

碩士學位論文

2006년 한라산 1100 고지 대기
에어로졸의 입경별 조성 특성



濟州大學校 大學院

化 學 科

宋 政 旻

2008年 2月

2006년 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 입경별 조성 특성

指導教授 姜 昌 禧

宋 政 旻

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2008年 2月

宋政旻의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ ①

委 員 _____ ①

委 員 _____ ①

濟州大學校 大學院

2008年 2月

Composition Characteristics of Size-segregated
Atmospheric Aerosols at 1100 Site of Mt. Halla
in 2006

Song, Jung Min
(Supervised by professor Chang-Hee Kang)

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

2008. 2.

This thesis has been examined and approved.

.....
Date

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	v
ABSTRACT	vii
I. 서 론	1
II. 연구방법	3
1. 측정소 설비 및 측정기기	3
1) 측정소 설비	3
2) 측정기기	3
3) 분석기기	4
2. 시료의 채취 및 분석	5
1) 대기 에어로졸 시료 채취	5
2) 수용성 성분 분석	6
3) 금속 및 황 성분 분석	7
III. 결과 및 고찰	9
1. 대기 에어로졸의 특성	9
1) TSP 에어로졸 성분의 농도	9
2) PM _{2.5} 에어로졸 성분의 농도	16
2. 대기 에어로졸의 입경별 조성 특성	19
1) 수용성 성분의 입경별 농도 비교	19
2) 금속 및 황 성분의 입경별 농도 비교	21
3) 미세입자와 조대입자의 분포 특성	36
4) 토양 및 해염의 영향	38
5) 역궤적 분석에 의한 대기 이동궤적 조사	44

3. 황사와 비황사 시의 조성 특성	50
1) 황사와 비황사 농도 비교	50
2) 성분들 간의 상관성	60
4) 오염물질의 발생 기원	64
IV. 결 론	68
V. 참고문헌	70



List of Tables

Table 1. Method detection limit ($\mu\text{g/L}$) and RSD for IC analysis (n=5) ..	6
Table 2. Instrumental conditions and detection limit ($\mu\text{g/mL}$) for ICP-AES analysis.	8
Table 3. Mean concentrations ($\mu\text{g/m}^3$) of water-soluble components of TSP aerosols.	10
Table 4. Concentration (ng/m^3) of sulfur and metal elements in TSP aerosols.	13
Table 5. Concentration ($\mu\text{g/m}^3$) of water-soluble components in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols.	17
Table 6. Comparison of concentrations ($\mu\text{g/m}^3$) of water-soluble ionic components between $\text{PM}_{2.5}$ and TSP aerosols.	18
Table 7. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 1st sampling period.	24
Table 8. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 2nd sampling period.	25
Table 9. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 3rd sampling period.	26
Table 10. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 4th sampling period.	27
Table 11. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 5th sampling period.	28
Table 12. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 6th sampling period.	29
Table 13. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 7th sampling period.	30
Table 14. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 8th sampling period.	31

Table 15. Seasonal comparison of concentrations and their ratios of aerosol components in fine and coarse particles.	37
Table 16. Seasonal and size-segregated comparison of seawater enrichment factors for water-soluble aerosol components.	40
Table 17. Seasonal and size-segregated comparison of soil enrichment factors for metal elements in spring.	41
Table 18. Seasonal and size-segregated comparison of soil enrichment factors for metal elements in summer.	42
Table 19. Seasonal and size-segregated comparison of soil enrichment factors for metal elements in fall.	43
Table 20. Concentrations of water-soluble components during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.	53
Table 21. Concentrations of metal and sulfur elements during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.	54
Table 22. Cross correlation of aerosol components during Asian Dust periods.	62
Table 23. Cross correlation of aerosol components during Non-Asian Dust periods.	63
Table 24. Results of varimax factor analysis for aerosol components during Asian Dust periods.	66
Table 25. Results of varimax factor analysis for aerosol components during Non-Asian Dust periods.	67

List of Figures

Figure 1. Comparison of concentrations of water-soluble components in TSP aerosols.	11
Figure 2. Composition ratio of water-soluble components in TSP aerosols.	11
Figure 3. Comparison of concentrations of sulfur and metal elements in TSP aerosols.	14
Figure 4. Comparison of concentrations of sulfur and metal elements in TSP aerosols.	14
Figure 5. Composition ratio of sulfur and metal components in TSP aerosols.	15
Figure 6. Comparison of concentrations of water-soluble components in PM _{2.5} aerosols.	18
Figure 7. Composition ratio of water-soluble components in PM _{2.5} aerosols.	19
Figure 8. Size distributions of mass concentrations of atmospheric aerosols.	32
Figure 9. Size distributions of concentrations of water-soluble components in atmospheric aerosols.	33
Figure 10. Size distributions of concentrations of metal and sulfur elements in atmospheric aerosols.	34
Figure 11. Size distributions of concentrations of metal elements in atmospheric aerosols.	35
Figure 12. Backward trajectories during the 1st sampling period (March 10~12, 2006, Asian Dust storm; 3/11-12).	46
Figure 13. Backward trajectories during the 2nd sampling period (April 1~10, 2006, Asian Dust storm; 4/7-4/9).	46
Figure 14. Backward trajectories during the 3rd sampling period (April 10~17, 2006, Non-Asian Dust storm).	47

Figure 15. Backward trajectories during the 4th sampling period (April 18~23, 2006, Asian Dust storm; 4/18, 4/19, 4/23).	47
Figure 16. Backward trajectories during the 5th sampling period (April 23~26, 2006, Asian Dust storm; 4/23-4/25).	48
Figure 17. Backward trajectories during the 6th sampling period (April 30~May 2, 2006, Asian Dust storm; 4/30, 5/1).	48
Figure 18. Backward trajectories during the 7th sampling period (June 6~16, 2006, Non-Asian Dust storm).	49
Figure 19. Backward trajectories during the 8th sampling period (October 16~25, 2006, Non-Asian Dust storm).	49
Figure 20. Comparison of concentrations of water-soluble components between Asian Dust and Non-Asian Dust periods.	55
Figure 21. Comparison of concentrations of metal and sulfur elements between Asian Dust and Non-Asian Dust periods.	55
Figure 22. Comparison of concentrations of metal elements between Asian Dust and Non-Asian Dust periods.	56
Figure 23. Size distributions of concentrations of water-soluble components in atmospheric aerosols during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.	57
Figure 24. Size distributions of concentrations of metal and sulfur elements in atmospheric aerosols during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.	58
Figure 25. Size distributions of concentrations of metal elements in atmospheric aerosols during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.	59

ABSTRACT

Total suspended particles (TSP), fine particles with aerodynamic diameter less than 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) and size-segregated aerosols were collected at the 1100 Site of Mt. Halla, Jeju island in 2006, and analyzed in order to understand the chemical characteristics of atmospheric aerosols. The concentrations of water-soluble components of TSP aerosols were in the order of $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+}$, and those of metal and sulfur elements were in the order of $\text{S} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{K} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Ti} > \text{Ba} > \text{V} > \text{Cu} > \text{Sr} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Mo}$. The order of concentrations of ionic species in $\text{PM}_{2.5}$ were similar with them in TSP. Nss-SO_4^{2-} and NH_4^+ were mostly in the fine mode ($< 2.1 \mu\text{m}$), but NO_3^- and nss-Ca^{2+} were distributed in the coarse mode, with the range of $2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ and $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ each other. Generally, Na, Al, Fe, and Ca originated mainly from soil and marine sources were also in the coarse mode. Meanwhile, S, Zn, and Pb influenced by anthropogenic pollution sources were existed mostly in the fine particles. According to soil and seawater enrichment factors, Cl^- and Mg^{2+} were mostly originated from sea salt particles, and Al, Ca and Fe were from soil particles. However the other components in aerosols were originated from another sources. The results showed that, of the ionic species, the concentrations of Na^+ , K^+ , nss-Ca^{2+} , NO_3^- , and Cl^- were 4.4, 3.1, 3.1, 2.0, 6.2 times higher during Asian Dust periods than those during Non-Asian Dust periods. During Asian dust periods, concentrations of S, Al, Ca, Fe, and K also increased 1.5, 3.3, 4.2, 3.5, 3.0 times, respectively. From the factor analysis, the atmospheric aerosols at 1100 Site were largely influenced by soil sources (37.8%), anthropogenic sources (18.5%), and marine sources (14.1%) during Asian Dust periods.

Meanwhile, the aerosol compositions were largely influenced by soil sources, and followed by marine and anthropogenic sources during Non-Asian Dust periods.



I. 서 론

대기 중의 부유 입자는 일반적으로 0.001~500 μm 정도의 크기로 입경에 따라 물리, 화학적 특성이 다르고, 대기질 및 인체 건강에 대한 영향도 다르다(신혼중 등, 1996; 김성천 등, 2000). 입자상 물질은 크기에 따라 크게 2.5 μm 이상의 조대입자(coarse particle)와 2.5 μm 미만의 미세입자(fine particle)로 분류된다.

조대입자는 비산된 토양입자, 해염 등과 같이 기계적 분쇄과정을 거쳐 생성되며 대부분 자연적 발생원에 의해 생성된다. 이 범위에 속하는 입자는 주로 화석연료의 미연소 또는 불연소 성분, 광공업 시설에서 배출되는 금속 성분, 지각기원 성분과 해수 성분 등으로, C, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, NiO, V₂O₃, CaCO₃, Na₂SO₄, NaCl, MgCl₂, MgSO₄ 등의 화학 성분을 포함한다. 조대입자는 일반적으로 대기 중에서의 체류시간이 짧고, 호흡시 비강에서 걸러지기 때문에 인체에 대한 피해는 상대적으로 적은 편이다.

반면에 2.5 μm 이하의 미세입자는 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 의해 생성된 물질과 기체상 물질이 입자상으로 전환되어 2차 오염물질로 구성되어 있다. 이러한 미세입자들의 화학 성분은 주로 H⁺, SO₄²⁻, NH₄⁺, OC, EC 등으로, 이 중에서도 OC와 SO₄²⁻의 농도가 높은 것으로 보고되고 있다. 입자상 물질은 자체적으로 또는 기체상 물질인 SO₂, NO₂, O₃, CO, VOC (volatile organic compounds)와의 반응에 의해 인체의 폐포상피세포와 자율신경계 등에 자극을 주어 폐기능을 저하시킨다. 특히 입경이 작은 미세입자는 폐포 모세혈관으로 유입되어 간, 골수, 심장 등으로 이동할 수 있기 때문에 기관장애를 일으키는 원인이 되기도 한다 (Lighty et al., 2000). 또한 시정장애 현상 역시 입경분포와 조성에 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다. 특히 0.1~2.0 μm 의 미세입자에 포함된 황산암모늄염, 질산암모늄염 등은 빛의 산란, 흡수를 일으켜 시정장애에 영향을 미치고, 빛의 산란, 흡수, 방출을 통해 지구복사 수지에 영향을 주기도 한다. 더욱이 미세입자는 대기 중에 장기간 체류하기 때문에 발생원으로부터 수백~수천 km까지 장거리 이동(long-range transport)이 가능하다. 따라서 국지적인 오염이 주변지역으로 넓게 광역화되는 경향을 보인다

(신훈중 등, 1996; 송정화, 2005).

