유입되고 있는 것으로 조사되었다. 또한 농축계수를 구하여 토양입자의 영향을 조사한 결과 Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} 성분은 토양의 영향으로 유입되나, SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- 등의 성분은 다른 요인에 의해 대기 중으로 유입되고 있음을 알 수 있었다.
6. 분진 주요 성분들의 입경별 농도 변화를 조사해 본 결과 SO_4^{2-} 과 NH_4^+ 는 모두 $2.1 \mu\text{m}$ 이하의 미세입자에 주로 분포되는 경향을 보였고, NO_3^- 은 대부분 $1.1 \mu\text{m} \sim 4.7 \mu\text{m}$ 의 입자에 주로 분포되는 것으로 조사되었다. 반면에 토양의 지표성분인 Ca^{2+} 은 $2.1 \mu\text{m}$ 이상의 조대입자에 주로 분포되고, 해염 성분인 Na^+ 와 Cl^- 는 $4.7 \mu\text{m}$ 이상의 조대입자에 분포되고 있음을 알 수 있었다.
7. 고산 대기 대기분진 $\text{PM}_{2.5}$ 수용성 성분의 특성 및 오염원 영향을 확인하기 위하여 요인분석을 실시한 결과 첫 번째 인자는 인위적 오염원의 성분들로 41.8%, 두 번째 인자는 해염입자의 성분들로 29.4%, 세 번째 인자는 토양 입자의 성분들로 10.3%로 연구 기간 동안 고산 지역 대기 분진은 인위적 요인의 영향이 가장 크고, 다음으로 해염 영향 및 토양 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.
8. 풍향에 따른 각 성분들의 농도 변화를 조사해 본 결과 Ca^{2+} 과 NO_3^- 의 경우 $260^\circ \sim 340^\circ$ 의 서풍 계열의 풍향일 때가 다른 풍향일 때에 비해 농도가 크게 증가하였고, SO_4^{2-} 은 $310^\circ \sim 40^\circ$ 의 서풍과 북동풍 계열일 때 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 또 다른 성분들도 대부분 남동풍에 비해 북서 계열의 바람이 불 때 농도가 상승하는 것으로 보아 중국과 한반도의 대륙 쪽에서 이동하는 북서풍 계열의 풍향을 타고 대기오염물질이 장거리 이동되어 제주 지역 대기질에 영향을 미치는 것으로 추정된다.

V. 참고문헌

- 1) 강병욱, 이학성 (1996) 디누더 측정기를 이용한 여름철 청주시의 산성오염물질 측정과 분석, 한국대기보전학회지, 12(4), 441-448.
- 2) 고선영 (2001) 청정지역 봄철 대기 에어로졸 입자의 조성 분석 및 특성 연구, 석사학위 논문, 제주대학교대학원.
- 3) 김용표, 문길주 (1995) 토양 성분이 입자 특성에 미치는 영향: 제주도 고산에서의 1994년 측정결과 모사, 한국대기보전학회지, 12(3), 289-296.
- 4) 김상렬, 정장표, 이승묵 (2000) 부산지역 PM_{2.5}와 PM₁₀의 농도특성. 대한환경공학회지 논문.
- 5) 김상렬 등 (2000), 부산지역 PM_{2.5}와 PM₁₀ 의 농도특성, 한국대기환경학회지, 22(6), 1159-1170.
- 6) 고은옥 (1999) 1996-1999년 한라산 1100고지 대기에어로졸의 풍향별 조성 변화, 석사학위 논문, 제주대학교대학원.
- 7) 박민하, 김용표, 강창희 (2001) 황사/비황사의 입자 조성 변화: 1993-1996년 봄철 고산 측정자료, 한국대기환경학회지, 17(6), 487-492.
- 8) 선우영, 천만영, 최민규 등 (2000) 배경농도지역 장거리이동물질 집중조사-강화, 태안, 거제, 고성, 고산의 대기오염물질 측정“ 국립환경연구원.
- 9) 선우영 등 (2002) 배경농도지역 장거리이동오염물질 집중 조사Ⅱ : 강화, 태안, 거제, 고성, 고산의 대기오염물질 측정, 국립환경연구원.
- 10) 심상규 · 강창희 · 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국 대기보전학회지, 10(2), 98-104.
- 11) 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1995) 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245-252.
- 12) 이종훈 등 (1997) 우리나라 청정지역에서 측정한 PM_{2.5} 입자의 특성, 한국대기보전학회지, Vol.13, No. 6, pp.439-450.
- 13) 천만영, 김희강 (1995) 생성메카니즘에 따른 부유분진 중 입자상 Nitrate 농도, 한국대기보전학회지, 11(1), 37-44.