주로 봄철에 발생하는 황사는 비산된 토양입자가 다량으로 대기 에어로졸에 유입된 형태이다. 황사는 중국과 몽고 등 아시아 대륙의 황토고원과 사막지대에서 발원하여 대기 상층부의 편서풍을 타고 장거리 수송되는 현상으로 대부분 한국과 일본을 지나 북태평양에 침적되고 있다(Kim et al., 1998; Kurosaki and Mikami, 2003, 2004; Lee et al., 2006). 그러나 1998년 4월 15일에 발생한 황사를 비롯해서 최근에 발생한 황사 일부는 태평양 상공을 통과하여 북미 내륙까지 진출하고 있다 (Jaffe et al., 1999; Husar et al., 2001; Lee et al., 2006). 이러한 황사는 주로 중국의 타클리마칸, 고비, 알라산 사막, 황하강 유역의 황토고원 등에서 발원되며, 직경 0.002~0.05 mm 정도이다(Chung and Park, 1995; Chun, 1997). 또 황사는 대기 중에서 응결핵과 빙정핵으로 작용하여 구름물이에 영향을 주고, 태양 복사선을 흡수, 산란시켜 일사량을 감소시키거나 직접적으로 식물의 기도를 막아 광합성을 방해한다(Arao and Ishizaka, 1986). 그리고 기관지염, 천식, 안질, 알레르기 등의 질환을 유발하며, 다양한 오염물질이나 중금속 등을 흡착할 수 있고, 아황산가스를 산화시키는 촉매 역할을 할 수도 있다(전영신 등, 1999).

제주도는 한반도와 100 km 이상, 중국과는 500 km 이상, 일본과는 250 km 이상 떨어져 있고 자체적인 오염원이 거의 없는 청정지역이다. 그리고 오염물질이 동아시아 내륙에서 대기를 통해 대양으로 이동하는 중간 지점이기 때문에 장거리 이동 오염물질들의 화학적 특성을 파악하기에 좋은 위치에 있다. 특히 본 연구를 수행한 한라산 1100 고지는 해발 1100 m에 위치하고 있어서, 대기 경계층(PBL) 상층부를 통해 이동되는 대기오염물질의 거동을 비교적 수월하게 관찰할 수 있는 지역이다(Park et al., 2004; 김원형 등, 2003).

본 연구에서는 이러한 한라산 1100 고지에서 대기에어로졸 시료를 입경별로 채취하여, 그 조성과 구성 성분의 화학적 특성을 조사하였다. 또한 황사와 비황사 입자를 입경별로 채취, 분석하여 입경별 조성을 비교하였고, 대기오염원과 그 이동경로에 따른 조성 특성을 상호 비교하였다. 이러한 연구는 장거리 이동에 의해 외부로부터 한반도로 유입되는 황사와 여러 오염물질의 영향을 평가하는데 그 목적이 있다.

II. 연구방법

1. 측정소 설비 및 측정기기

1) 측정소 설비

한라산 1100 고지(북위 33°21', 동경 126°27')는 국내 청정 지역으로 한라산 중턱의 해발고도 1100 m 지점에 위치하고 있다. 따라서 대기오염 배경농도와 대기 경계층 상층부를 통해 장거리 이동하는 대기오염물질의 영향을 파악하기에 적합한 지역이다. 1100 고지 측정소는 제주도 한라산 제 2횡단도로변에서 서쪽으로 약 500 m 떨어져 있고, 실내 면적이 3평 정도인 소형 트레일러와 5kW 전원, AVR, 에어컨, 제습기 등의 설비를 갖추고 있다.

2) 측정기기

(1) High Volume Tape Sampler

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

(2) Cascade Impactor

Cascade Impactor는 8-stage non-viable type (Thermo Andersen, model 20-800)을 사용하였다. 샘플러는 대기입자상 물질을 입경별로 8단계(>9.0, 5.8, 4.7, 3.3, 2.1, 1.1, 0.65, 0.43 < μm)로 분별하여 채취할 수 있고, 시료채취 시 유량

은 28.3 L/min이다. 이 샘플러는 현장 트레일러 옥상에 설치하여 시료를 채취하였다.

(3) PM_{2.5} Air Sampler

PM_{2.5} air sampler는 PM_{2.5} sequential sampler와 URG sampler 두 기종을 트레일러 옥상에 설치하고, 병행하여 사용하였다. PM_{2.5} sequential sampler는 RAAS 2.5 inlet이 연결된 Thermo Anderson, model RAAS 2.5-300를 사용하였다. 그리고 PM_{2.5} sampler는 URG 사이클론(URG-2000-30EH)에 임계 오리피스(critical orifice, BGI, DO10)와 진공펌프(MEDO, VP0625, 40 LPM)를 연결하여 사용하였다. 이 때 두 sampler의 유속은 약 16.7 L/min이 되도록 조절하였다.

3) 분석기기

(1) 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.

(2) Microwave Digestion System

에어로졸의 금속성분은 에어로졸 필터를 혼합산 용액에 침적시켜 마이크로파 분해 장치로 용출하였다. 마이크로파 분해 장치는 미국 CEM사의 model MAR-5를 사용하였다.

(3) Ion Chromatograph

에어로졸의 주요 이온 성분들은 Metrohm사의 Modula Ion Chromatograph를 사용하여 분석하였다. 이때 분리용 컬럼은 음이온 분석에 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관을, 양이온 분석에는 Metrohm Metrosep Cation 1-2-6 분리관을 사용하였고, 검출기는 conductivity detector를 사용하였다.

2. 시료의 채취 및 분석

1) 대기 에어로졸 시료 채취

(1) TSP 에어로졸 시료 채취

에어로졸 시료는 high volume tape sampler를 사용하여 24시간 단위로 2006년 3월부터 2006년 11월까지 채취하였다. 시료 채취용 필터는 테프론 재질(PTFE, polytetrafluoroethylene)의 roll tape형(100 mm × 10 m)으로 한 개의 롤테이프가 완전히 감길 때마다 sampler로부터 필터를 분리하여 대기 에어로졸을 분석하였다. PTFE 필터는 시료가 채취된 부분을 원형으로 잘라낸 뒤, 이를 2등분하여 한 개는 수용성 성분, 나머지 한 개는 금속 성분 분석에 이용하였다. 또한 시료 채취 시 공기의 유속은 대략 170 L/min이 되도록 조절하였으며, 총 공기 유량은 기록계의 유속 및 시간을 대조하여 확인하였다.

(2) PM_{2.5} 에어로졸 시료 채취

PM_{2.5} 에어로졸 시료는 2006년 3월부터 11월까지 PTFE 필터를 사용하여 24시간 단위로 대부분 3일 간격으로 총 80개의 시료를 채취하였다. 테프론 필터는 특별한 전처리 없이 실리카겔 데시케이터에서 항량이 되도록 건조한 후 채취 전후의 무게를 측정하여 무게를 측정하고 난 후 수용성 이온성분을 분석하였다. 시료를 채취한 모든 필터는 채취 직후 밀봉하여 분석 전까지 -20℃ 냉동실에 보관하였다.

(3) 입경별 에어로졸 시료 채취

입경별 에어로졸 시료 채취는 8-Stage Cascade Impactor와 Membrane filter (Mixed ester of cellulose membrane, 80 mm / 1 μm)를 사용하여 2006년 봄철에 6회, 여름철 1회, 가을철 1회 채취하였다. 채취한 membrane filter는 2등분하여 한 개는 수용성 성분, 나머지 한 개는 금속 성분 분석에 이용하였다.

2) 수용성 성분 분석

(1) 시료의 전처리

수용성 성분 분석용 필터는 에탄올 0.2 mL로 침적시킨 후 초순수 50 mL를 가하여 초음파 세척기에서 30분간 용출하였다. 그리고 재차 진탕기(shaker)에서 1시간 동안 진탕하여 수용성 성분을 용출하였다. 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) 수용성 성분 분석

대기에어로졸의 시료의 수용성 성분은 ion chromatography (IC)법으로 동시에 분석하였다. IC는 2개의 Metrohm Modula IC와 autosampler를 동시에 연결시킨 시스템으로 시료를 1회 주입하여 양이온과 음이온을 동시에 분석할 수 있도록 구성되어 있다. NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 양이온은 Metrohm Modula IC (907 IC pump, 732 IC detector)를 사용하여 Metrohm Metrosep C 2 150 컬럼, 1.0 mL/min 유속, 100 μL 주입량, 2.0 mM Nitric acid 용리액의 조건으로 분석하였다. 또 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 음이온은 Metrohm Modula IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 컬럼, 0.7 mL/min 유속, 20 μL 주입량, 1.8 mM NaHCO_3 / 1.7 mM Na_2CO_3 용리액, 0.2% H_2SO_4 써프्रेस 용액의 조건으로 분석하였다. 이 때 수용성 이온성분을 분석하기 위한 IC의 검출한계와 상대표준편차(RSD%)는 Table 1과 같다.

Table 1. Method detection limit ($\mu\text{g/L}$) and RSD for IC analysis (n=5).

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

3) 금속 및 황 성분 분석

(1) 시료의 전처리

대기에어로졸 시료가 채취된 필터는 지퍼백에 밀봉하여 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 냉동고에 보관하였고, 대략 3개월 간격으로 분석하였다. 에어로졸의 금속 및 황 성분은 EPA

Method IO-3 (Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air)의 방법에 따라 마이크로파 분해 장치를 사용하여 용출하였다. 시료가 채취된 필터를 테프론 (PFA, poly fluoroalkoxy) 용기에 넣고 5.55% HNO₃/16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가한 후 마이크로파를 조사(1200 W)하였다. 이 때 온도는 10분 동안 180 °C로 상승하고, 이 온도에서 10분간 유지시킨 후, 서서히 상온으로 냉각하였다. 마이크로파 분해를 거친 용액에 3% HNO₃/8% HCl 혼합산 5 mL를 넣고 0.45 µm 필터로 불용성 입자를 거른 후 초순수를 사용하여 용량플라스크에서 25 mL가 되도록 희석하였다.

(2) 금속 및 황 성분 분석

전처리를 거친 에어로졸의 금속 성분들은 ICP-AES법으로 Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Zn, Pb, Mn, Ti, Ba, Cu, Sr, V, Ni, Cr, Mo, Cd, Co 등의 금속 성분과 황 성분을 분석하였다. ICP 분석 시 표준용액은 AccuStandard사의 ICP용 1000 µg/mL 용액을 초순수와 혼합 용액으로 희석하여 조제하였다. 이 때 희석용매는 매트릭스 효과를 최소화시키기 위하여 시료의 전처리 과정과 동일한 비율로 HNO₃과 HCl을 혼합한 용액을 사용하였다. 검량선 작성 시 사용한 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.01~5.0 µg/mL, 저 농도 성분들은 0.01~1.0 µg/mL 범위로 조제하였다. 이 때 19종의 금속 성분과 황을 분석하기 위한 ICP-AES의 조건 및 검출한계는 Table 2와 같다.

Table 2. Instrumental conditions and detection limit ($\mu\text{g/mL}$) for ICP-AES analysis.

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

II. 결과 및 고찰

1. 대기 에어로졸의 특성

1) TSP 에어로졸 성분의 농도

(1) 수용성 성분의 농도

에어로졸 입자는 입경에 따라 다르지만 약 50% 정도가 수용성 성분으로 구성되어 있다. 주로 양이온은 암모니아, 알칼리금속, 알칼리토금속 등이 주성분이고, 음이온은 황산, 질산, 할로겐 이온 등이다 (Warneck, 1991). 본 연구에서는 제주도 1100 고지 지역에서 2006년 3월부터 11월에 걸쳐 103개의 TSP 에어로졸을 시료에 채취하여 수용성 성분을 분석하였고, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 표에서 $nss-SO_4^{2-}$ 는 비해염(non-sea salt) SO_4^{2-} 의 농도로, SO_4^{2-} 의 총 농도에서 해염에 기인한 SO_4^{2-} 농도를 뺀, ' $[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - [Na^+] \times 0.251$ '의 식에 의해 계산하였다. $nss-Ca^{2+}$ 역시 비해염 Ca^{2+} 의 농도로, ' $[nss-Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - [Na^+] \times 0.04$ '의 식에 의해 계산하였다(Ho *et al.*, 2003; Nishikawa *et al.*, 1991).

Table 3의 결과에서 보는 바와 같이 수용성 성분들의 평균농도는 $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Cl^- > Mg^{2+}$ 순이며 $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도($6.8 \pm 6.7 \mu g/m^3$)가 가장 높았다(Figure 1). SO_4^{2-} 성분은 대부분 화석연료의 연소에 의해 발생한 SO_2 가 대기 중에서 화학반응을 통해 SO_4^{2-} 형태로 산화되며, 일사량 및 유기 산화물, 탄소, 암모니아 등의 타 오염물질의 농도에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있다(강병욱, 1998). 또 대기 중으로 방출된 황 화합물은 황 산염으로 변환되어 산성우와 건성침적 등의 형태로 주변지역의 생태계와 자연환경, 인체 건강에 해로운 영향을 미치고, 대기 에어로졸 생성에 중요한 역할을 한다. 또한 황산염 입자는 입자상 에어로졸 상태로 존재하여 직접적으로 빛을 산란 혹은 흡수시키고, 간접적으로는 구름의 응결핵으로 작용하여 지구복사에 영향을 미친다(Koch, 2001; Charlson *et al.*, 1991; Prospero, 1999). NO_3^- 역시 1차 오염물질인 NO_x 가 산화과정을 거쳐 생성되는 2차 오염물질로 SO_4^{2-} 과 마찬가지로 대부분 인위적 요인에 의해 발생된다. NO_3^- 의 발생은 대부분 화석 연료의 사용과 관련이 크고, 난방, 자동차, 산업 활동 등의 영향으로 발생하는 대표적인 인위적 오염물질이다(박경윤 등, 1994).

본 연구기간에 한라산 1100 고지에서 측정된 TSP 에어로졸의 수용성 성분들은 인위적 기원의 성분(NH_4^+ , NO_3^- , nss- SO_4^{2-})들이 84.6%로 가장 높은 함량을 나타내었다. 그리고 다음으로는 해양 기원의 성분(Na^+ , Mg^{2+} , Cl^-)들이 7.9%, 토양 기원 성분(nss- Ca^{2+})이 4.0%의 함량을 보였다(Figure 2). 이러한 결과로 보아 1100 고지 에어로졸은 인위적 기원의 영향을 가장 많이 받고 있으며, 그 다음으로 해양과 토양의 영향을 받고 있는 것으로 추정된다.

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

Components	Mean	S.D.	Median	Max	Min
NH_4^+	2.16	2.20	1.52	13.95	0.03
Na^+	0.54	0.49	0.40	2.04	0.01
K^+	0.26	0.29	0.18	1.45	0.00
Mg^{2+}	0.20	0.29	0.09	1.56	0.00
nss- Ca^{2+}	0.48	0.94	0.11	6.42	0.00
NO_3^-	1.20	1.75	0.45	9.06	0.03
Cl^-	0.20	0.30	0.09	1.89	0.00
nss- SO_4^{2-}	6.77	6.66	4.85	44.88	0.08

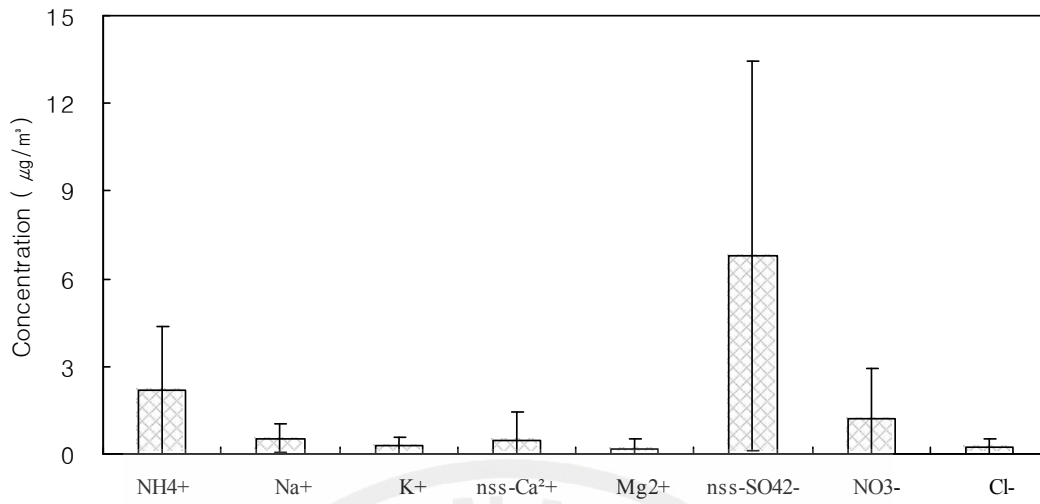


Figure 1. Comparison of concentrations of water-soluble components in TSP aerosols.

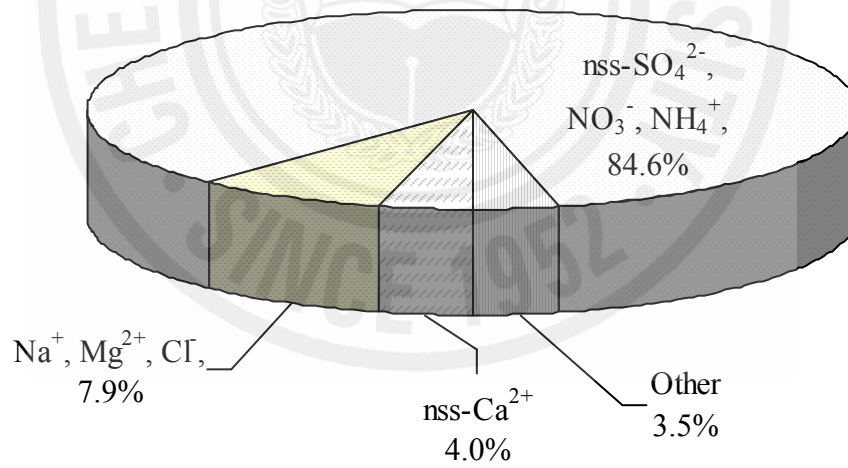


Figure 2. Composition ratio of water-soluble components in TSP aerosols.

(2) 금속 및 황 성분의 농도

금속 성분들의 발생기원을 보면, 일반적으로 Al, Ca, Fe, Zn, Mn, Mg 등은 주로 토양의 비산에 의해 대기 에어로졸에 유입된다. 또 식물의 개화 시에 화분의 비산에 의해 유입되기도 한다. 그리고 Ni, V 등은 연료의 연소 과정, Pb는 자동차의 배출가스, Cu, Cd, Zn, Cr 등은 소각 과정, Na, K, Mg 등은 해염에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다 (Huang *et al.*, 1994; Oraviisjarvi *et al.*, 2003; Fang *et al.*, 2005). 반면에 Cu는 식물 및 동물의 필수원소로서 생물체내의 미량 성분으로 자연계에 널리 분포되고 있고, 토양, 천연수, 해수, 생물기원인 석탄, 석유 등에도 농축되어 있다. 또한 Cd은 특히 첨아연광(ZnS) 및 맥아연광(ZnCO₃)에 함유되어 있으며 이를 다량 섭취할 경우 신장장애와 골 연화 현상을 일으킬 수 있고, 심할 경우 폐부종이나 영구적인 폐의 손상을 입을 수도 있다(안승구 등, 2001). 그리고 Cr은 지각 중에 0.01% 정도 함유되어 있고, 자연계에는 주로 크롬 철광(FeOCr₂O₃)으로 존재한다. 크롬은 생체에서 필수 원소로서 글루코오스나 지방질의 대사, 단백질합성에 관여하고 있으며, 단백질 분해 효소의 성분이기도 하다. Cr이 부족하면 당뇨병이 되거나 콜레스테롤 등 지방질계 물질의 혈중 농도가 높아져 혈관에 침착하여 동맥경화를 일으켜 심장병 등의 원인이 되기도 한다. 그러나 크롬을 다량으로 흡수할 경우 중독현상으로 폐, 기도부착에 의한 폐양이나 폐암, 비충격천공 등을 일으키는 것으로 알려져 있다(신찬성, 2003).

한라산 1100 고지에서 채취한 총 103개의 TSP 에어로졸 시료에서 19종의 금속과 황 성분을 분석하였고, 그 결과를 Table 4에 수록하였다. 이들 각 성분들의 평균농도는 S > Al > Fe > Ca > Mg > Na > K > Zn > Pb > Mn > Ti > Ba > V > Cu > Sr > Cr > Ni > Co > Cd > Mo의 순이었다. 그리고 주로 인위적 발생기원을 나타내는 S의 농도가 가장 높고, 다음으로 Al, Fe, Ca 등의 토양 성분, 그리고 Mg, Na 등의 해염 성분들이 대체적으로 높은 농도를 보였다. 또한 이들의 조성은 토양기원(Al, Fe, Ca) 성분 35.4%, 해염 기원(Na, Mg) 성분 14.9%, 인위적 기원(S, Pb, Zn) 성분 42.3%이었다. 이러한 결과로 보아 한라산 1100 고지 에어로졸은 주로 인위적 기원 성분, 토양 성분, 해염 성분들로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.