- 14) 최금찬 · 박정호 · 임경택 (1994) 대기 에어로졸 중 음이온성분에 대한 입경분포의 변화 특성, 한국대기보전학회지, 10(2), 124-129.
- 15) 최만식, 조성록, 이동수 (1989) 서해안 분진의 화학적 조성 및 기원에 대한 연구(I), 한국대기보전학회지, 5(2), 72-83.
- 16) 허문영, 유기선, 김경호, 손동현 (1990) 대기부유분진중 미량 유해물질들의 통계적 오염 해석, 한국대기보전학회지, 6(2), 155-160.
- 17) 홍민선, 이상훈, 이동섭, 강창희, 박경운 (1992) 제주도 고상에서의 대기오염물질 측정 및 분석에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(4), 257-261.
- 18) 황인조, 김동술 (1998) Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1), 11-23.
- 19) Akimoto R., R. A. Duce, D. L. Savoie, J. M. Prospero, R. Talbot, J. D. Cullen, U. Tomza, N. F. Lewis, B. J. Ray (1996) Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A, J. Geophys. Res., 101(D1), 2011-2023
- 20) Akimoto R., and H. Natria (1994) Distribution of SO₂, NO_x and CO₂ emissions from fuel combustion and industrial activities in Asia with 1°×1° resolution, Atmospheric Environment, 28(2), 213-225.
- 21) Appel, B.R (1978) Sulfate and nitrate data from the California aerosol characterization experiment(ACHEX), Environ. Sci. & Tech., 12(4), 418-425.
- 22) Appel, B. R., Y. Tokiwa, J. HSU, E. L. Kothny, E. Hann (1985) Visibility as related to atmospheric aerosol constituents, Atmospheric Environment, 19, 1525-1534.
- 23) Arndt R. L., G. R. Carmichael, and J. M. Roorda (1998) Seasonal source-receptor relationships in asia, Atmospheric Environment, 32(8), 1397-1406.
- 24) Ayers G. P. and M. J. Manton (1991) Rain water compositionas two BAPMoN regional stations in SE Australia, Tellus, 43B, 379-389.
- 25) Berico M., A. Luciani, M. Formignani (1997) Atmospheric aerosol in urban area-measurements of TSP and PM₁₀ standards and pulmonary deposition assessments, Atmospheric Environment, 31(21), 3659-3665.
- 26) Carmichael G. R. , M. S. Hong, H. Ueda, L. L. Chen, K. Murano, J. K. Park, H.

- Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shim (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6047-56061.
- 27) Carmichael G. R., Y. Zhang, L. L. Chen, M. S. Hong, and H. Ueda (1996) Seasonal variation of aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 30(13), 2407-2416.
- 28) Chen L. L. , G. R. Carmichael, M. S. Hong, H. Ueda, S. Shim, Chul H. Song, Y. P. Kim, R. Arimoto, J. Prospero, Dennis Savoie, K. Murano, J. K. Park, H. Lee, and C. Kang (1997) Influence of continental outflow events on the aerosol composition at Cheju Island, South Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D23), 28551-28574.
- 29) Chesselet R., J. Morelli, and P. Buat-Menard (1972) Variations in Ionic Ratios between Reference Sea Water and Marine Aerosols, 77(27), 5116-5131.
- 30) Chul-Un Ro, Keun-Young Oh, Hyekeyeong Kim, Yong Pyo Kim, Chong Bum Lee, Ki-Hyun Kim, Chang Hee Kang, Janos Osan, Johan De Hoog, Anna Worobiec, and Rene Van Grieken (2001) Single-Particle Analysis of Aerosols at Cheju Island, Korea, Using Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis: A Direct Proof of Nitrate Formation from Sea Salts, *Environmental Science and Technology*, 35(22), 4487-4494.
- 31) Davis R. A. (1972) Principles of oceanography; Part III, Chemical oceanography, Addison, Wesley, p134-145.
- 32) Finlayson-Pitts B. J. (1993) Chlorine atoms as a potential tropospheric oxidant in the marine boundary layer, *Res. Chem. Int.*, 19, 235-249.
- 33) Gao Y., R. Arimoto, A. Duce, L. Q. Chen, M. Y. Zhou, and D. Y. Gu (1996) Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfoate over the China Sea *J. Geophys. Res.*, 101(D7), 12,610.
- 34) Gatz D. F. (1978) Identification of aerosol sources in the St. Louis Area using factor analysis, *J. Applied Meteorology*, 17, 600-608.
- 35) Ginzburg B., I. Chalifa, J. Gun, I. Dor, O. Hadas, O. Lev, (1998) DMS Formation by Dimethylsulfoniopropionate Route in Freshwater, *Environ Sci. Technol.*, 32, 2131
- 36) 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), Atmospheric Environ.ment, 31(24), 4103-4117.
- 37) HataKeyama S., et al.,(1995) The 1991 PEACAMPOT aircraft observation of ozone, NO_x' and SO₂ over the East China Sea, the Yellow Sea, and the Sea of Japan, J. Geophys. Res., 100,23,143-23,151,1995.,
- 38) Hayami H. and G. R. Carmichael (1998) Factors influencing the seasonal variation in particulate nitrate at Cheju island, South Korea, Atmospheric Environ.ment, 32(8), 1427-1434.
- 39) Hoell J. D., D. Davis, S. Liu, R. Newell, M. Shipman, H. Akimoto, R. McNeal, R. Bndura, and W. Drewry (1996) Pacific exploratory mission A :September-October 1991, J. Geophys. Res., 101, 1641-1654
- 40) Hong Zhuang, Chak. Chan, Ming Fang, Anthony S. Wexler (1999) Size distributions of particulate sulfate, nitrate, ammonium at a coastal site in Hong Kong, Atmospheric Environ.ment, 33, 843-853.
- 41) Hong Zhuang, Chak. Chan, Ming Fang, Anthony S. Wexler (1999) Fomation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles, Atmospheric Environ.ment, 33, 4223-4233.
- 42) Howells G. (1995) Acid rain and acid waters(2nd Ed.), Ellis Horwood, p110.
- 43) Huebert B. and T. Bates (1998) ACE-Asia(Asian Pacific regional Aerosol Characterization Experimental;project propectus, The 2nd ACE-Asia planning meeting, Nov. 10-13, Cheju.
- 44) Huebert B., T. Bates, J. Gras, Y. Suzuki (1997) A Propectus for an Asian Aerosol Characterization Experiment
- 45) 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), 18,317-18,330.
- 46) 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*, 40B, 494-503.
- 47) J. E. Dibb, R. W. Talbot, E. M. Scheuer (1999) Aerosol chemical composition and distribution during the Pacific Exploratory Mission(PEM) tropics, *J. Geophys. Res.*, 104(D5), 5786-5800.
- 48) John W., S. M. Wall, J. L. Ondo, W. Winklmayr (1990) Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosol, *Atmospheric Environ.*, 24A, 2349-2359.
- 49) Kessler C. J., Thomas H. potter, David Firth, T. W. Sager, M. W. Hemphill (1992), Factor analysis of trends in Texas acidic deposition, *Atmos. Environ.*, 26A(6), 1137-1146.
- 50) Khwaja H. A. and L. Husain (1990) Chemical characterization of acid precipitation in Albany, NewYork, *Atmospheric Environment*, 24(7), 1869-1990.
- 51) 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.
- 52) National Air Quality and Emissions Trends Report (1996) EPA-454/R-97-013, U. S. EPA, OAQPS, Research Triangle Park, NC 27711.
- 53) Nishikaw M., Y. Ambe and S. Chubachi (1986) Concentrations of trace elements in surface snow in the area near Syowa Station, Antarctica, *Mem. Natl Inst. Polar Res.*, Spec. Issue, 47-55.
- 54) Okada K., A. kobayashi, Y. Iwasaka, H. Naruse, T. Tanaka, and O. Nemoto (1987) Features of Individual Asian Dust - storm Particles Collected at Nagoya, Japan, *J. Meteor. Soc. Japan*, 65(3), 515-521.
- 55) Okada K., Hiroshi Naruse, Toyoaki Tanaka, Osamu Nemoto, Yasunobu Iwasaka, Pei-Ming Wu, akira Ono, Robert A. Duce, Mitsuo Uematsu, and John T. Merrill (1990) X-ray Spectrometry of Individual Asian Dust - storm Particles over the Japanese Islands and the North Pacific Ocean *Atmospheric Environ.*, 24A(6), 1369~1378.
- 56) Pio C. A., M. A. Cerqueira, L. M. Castro, and M. L. Salgueiro (1996) Sulphur and nitrogen comoounds variable marine/continental air masses at the southwest european coast, *Atmospheric Environment*, 30(18), 3115-3127.