Table 4. Concentration (ng/m^3) of sulfur and metal elements in TSP aerosols.

Elements	Mean	S.D.	Median	Max	Min
Al	621.6	1262.2	171.3	7973.8	2.0
Fe	459.8	833.2	139.9	5207.0	6.5
Ca	337.9	509.7	124.4	2943.1	2.4
Mg	302.5	488.9	99.7	2582.2	2.7
Na	294.4	412.7	161.4	2121.5	0.3
K	223.6	261.6	132.1	1503.1	1.2
S	1610.6	1620.4	1198.8	7800.6	14.9
Ti	20.9	38.3	6.6	213.6	0.2
Mn	21.8	38.4	5.9	232.8	0.2
Ba	7.5	13.3	2.0	69.6	0.0
Sr	4.0	6.9	1.1	37.4	0.0
Zn	53.7	55.9	35.7	255.1	0.4
V	7.0	18.2	1.6	125.5	0.1
Cr	2.1	4.5	0.6	37.9	0.0
Pb	30.4	62.5	13.6	550.5	1.4
Cu	4.8	11.7	0.6	113.4	0.2
Ni	2.7	2.9	1.9	19.0	0.0
Co	1.5	3.3	0.4	21.9	0.1
Mo	0.6	0.5	0.4	2.3	0.0
Cd	0.8	0.9	0.6	6.0	0.0

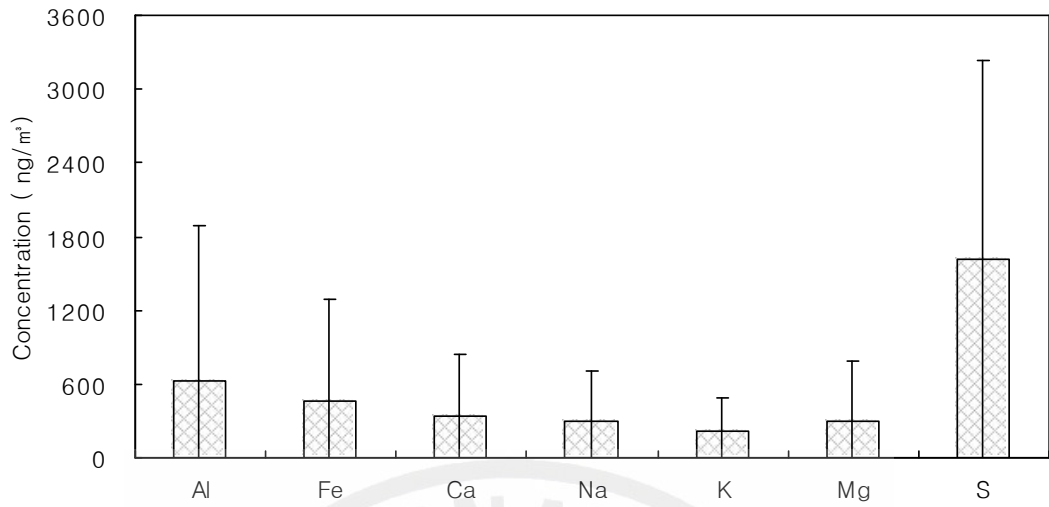


Figure 3. Comparison of concentrations of sulfur and metal elements in TSP aerosols.

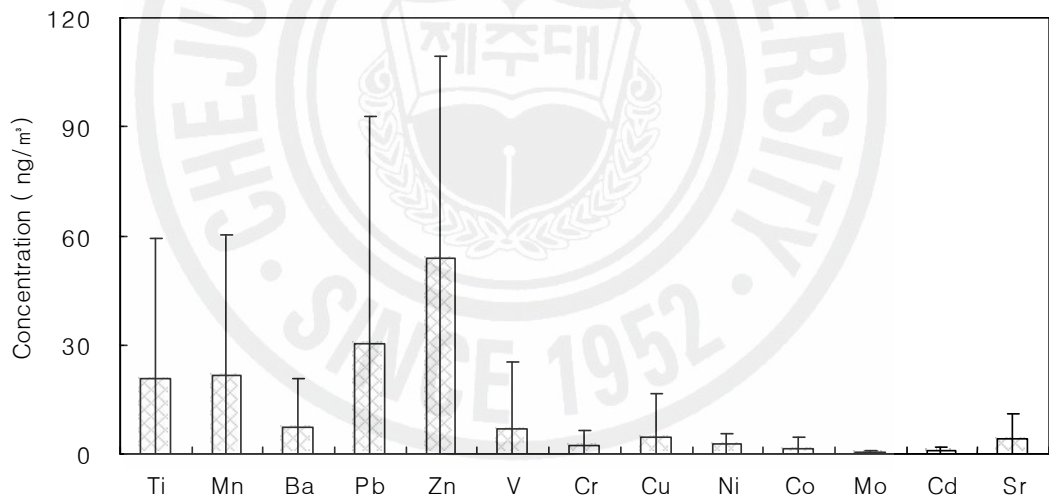


Figure 4. Comparison of concentrations of sulfur and metal elements in TSP aerosols.

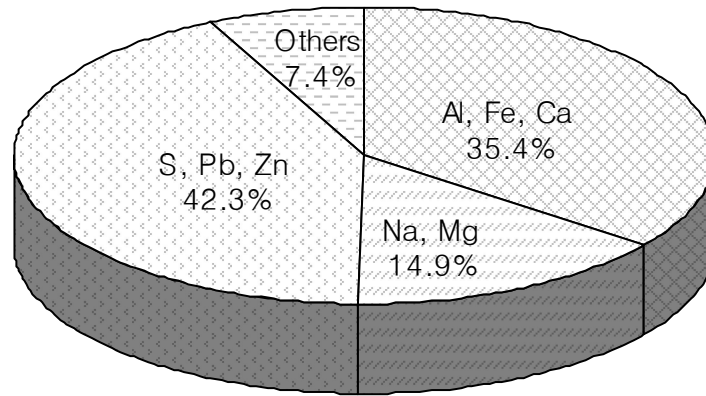
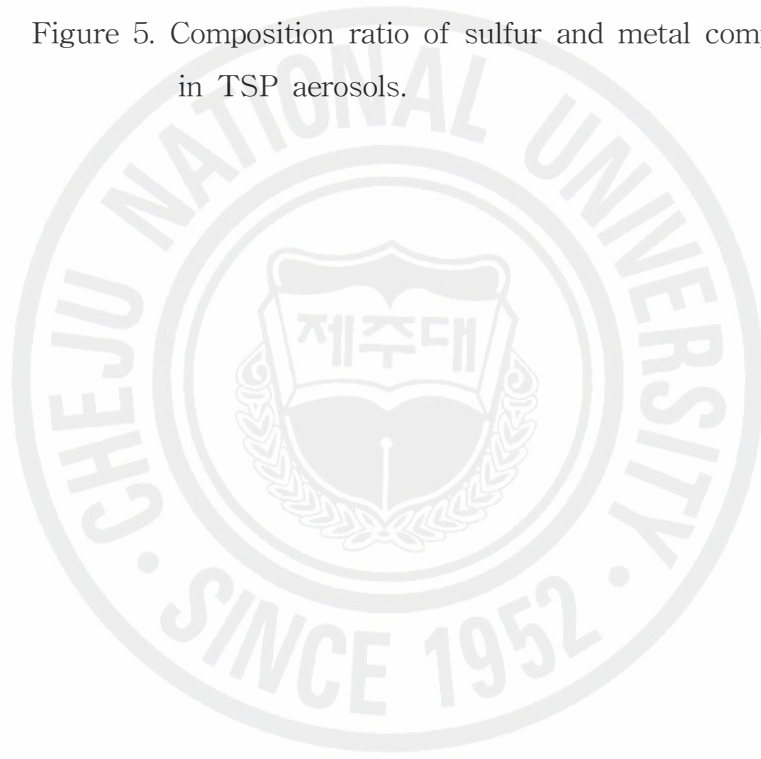


Figure 5. Composition ratio of sulfur and metal components in TSP aerosols.



2) PM_{2.5} 에어로졸 성분의 농도

입자크기가 2.5 μm 이하의 미세입자는 주로 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 의해 발생된 오염물질과 기체상 오염물질이 입자상으로 전환된 2차 오염물질로 구성되어 있다. 이러한 미세먼지는 황산염, 강산, 암모늄, 질산염, 유기화합물, 중금속 등을 포함하고 호흡시 폐 내부까지 깊숙이 흡수되기 때문에 인간의 건강에 피해가 큰 것으로 알려져 있다. 연구결과에 의하면 대기에어로졸은 폐렴, 폐 기능 손실, 천식 등 호흡기 질환뿐만 아니라 심장혈관, 암발생과도 크게 관련이 있는 것으로 보고되고 있다. 이처럼 미세입자는 인체에 대한 위해도가 조대입자에 비해 매우 높을 뿐 아니라 먼 거리까지 이동하여 넓은 지역으로 확산되는 경향을 보인다. 또 시정장애에도 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 대기 중에서 시정장애에 주로 영향을 미치는 입자는 0.1~1.0 μm 인 미세입자로 입자에 함유된 황산염, 질산염 및 탄소성분이 시정장애에 크게 기여하는 것으로 보고되고 있다(윤순창과 이강웅, 1998; 백남준 등, 1996; Conner et al., 1991).

본 연구에서는 한라산 1100 고지에서 2006년 3월부터 2006년 11월까지 총 80개의 PM_{2.5} 에어로졸 시료를 채취하여 주요 수용성 성분을 분석하였고, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. PM_{2.5} 에어로졸의 이온 성분은 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^-$ 의 순으로 높은 농도를 나타내었다. 이 중 미세입자의 주요 성분이며 인위적 기원을 나타내는 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 성분의 농도는 각각 3.95, 2.26, 0.50 $\mu\text{m}^3/\text{m}^3$ 로 가장 높은 값을 보였다. 반면에 해염 영향을 나타내는 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 의 농도는 각각 0.17, 0.10, 0.07 $\mu\text{m}^3/\text{m}^3$ 로 상대적으로 낮은 값을 보였고, 토양 기원인 K^+ , nss-Ca^{2+} 역시 각각 0.17, 0.15 $\mu\text{m}^3/\text{m}^3$ 로 TSP 에어로졸에 비해 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다.

수용성 성분들의 조성은 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 이 90.5%, Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 가 4.6%, K^+ , nss-Ca^{2+} 이 2.0%를 나타내었다. 그리고 이러한 결과로부터 PM_{2.5} 에어로졸의 조성은 주로 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 성분들로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 이를 TSP 에어로졸의 조성과의 비교해 보면, TSP는 인위적 기원(nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^-), 해염기원(Na^+ , Mg^{2+} , Cl^-), 토양기원(K^+ , nss-Ca^{2+}) 성분의 농도가 각각 87.7, 8.1, 4.1%로, 대체적으로 TSP는 해염과 토양 성분,

PM_{2.5}는 인위적 기원 성분들이 상대적으로 높은 농도를 나타내고 있다.

또한 TSP와 PM_{2.5} 에어로졸에서 수용성 성분의 절대농도를 비교해 보면 (Table 6), PM_{2.5}에서의 농도가 TSP에 비해, NH₄⁺은 1.02, nss-SO₄²⁻은 0.56, K⁺은 0.59, Mg²⁺은 0.50으로, 이들 세 성분이 비교적 PM_{2.5} 미세입자에 많이 포함되어 있는 것으로 조사되었다. 반면에 NO₃⁻은 0.36, Cl⁻는 0.28, nss-Ca²⁺은 0.26, Na⁺은 0.28로, 이들 성분들은 상대적으로 PM_{2.5} 이상의 조대입자에 많이 분포되어 있는 것으로 나타났다.

Table 5. Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components in PM_{2.5} aerosols.

Components	Mean	S.D.	Median	Max	Min
NH ₄ ⁺	2.26	2.99	1.27	18.83	0.02
Na ⁺	0.17	0.34	0.10	2.92	0.00
K ⁺	0.17	0.21	0.07	1.03	0.01
Mg ²⁺	0.11	0.12	0.06	0.59	0.00
nss-Ca ²⁺	0.15	0.19	0.07	0.89	0.00
NO ₃ ⁻	0.50	0.62	0.23	2.49	0.00
Cl ⁻	0.07	0.08	0.05	0.58	0.00
nss-SO ₄ ²⁻	3.95	4.19	2.62	21.68	0.00

Table 6. Comparison of concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble ionic components between $\text{PM}_{2.5}$ and TSP aerosols.

Components	$\text{PM}_{2.5}$		P	TSP		$\text{PM}_{2.5}/\text{TSP}$
	Mean	S.D.	Mean	S.D.		
NH_4^+	2.26	2.99	2.16	2.20	1.02	
Na^+	0.17	0.34	0.54	0.49	0.28	
K^+	0.17	0.21	0.26	0.29	0.59	
Mg^{2+}	0.11	0.12	0.20	0.29	0.50	
nss- Ca^{2+}	0.15	0.19	0.48	0.94	0.26	
NO_3^-	0.50	0.62	1.20	1.75	0.36	
Cl^-	0.07	0.08	0.21	0.30	0.28	
nss- SO_4^{2-}	3.95	4.19	6.77	6.66	0.56	

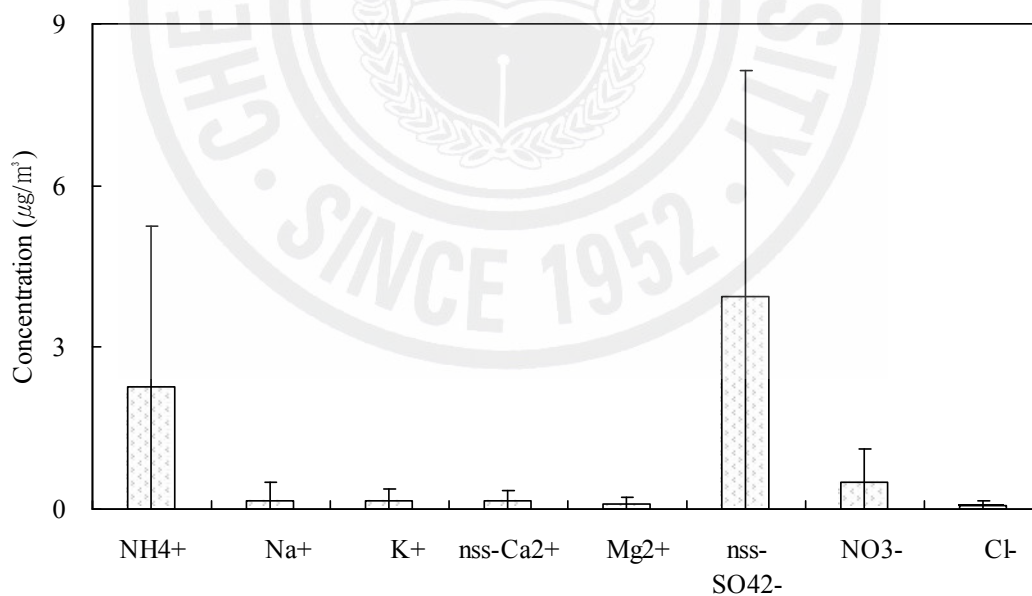


Figure 6. Comparison of concentrations of water-soluble components in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols.

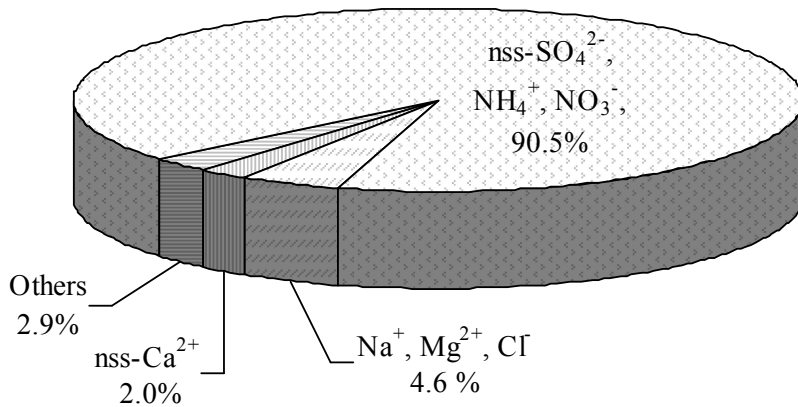


Figure 7. Composition ratio of water-soluble components in PM_{2.5} aerosols.

2. 대기 에어로졸의 입경별 조성 특성

1) 수용성 성분의 입경별 농도 비교

입자크기가 10 μm 이하인 대기 에어로졸은 장거리 이동이 가능하며, 표면적이 크기 때문에 각종 유해성분을 다량 함유하고 있어서 환경보건학적 중요성이 매우 크다(박찬구 등, 2001; Monn et al., 1997). 특히 5 μm 이상의 입자들은 대부분 호흡 시 코 점막에 의해 제거되지만, 2.5 μm 미만의 미세입자들은 호흡 시 쉽게 폐속으로 침투된다(Berico et al., 1997). 이처럼 에어로졸 입자는 크기에 따라 입자의 특성이 다르게 나타나고, 또 인체건강에 대한 위해도도 달라지기 때문에 입자크기별로 분리하여, 그 성분과 농도의 특성을 조사할 필요가 있다.

본 연구에서는 에어로졸의 입경별 특성을 조사하기 위하여, 한라산 1100 고지에서 Cascade Impactor를 사용하여 총 8회에 걸쳐 시료를 채취하였다. Cascade Impactor는 입자크기에 따라 inlet (9.0 μm 이상), 1단(5.8~9.0 μm), 2단(4.7~5.8 μm), 3단(3.3~4.7 μm), 4단(2.1~3.3 μm), 5단(1.1~2.1 μm), 6단(0.65~1.1 μm), 7단(0.43~0.65 μm)의 총 8단계로 분리, 채취할 수 있도록 구성되어 있다. 시료 채취 기간은 1차(2006년 3월 10~12일), 2차(4월 1~10일), 3차(4월 10~17일), 4차

(4월 18~23일), 5차(4월 23~26일), 6차(4월 30일~5월 2일), 7차(6월 6~16일), 8차(10월 16~25일)이다. 그리고 에어로졸 성분의 입경별 농도를 Table 7~14에 나타내었다. 또한 8회의 측정 결과에서 각 성분들의 평균농도를 계산하여, 이들 성분들의 입경별 농도 분포를 Fig. 8~11에 비교하였다. 이 때 입경별 성분의 분포는 농도를 각 단의 입자분급폭 ($\log D_p = \log D_1 - \log D_2$)으로 나눈 'dC/d log Dp'를 산출하여 나타내었다(Lyons et al., 1993).

측정기간 동안 에어로졸의 입경별 질량농도는 $0.5 \sim 36.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 나타내었고, 전체 평균질량농도는 $91.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 보였다. 측정별 입경분포를 살펴보면, 1차 시료에서는 조대와 미세입자영역에 비슷한 농도분포를 보였고, 2~7차에서는 대부분 조대입자영역에 높은 농도분포를 보인 반면에 8차 시료에서는 미세영역에 높은 농도분포를 나타냈다.

우선 분석된 수용성 성분들의 입경별 분포를 살펴보면, nss-SO_4^{2-} 은 모든 시료에서 $2.1 \mu\text{m}$ 이하의 미세입자 영역에 주로 분포하는 것으로 조사되었다. 일반적으로 SO_4^{2-} 은 가스상 SO_2 가 상변환으로 인해 생성되기 때문에 대부분 직경 $1 \mu\text{m}$ 이하인 미세입자에 존재하고, 특히 도시나 내륙에서 SO_4^{2-} 은 극미세입자(submicron mode)에 많이 분포하는 것으로 알려져 있다(Wall et al., 1988). NH_4^+ 역시 SO_4^{2-} 과 마찬가지로 주로 미세입자에 분포하고 있으나, 1~6차 시료에서는 부분적으로 미세와 조대입자 영역에 동시에 분포하는 경향을 보였다. 일반적으로 NH_4^+ 은 미세입자에서 H_2SO_4 , HNO_3 , HCl 같은 산성물질과 NH_3 의 반응으로 생성된다. 또 산성을 띤 입자표면에서 반응하여 NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl 과 같은 염을 생성한다. NH_4^+ 염의 안정성은 온도와 상대습도에 따라 다르다고 알려져 있다. 이중 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 이 가장 안정적인 반면, NH_4Cl 은 휘발성이 강해서 NH_3 와 H_2SO_4 의 반응에 의해 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 생성한다. 또한 조대입자에서 NH_4^+ 화합물은 대기 중의 NH_3 나 NH_4NO_3 에서 해리된 NH_3 가 조대입자에서 해염입자 등의 산성물질과 반응을 일으켜 생성된다. 그리고 NH_4NO_3 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 등이 응고나 배기와 같은 물리적 과정을 통해서도 조대입자로 이동한다고 알려져 있다(Yeatman et al., 2001).