- 57) Querol X., Andres Alastuey, Jose A. Puigercus, Mantilla, C. R. Ruiz, A. Lopez-Soler, F. Plana and R. Juan (1998) Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: Chemical characterization, *Atmos. Environ.*, 32(4), 719-731.
- 58) Ralf Staebler, Desiree Toom-Sauntry and Leonard Barrie (1999) Physical and chemical characteristics of aerosols at spits bergen in the spring of 1996, *J. Geophys. Res.*, 104(D5), 5515-5529.
- 59) Seinfeld J. H (1986) Atmospheric chemistry and physics of air pollution, John Wiley & Sons, New York, U.S.A., 23-26.
- 60) Sirois A., W. Fricke (1992) Regionally representative daily air concentration of acid-related substances in Canada, *Atmospheric Environ.*, 26A(4), 593-607.
- 61) Stelson W. and John H. Seinfeld (1982) Relative humidity and Temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, *Atmospheric Environment*, 16 (5), 983-992.
- 62) Stelson W. and John H. Seinfeld (1982) Relative humidity and pH dependence of the vapor pressure of ammonium nitrate - nitric acid solutions at 25°C, *Atmospheric Environment*, 16(5), 993-1000.
- 63) Sutton M. A., D. S. Lee, G. J. Donnard and D. Fowler (1998) Introduction atmospheric ammonia: Emission, deposition and environmental impacts, *Atmospheric Environment*, 32(3), 269-271.
- 64) Young sin Chun, Kyung-On Boo, Jiyoung Kim, Soon-Ung Park, and Mee hye Lee (2001) Synopsis, transport, and physical characteristics of Asian dust in Korea, 106(D16), 18,461-18,469.
- 65) Zhuang L. and B. J. Huebert (1996) Lagrangian analysis of the total ammonia budget during Atlantic Stratocumulus Transition Experiment/Marine Aerosol and Gas Exchange, *J. Geophys. Res.*, 101(D2), 4341-4350.

<Abstract>

Composition and Pollution Characteristics of Airborne Fine Particles (PM_{2.5}) Collected at Kosan Site in JeJu during 1997 - 2001

Kim, Woo-Jung

Major in Chemistry Education

Graduate School of Education, Cheju National University

Jeju, Korea

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

The airborne fine particles have been collected with PM_{2.5} air sampler installed at the Kosan measurement station, which is located at the western site of Jeju Island, during the year of 1997 to 2001. The water-soluble components have been analyzed in order to investigate the compositions and pollution characteristics of PM_{2.5} fine particles. The correlation coefficients(r) for the sum of the cation and anion equivalent concentrations showed the value of 0.973, so the reliability of analytical data has been found in quite good satisfaction. The mean concentrations of each components during the period of this study were in the order of $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. The major components were SO_4^{2-} , NH_4^+ and NO_3^- , whose compositions were 58 %, 18 % and 10 % with the concentrations of $4.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively. From the results of seasonal comparison, most of components showed higher concentrations in spring season, and especially Ca^{2+} , NO_3^- and SO_4^{2-} concentrations were increased as high as 2.8, 1.9 and 1.2 times respectively than the

※ A thesis submitted to the Committee of the Graduate School of Education, Cheju National University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Education in August, 2002.

annual mean concentrations of each component. The correlations of all components showed that the NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ and Cl^- were attributed to mainly $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 and NaCl in $\text{PM}_{2.5}$ fine particles. In the comparison of concentrations depending on the particle size, the most parts of SO_4^{2-} and NH_4^+ were distributed in fine particles below $2.1 \mu\text{m}$ size, but the Ca^{2+} , Na^+ and Cl^- showed relatively higher concentrations in coarse particles above $2.1 \mu\text{m}$ size. From the investigation of the sea-salt enrichment factor and the soil enrichment factor, the NH_4^+ , SO_4^{2-} and NO_3^- components were thought to be introduced into the atmospheric particles through the other factors rather than the sea-salt and soil sources. While, Na^+ , Cl^- and Mg^{2+} were found to be introduced mainly from the sea-salt, and Ca^{2+} and K^+ were mainly from the soil sources. Based on the investigation of emission sources classified by the factor analysis, the $\text{PM}_{2.5}$ fine particles in Kosan area are considered to be largely influenced by anthropogenic sources, and next by sea salt sources and soil sources. From the variations of concentrations as a function of wind direction, the most part of components have shown higher concentrations notably in the northwest wind direction rather than southeast wind direction. It means that the air pollutants emitted from the continent could be introduced into the atmosphere of Jeju Island by long-range transport.