NO_3^- 은 $2.1 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 의 미세와 조대입자 영역에 주로 분포하는 것으로 나타났다. 보통 미세입자에서 NO_3^- 은 인위적인 오염원에 의한 영향으로 보고 있다. 즉,

미세입자 영역에서는 주로 HNO_3 과 NH_3 가 반응하여 생성된 NH_4NO_3 으로 존재한다. 반면에 조대입자에서는 해염입자와 반응하여 NaNO_3 로 존재한다고 알려져 있다. 따라서 미세입자의 NH_4NO_3 은 휘발성이 커서 낮은 습도와 높은 온도 하에서 쉽게 가스상인 HNO_3 과 NH_3 로 전환된다. 또한 해염성분의 농도가 높으면 HNO_3 은 NaCl 과 반응하여 조대입자에서 안정한 NaNO_3 을 생성하거나(Wall et al., 1988), 다른 해염 성분인 MgCl_2 , CaCl_2 와 반응하기도 한다(Andreae and Crutzen, 1997). 또 HNO_3 은 토양입자의 CaCO_3 과 반응하여 조대입자에서 NO_3^- 염을 생성한다고 알려져 있다(Pakkanen et al., 1996; Plate and Schulz, 1997; Zhuang et al., 1999a; Yao et al., 2003).

한편 토양기원의 nss-Ca^{2+} 은 $2.1 \mu\text{m}$ 이상의 조대입자 영역에서 주로 분포하는 것으로 나타났다. 그리고 해염 성분인 Na^+ 과 Cl^- 역시 $2.1 \mu\text{m}$ 이상의 조대입자 영역에 주로 분포되는 것으로 조사되었다. 또 다른 성분들에 비해 상대적으로 미량인 K^+ , Mg^{2+} 을 살펴보면, K^+ 은 SO_4^{2-} , NH_4^+ 과 유사하게 $2.1 \mu\text{m}$ 이하의 미세입자영역에 주로 분포되었다. K^+ 은 대체적으로 토양에서 유래된 경우에는 조대입자 영역에 분포하는 경향을 보이지만, 인위적 오염원, biomass burning에 의해 배출되면 미세입자 영역에 분포하는 것으로 조사되고 있다(Maenhant et al., 2002; Fang et al., 2005). 반면에 Mg^{2+} 은 $2.1 \mu\text{m}$ 이상의 조대입자영역에서 nss-Ca^{2+} 과 유사한 분포를 나타내었다.

이러한 결과들을 종합해 보면, 에어로졸의 수용성 성분들 중에서 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ 성분은 주로 미세입자 영역에 분포하나 NO_3^- 은 미세입자와 조대입자에 분포하는 것으로 조사되었다. 반면에 토양기원 성분(nss-Ca^{2+})과 해염기원 성분(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})은 주로 조대입자 영역에 분포하는 경향을 나타내었다.

2) 금속 및 황 성분의 입경별 농도 비교

금속 물질은 대부분 수중에서는 이온으로, 대기 중에서는 증기 상태로, 그리고 암석과 흙에서는 염, 광물 등의 형태로 존재한다. 또 유기물질이나 무기물질과 결합하거나, 대기 중에서는 입자에 흡착된 상태로 존재할 수 있다. 유기오염물질이 주로 지방 조직에 축적되는데 반해 중금속은 단백질 조직이나 뼈에 축적

되는 특성을 보인다. 또 중금속은 인체에 허용치 이상으로 흡수되면 특정 부위에 축적되는 경향이 있다. 그 예로 카드뮴은 콩팥, 수은은 간, 납은 뼈에 축적되어 만성적 독성을 일으키게 된다(김영성, 2003). 이러한 중금속은 대기 중에 부유하고 있는 에어로졸 입자들에 흡착되어 성분, 조성이나 입자 크기에 따라 인간의 건강이나 생물의 생육에 크게 영향을 미치고 있다.

본 연구에서는 앞의 수용성 성분 분석에서와 마찬가지로 이러한 여러 금속 성분들과 황을 입경별로 분리하여 분석하였다. 그리고 이러한 분석결과로부터 이들 성분들의 입경별 분포를 Table 7~14와 Figure. 8~11에 비교하였다. 표와 그림의 결과를 보면, 토양에서 유래하는 Al, Fe, Ca 성분은 대부분 조대입자 영역에서 매우 뚜렷하게 높은 농도를 나타내고 있다. 해염기원의 Na, Mg 성분 역시 이들과 마찬가지로 조대입자 영역에서 훨씬 높은 농도를 보이고 있다.

반면에 인위적인 오염원에서 주로 발생하는 S, Pb, Zn 성분들은 대부분 미세입자영역에서 높은 농도를 나타내었다. 특히 인위적 기원의 지표물질인 S의 입경별 분포를 보면, 1~8차 측정 모두에서 뚜렷하게 미세입자 영역에서 훨씬 더 높은 농도를 보이고 있다. 이는 수용성 성분에서 $\text{ns-}\text{SO}_4^{2-}$ 이 대부분 $2.1 \mu\text{m}$ 이하의 미세입자 영역에 분포하는 것과 잘 일치하는 결과이다. 그리고 Pb는 1~7차 측정에서 모두 미세입자 영역에서 높은 농도를 보이지만 8차 측정에서는 조대입자영역에도 높은 농도를 보여주는 것으로 조사되었다. 그러나 8차 측정 결과 역시 $9.0 \mu\text{m}$ 이상의 입경에서 비 이상적으로 농도가 $54.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 증가한 것을 빼면 나머지 입경에서는 모두 미세입자에서 훨씬 더 높은 농도를 나타내고 있다. 이 때 $9.0 \mu\text{m}$ 이상의 입경에서 높은 농도를 나타내는 것은 시료의 오염이나 분석 상의 오류에 기인하는 것으로 추정된다. 또한 Zn은 1~5차 시료에서는 조대입자영역에서 높은 농도를 보이거나, 7차와 8차 시료에서는 미세입자영역에서 높은 농도를 나타내었다. Zn의 경우, 일반적으로 토양입자에서도 다량으로 존재하는 성분으로 자연발생적 기원과 인위적 기원을 동시에 나타내는 물질이다. 인위적 기원의 경우 주로 제철업 등의 산업시설에서 다량으로 발생한다. 따라서 Zn의 입경별 분포 특성은 측정기간에 따라 인위적인 영향 또는 자연발생적 영향을 받았던 것으로 판단된다.

또한 비교적 낮은 농도를 나타내는 금속성분들 중에서 Ti, Sr, Cr, Mn, Co,

Ba, Cu, Mo 성분들은 대부분 조대입자 영역에 분포하는 것으로 조사되었다. 반면에 Cd은 대부분 미세입자영역에서 높은 농도를 보이지만 5차와 7차 측정에서는 조대입자 영역에서 오히려 높은 농도를 나타내었다. 또 V은 대부분 조대입자 영역에서 높은 농도를 보였으나 7차 측정에서는 미세입자와 조대입자 영역에서 높은 농도 분포를 나타내었다.



Table 7. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 1st sampling period.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, ng/m^3) ¹⁾ / Particle size (μm)							
	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	9.0 Up
Mass	22.94	26.87	25.52	20.37	20.61	12.27	22.58	23.19
NH ₄ ⁺	0.18	0.19	0.13	0.10	0.10	0.09	0.09	0.10
Na ⁺	0.17	0.19	0.29	0.38	0.44	0.30	0.42	0.44
K ⁺	0.08	0.08	0.08	0.06	0.06	0.07	0.07	0.08
nss-Ca ²⁺	0.02	0.04	0.07	0.09	0.09	0.05	0.07	0.06
Mg ²⁺	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02
nss-SO ₄ ²⁻	1.42	1.74	0.81	0.26	0.17	0.06	0.17	0.21
NO ₃ ⁻	0.12	0.16	0.29	0.34	0.33	0.10	0.28	0.26
Cl ⁻	0.02	0.04	0.09	0.17	0.20	0.09	0.18	0.23
Al	0.02	0.04	0.22	0.46	0.62	0.34	0.72	0.93
Fe	0.00	0.02	0.15	0.30	0.39	0.22	0.48	0.66
Ca	0.00	0.02	0.12	0.28	0.40	0.21	0.43	0.63
Mg	0.02	0.02	0.07	0.13	0.17	0.08	0.18	0.26
Na	0.31	0.34	0.40	0.50	0.52	0.39	0.50	0.53
K	0.07	0.13	0.13	0.16	0.20	0.11	0.23	0.29
S	0.56	0.78	0.75	0.37	0.29	0.12	0.27	0.37
Ti	0.31	1.10	7.12	17.61	25.34	13.86	28.96	36.50
Mn	1.04	3.01	4.72	5.64	7.36	4.17	9.20	12.09
Ba	0.18	0.80	2.95	4.60	5.34	3.31	4.91	6.56
Sr	0.31	0.55	1.23	2.09	2.27	1.29	2.52	3.07
Zn	1.53	14.48	16.56	7.36	4.60	3.62	26.62	32.15
V	0.55	0.80	2.39	4.97	5.95	3.31	6.44	8.90
Cr	3.50	1.96	3.74	5.83	6.81	0.92	15.03	26.75
Pb	4.82	9.85	7.88	3.40	1.81	1.32	1.56	3.71
Cu	0.34	1.50	1.44	1.13	1.20	1.07	0.83	1.69
Ni	0.18	0.92	2.09	0.12	0.00	1.17	0.74	14.66
Co	0.12	0.06	0.74	1.53	1.41	0.61	1.17	1.53
Mo	0.15	0.15	0.28	0.46	0.21	0.15	0.15	0.15
Cd	0.25	0.31	0.25	0.31	0.18	0.06	0.12	0.25

¹⁾Units: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - NH₄⁺, Na⁺, K⁺, nss-Ca²⁺, Mg²⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, S

ng/m^3 - Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd

Table 8. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 2nd sampling period.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, ng/m^3) ¹⁾ / Particle size (μm)							
	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	9.0 Up
Mass	3.58	3.61	4.40	4.56	5.11	3.42	4.92	6.07
NH ₄ ⁺	0.05	0.06	0.05	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
Na ⁺	0.04	0.05	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.19
K ⁺	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
nss-Ca ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.06	0.07	0.04	0.06	0.11
Mg ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03
nss-SO ₄ ²⁻	0.43	0.56	0.50	0.15	0.10	0.07	0.07	0.25
NO ₃ ⁻	0.08	0.17	0.21	0.18	0.21	0.11	0.16	0.29
Cl ⁻	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.15
Al	0.01	0.02	0.09	0.18	0.23	0.16	0.21	0.42
Fe	0.01	0.02	0.07	0.13	0.16	0.12	0.16	0.20
Ca	0.00	0.01	0.07	0.14	0.21	0.17	0.21	0.12
Mg	0.00	0.01	0.03	0.06	0.07	0.05	0.07	0.08
Na	0.06	0.07	0.09	0.11	0.13	0.12	0.12	0.18
K	0.03	0.06	0.07	0.07	0.07	0.05	0.07	0.08
S	0.18	0.27	0.37	0.17	0.13	0.10	0.11	0.16
Ti	0.66	0.44	2.65	6.01	7.71	4.26	6.57	10.03
Mn	1.30	1.84	2.73	2.98	3.78	2.47	2.86	2.17
Ba	0.16	0.26	1.63	1.84	2.09	1.53	1.90	2.04
Sr	0.15	0.12	0.51	0.82	1.00	0.79	0.89	0.64
Zn	2.83	9.36	14.80	12.75	2.87	1.23	0.56	2.49
V	0.33	0.36	0.98	1.97	2.45	1.69	2.27	3.92
Cr	0.94	1.37	0.90	0.22	0.64	1.08	5.52	6.14
Pb	2.33	4.31	4.63	1.50	1.33	0.43	0.42	1.13
Cu	0.47	1.15	0.90	0.51	0.39	0.33	0.47	1.80
Ni	0.16	0.81	0.66	0.61	0.78	0.97	0.75	1.09
Co	0.01	0.04	0.23	0.46	0.53	0.40	0.56	0.85
Mo	0.05	0.06	0.10	0.08	0.05	0.02	0.02	0.05
Cd	0.08	0.11	0.14	0.11	0.08	0.07	0.07	0.07

¹⁾Units: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - NH₄⁺, Na⁺, K⁺, nss-Ca²⁺, Mg²⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, S

ng/m^3 - Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd

Table 9. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 3rd sampling period.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, ng/m^3) ¹⁾ / Particle size (μm)							
	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	9.0 U _p
Mass	4.97	4.09	5.78	5.25	6.95	4.37	7.72	8.22
NH ₄ ⁺	0.06	0.06	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Na ⁺	0.04	0.05	0.06	0.07	0.11	0.08	0.11	0.11
K ⁺	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
nss-Ca ²⁺	0.01	0.00	0.05	0.06	0.09	0.06	0.07	0.04
Mg ²⁺	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
nss-SO ₄ ²⁻	0.57	0.51	0.34	0.11	0.10	0.05	0.08	0.10
NO ₃ ⁻	0.06	0.10	0.18	0.20	0.31	0.14	0.22	0.20
Cl ⁻	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02	0.02
Al	0.01	0.02	0.10	0.24	0.31	0.17	0.29	0.30
Fe	0.01	0.02	0.10	0.17	0.22	0.12	0.20	0.23
Ca	0.01	0.01	0.06	0.16	0.26	0.17	0.36	0.45
Mg	0.01	0.01	0.03	0.07	0.10	0.06	0.10	0.11
Na	0.08	0.08	0.11	0.14	0.16	0.12	0.15	0.15
K	0.04	0.07	0.07	0.08	0.10	0.05	0.09	0.09
S	0.22	0.30	0.32	0.14	0.15	0.09	0.13	0.16
Ti	1.45	0.49	2.26	7.23	9.13	5.06	9.96	11.14
Mn	1.57	1.71	2.52	3.19	4.09	2.05	3.35	3.77
Ba	0.25	0.23	1.11	2.13	3.24	1.64	2.63	2.82
Sr	0.11	0.09	0.53	1.01	1.38	0.81	1.39	1.55
Zn	4.11	6.52	9.73	3.84	2.12	1.57	2.12	2.49
V	0.30	0.28	1.22	2.47	3.30	1.75	2.91	3.26
Cr	0.81	1.52	1.69	0.85	0.58	0.00	7.00	6.08
Pb	2.20	3.96	3.25	1.19	0.77	0.36	0.75	0.73
Cu	0.82	0.73	0.71	0.54	0.56	0.13	0.47	0.77
Ni	1.09	0.46	0.25	0.41	0.35	0.53	0.28	0.81
Co	0.11	0.12	0.26	0.56	0.74	0.37	0.60	0.71
Mo	0.04	0.03	0.06	0.08	0.10	0.03	0.06	0.04
Cd	0.07	0.11	0.14	0.11	0.11	0.05	0.09	0.11

¹⁾Units; $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - NH₄⁺, Na⁺, K⁺, nss-Ca²⁺, Mg²⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, S
 ng/m^3 - Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd

Table 10. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 4th sampling period.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, ng/m^3) ¹⁾ / Particle size (μm)							
	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	9.0 U _p
Mass	5.64	5.99	4.81	8.78	13.10	7.90	7.90	13.35
NH ₄ ⁺	0.08	0.08	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Na ⁺	0.07	0.08	0.12	0.18	0.20	0.14	0.15	0.16
K ⁺	0.01	0.02	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03
nss-Ca ²⁺	0.01	0.01	0.04	0.05	0.12	0.04	0.04	0.08
Mg ²⁺	0.00	0.01	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.02
nss-SO ₄ ²⁻	0.48	0.45	0.31	0.14	0.16	0.05	0.06	0.15
NO ₃ ⁻	0.09	0.10	0.15	0.26	0.31	0.08	0.09	0.20
Cl ⁻	0.01	0.00	0.02	0.06	0.12	0.04	0.05	0.08
Al	0.01	0.03	0.21	0.46	0.50	0.18	0.24	0.47
Fe	0.01	0.06	0.16	0.29	0.33	0.13	0.16	0.32
Ca	0.00	0.00	0.10	0.26	0.32	0.12	0.17	0.41
Mg	0.01	0.01	0.06	0.12	0.14	0.05	0.06	0.14
Na	0.09	0.09	0.14	0.18	0.19	0.12	0.15	0.20
K	0.03	0.06	0.10	0.14	0.15	0.06	0.07	0.15
S	0.20	0.29	0.26	0.17	0.16	0.08	0.09	0.28
Ti	2.45	1.13	7.51	11.85	13.67	6.38	8.00	14.63
Mn	0.49	1.33	3.73	5.40	5.59	1.99	2.67	6.28
Ba	0.00	0.27	1.84	3.78	4.17	1.55	1.89	3.44
Sr	0.00	0.25	0.83	1.67	1.72	0.61	0.88	1.69
Zn	2.18	3.68	8.32	3.95	2.97	1.45	0.00	5.52
V	0.20	0.34	2.38	4.71	5.23	1.89	2.48	5.15
Cr	0.98	4.88	0.54	3.44	2.01	0.86	6.94	8.37
Pb	1.98	3.40	3.84	1.41	1.17	0.72	0.38	1.12
Cu	0.36	0.85	0.67	0.43	0.65	0.04	0.40	0.99
Ni	0.71	2.70	2.48	1.60	1.89	1.42	0.59	1.03
Co	0.00	0.17	0.66	1.13	1.20	0.61	0.71	1.28
Mo	0.01	0.06	0.13	0.13	0.09	0.04	0.04	0.11
Cd	0.05	0.10	0.17	0.17	0.12	0.07	0.07	0.17

¹⁾Units: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - NH₄⁺, Na⁺, K⁺, nss-Ca²⁺, Mg²⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, S
 ng/m^3 - Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd

Table 11. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 5th sampling period.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, ng/m^3) ¹⁾ / Particle size (μm)							
	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	9.0 Up
Mass	2.34	4.39	14.12	24.30	32.16	20.66	36.18	31.32
NH ₄ ⁺	0.10	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Na ⁺	0.11	0.11	0.12	0.15	0.16	0.16	0.15	0.15
K ⁺	0.02	0.03	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05
nss-Ca ²⁺	0.04	0.07	0.12	0.18	0.21	0.15	0.17	0.07
Mg ²⁺	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.01
nss-SO ₄ ²⁻	0.43	0.37	0.21	0.16	0.15	0.09	0.12	0.08
NO ₃ ⁻	0.02	0.06	0.17	0.31	0.33	0.21	0.26	0.19
Cl ⁻	0.00	0.00	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Al	0.42	0.09	0.90	1.67	2.10	1.29	2.50	2.08
Fe	0.08	0.06	0.56	1.05	1.32	0.84	1.61	1.45
Ca	0.00	0.02	0.31	0.56	0.84	0.55	1.22	1.18
Mg	0.01	0.02	0.19	0.34	0.45	0.27	0.56	0.50
Na	0.21	0.22	0.27	0.32	0.36	0.29	0.39	0.33
K	0.06	0.08	0.30	0.48	0.62	0.37	0.73	0.60
S	0.36	0.28	0.30	0.22	0.26	0.16	0.25	0.25
Ti	0.65	1.40	24.16	60.01	67.12	49.36	99.98	85.30
Mn	0.98	2.15	12.06	20.10	27.34	16.92	34.12	27.30
Ba	0.33	0.51	6.50	11.64	16.31	10.42	19.96	16.69
Sr	0.19	0.33	2.38	3.88	5.14	3.37	6.78	6.03
Zn	10.10	8.27	15.28	5.56	6.54	4.25	9.16	3.93
V	0.37	0.80	8.51	15.52	19.77	12.67	26.18	22.25
Cr	0.56	0.89	2.66	5.19	6.82	2.90	14.07	14.21
Pb	3.06	3.44	2.97	3.12	1.94	1.66	3.11	2.13
Cu	0.96	1.33	0.87	3.58	1.61	1.57	2.41	2.03
Ni	2.66	5.24	2.71	2.52	5.38	3.23	4.86	10.19
Co	0.23	0.47	1.92	3.37	4.81	3.04	6.31	5.33
Mo	0.07	0.07	0.16	0.07	0.12	0.12	0.12	0.12
Cd	0.00	0.05	0.42	0.51	0.56	0.42	0.65	0.47

¹⁾Units: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - NH₄⁺, Na⁺, K⁺, nss-Ca²⁺, Mg²⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, S
 ng/m^3 - Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd

Table 12. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 6th sampling period.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, ng/m^3) ¹⁾ / Particle size (μm)							
	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	9.0 U _p
Mass	19.12	20.90	20.90	24.95	26.47	17.48	23.56	27.48
NH ₄ ⁺	0.20	0.21	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Na ⁺	0.12	0.13	0.09	0.18	0.24	0.20	0.18	0.22
K ⁺	0.03	0.01	0.05	0.08	0.07	0.08	0.07	0.04
nss-Ca ²⁺	0.08	0.14	0.21	0.37	0.40	0.31	0.49	0.29
Mg ²⁺	0.01	0.02	0.03	0.04	0.04	0.03	0.05	0.04
nss-SO ₄ ²⁻	1.67	1.94	1.07	0.34	0.29	0.15	0.26	0.19
NO ₃ ⁻	0.13	0.23	0.36	0.55	0.84	0.34	0.72	0.65
Cl ⁻	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
Al	0.02	0.10	0.62	0.85	0.89	0.70	0.80	0.61
Fe	0.02	0.10	0.48	1.02	0.72	0.58	1.28	0.67
Ca	0.03	0.07	0.52	1.03	1.39	0.86	1.73	1.70
Mg	0.02	0.04	0.21	0.33	0.37	0.23	0.42	0.38
Na	0.29	0.29	0.33	0.36	0.41	0.35	0.38	0.37
K	0.10	0.18	0.29	0.28	0.29	0.19	0.25	0.21
S	1.07	0.00	1.08	0.47	0.43	0.26	0.38	0.37
Ti	0.00	1.14	14.37	21.40	19.82	17.54	17.67	19.12
Mn	2.03	6.52	17.35	13.74	12.48	7.35	12.48	11.34
Ba	0.38	1.08	7.03	8.36	8.42	4.94	13.11	5.89
Sr	0.19	0.63	2.98	4.62	5.00	2.79	4.62	4.43
Zn	79.28	109.81	160.66	133.36	178.13	9.44	9.69	10.07
V	0.70	1.14	6.40	10.01	10.89	6.71	8.93	8.36
Cr	3.48	3.48	1.52	6.59	3.55	3.23	23.56	16.15
Pb	12.76	23.08	24.41	6.74	3.77	2.06	3.13	1.04
Cu	2.82	3.45	3.51	4.08	3.13	1.49	29.03	1.36
Ni	15.26	6.40	13.62	5.13	6.08	5.38	5.57	2.85
Co	0.38	0.70	2.09	2.85	2.91	2.28	3.04	2.53
Mo	0.16	0.22	0.22	0.28	0.22	0.09	0.28	0.09
Cd	0.44	1.01	0.76	0.57	0.57	0.32	0.38	0.32

¹⁾Units; $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - NH₄⁺, Na⁺, K⁺, nss-Ca²⁺, Mg²⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, S
 ng/m^3 - Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd

Table 13. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 7th sampling period.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, ng/m^3) ¹⁾ / Particle size (μm)							
	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	9.0 U _p
Mass	4.52	7.31	6.25	6.05	7.11	5.60	6.08	8.74
NH ₄ ⁺	0.26	0.37	0.23	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01
Na ⁺	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.01
K ⁺	0.03	0.08	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
nss-Ca ²⁺	0.01	0.02	0.03	0.06	0.07	0.05	0.13	0.07
Mg ²⁺	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
nss-SO ₄ ²⁻	0.68	1.40	0.46	0.17	0.08	0.08	0.08	0.09
NO ₃ ⁻	0.04	0.10	0.05	0.11	0.14	0.06	0.22	0.15
Cl ⁻	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00
Al	0.01	0.02	0.11	0.26	0.37	0.20	0.30	0.39
Fe	0.01	0.02	0.15	0.17	0.26	0.13	0.19	0.19
Ca	0.00	0.00	0.04	0.10	0.16	0.09	0.07	0.47
Mg	0.00	0.00	0.02	0.06	0.08	0.04	0.05	0.10
Na	0.00	0.00	0.02	0.06	0.08	0.04	0.05	0.10
K	0.06	0.10	0.09	0.09	0.12	0.06	0.08	0.13
S	0.37	0.58	0.35	0.08	0.06	0.04	0.02	0.15
Ti	0.29	0.31	2.24	6.74	14.89	8.14	11.24	10.20
Mn	0.58	1.32	0.06	4.14	5.55	3.09	3.39	7.42
Ba	0.15	0.34	1.33	2.59	3.29	1.66	2.04	2.84
Sr	0.00	0.08	0.52	0.99	1.43	0.78	0.77	2.30
Zn	4.50	8.10	10.78	2.23	4.56	0.00	0.58	19.90
V	1.03	1.44	0.00	1.57	1.47	0.61	0.34	0.63
Cr	0.00	0.81	1.21	0.76	1.04	1.31	5.52	3.45
Pb	3.39	7.84	11.20	11.58	5.56	0.00	0.40	6.74
Cu	0.38	0.00	0.11	0.06	0.53	0.13	0.48	1.02
Ni	2.90	0.00	9.63	0.05	1.74	2.21	2.25	1.95
Co	0.34	0.43	0.79	0.00	0.52	1.04	0.60	1.47
Mo	0.52	0.18	0.01	0.00	0.21	0.33	0.54	0.48
Cd	0.43	0.29	0.49	0.00	0.44	0.32	0.29	0.27

¹⁾Units: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - NH₄⁺, Na⁺, K⁺, nss-Ca²⁺, Mg²⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, S
 ng/m^3 - Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd

Table 14. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 8th sampling period.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, ng/m^3) ¹⁾ / Particle size (μm)							
	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	9.0 Up
Mass	0.50	4.38	1.65	0.68	0.61	0.93	0.54	1.90
NH ₄ ⁺	0.24	0.42	0.26	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
Na ⁺	0.00	0.01	0.01	0.03	0.04	0.02	0.03	0.04
K ⁺	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
nss-Ca ²⁺	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01
Mg ²⁺	0.00	0.00	0.02	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04
nss-SO ₄ ²⁻	0.50	0.86	0.61	0.10	0.06	0.03	0.04	0.10
NO ₃ ⁻	0.02	0.01	0.05	0.11	0.15	0.08	0.13	0.19
Cl ⁻	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Al	0.01	0.07	0.12	0.13	0.13	0.11	0.12	0.26
Fe	0.00	0.01	0.03	0.03	0.04	0.02	0.02	0.05
Ca	0.01	0.01	0.04	0.06	0.08	0.04	0.06	0.11
Mg	0.00	0.00	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	0.03
Na	0.00	0.01	0.04	0.06	0.08	0.04	0.06	0.12
K	0.02	0.04	0.05	0.03	0.04	0.02	0.02	0.03
S	0.58	0.85	0.62	0.10	0.08	0.04	0.05	0.16
Ti	0.66	0.57	2.11	2.05	2.07	1.49	2.27	2.81
Mn	0.62	1.22	2.12	1.29	0.99	0.60	0.73	1.70
Ba	0.24	0.27	0.88	0.73	0.79	0.54	0.77	0.72
Sr	0.20	0.17	0.38	0.61	0.65	0.33	0.40	0.95
Zn	4.59	4.07	12.25	1.01	3.56	3.06	0.00	6.13
V	0.55	0.44	0.37	0.21	0.27	0.19	0.14	0.25
Cr	0.44	0.64	0.74	0.51	0.14	0.00	4.34	4.43
Pb	6.07	28.22	14.36	24.29	3.61	1.19	0.66	54.23
Cu	0.37	0.83	0.62	0.00	0.18	0.78	0.67	0.94
Ni	0.40	0.81	0.27	0.38	0.27	0.29	0.12	2.66
Co	0.06	0.06	0.08	0.08	0.06	0.08	0.06	0.10
Mo	0.28	0.32	0.32	0.23	0.25	0.25	0.23	0.25
Cd	0.09	0.14	0.16	0.09	0.09	0.05	0.05	0.07

¹⁾Units: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - NH₄⁺, Na⁺, K⁺, nss-Ca²⁺, Mg²⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, S
 ng/m^3 - Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd

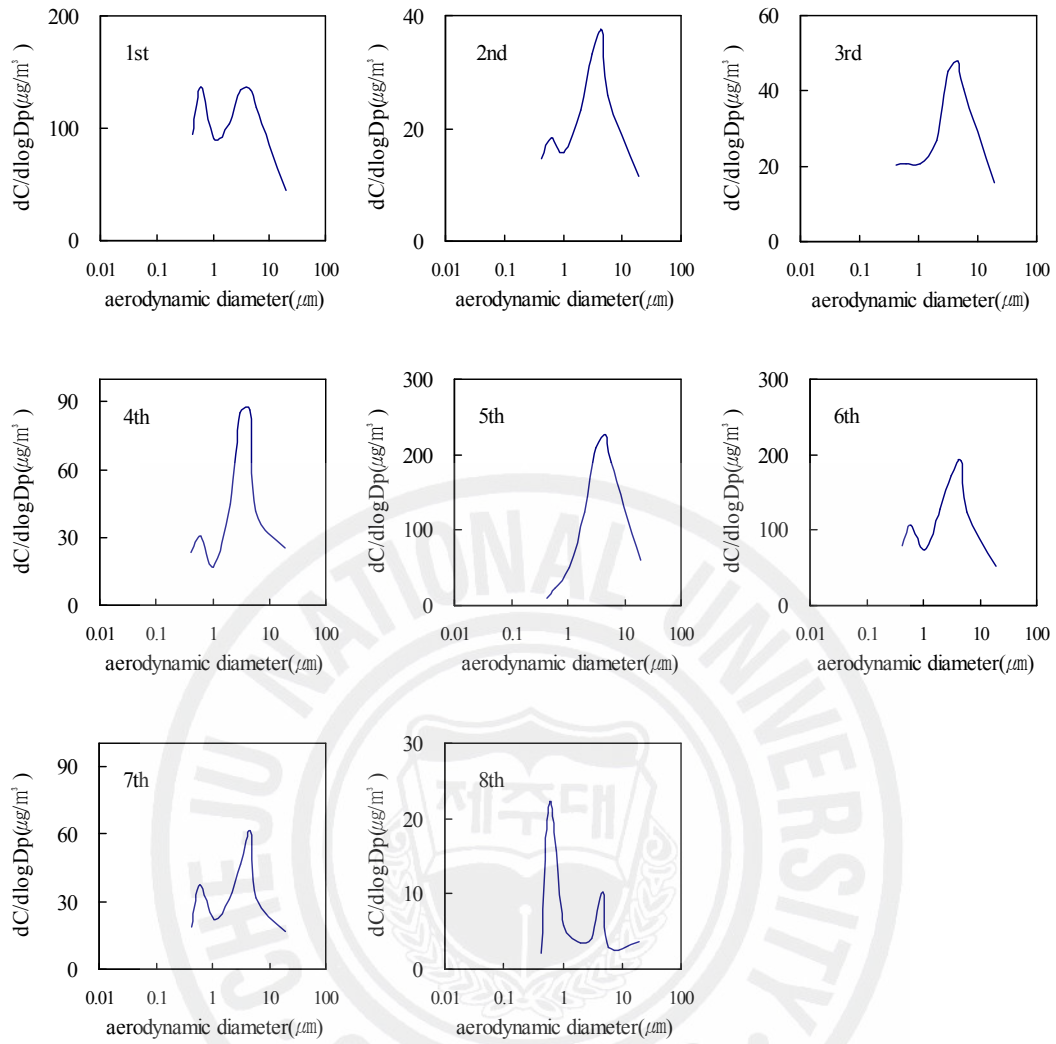


Figure 8. Size distributions of mass concentrations of atmospheric aerosols.

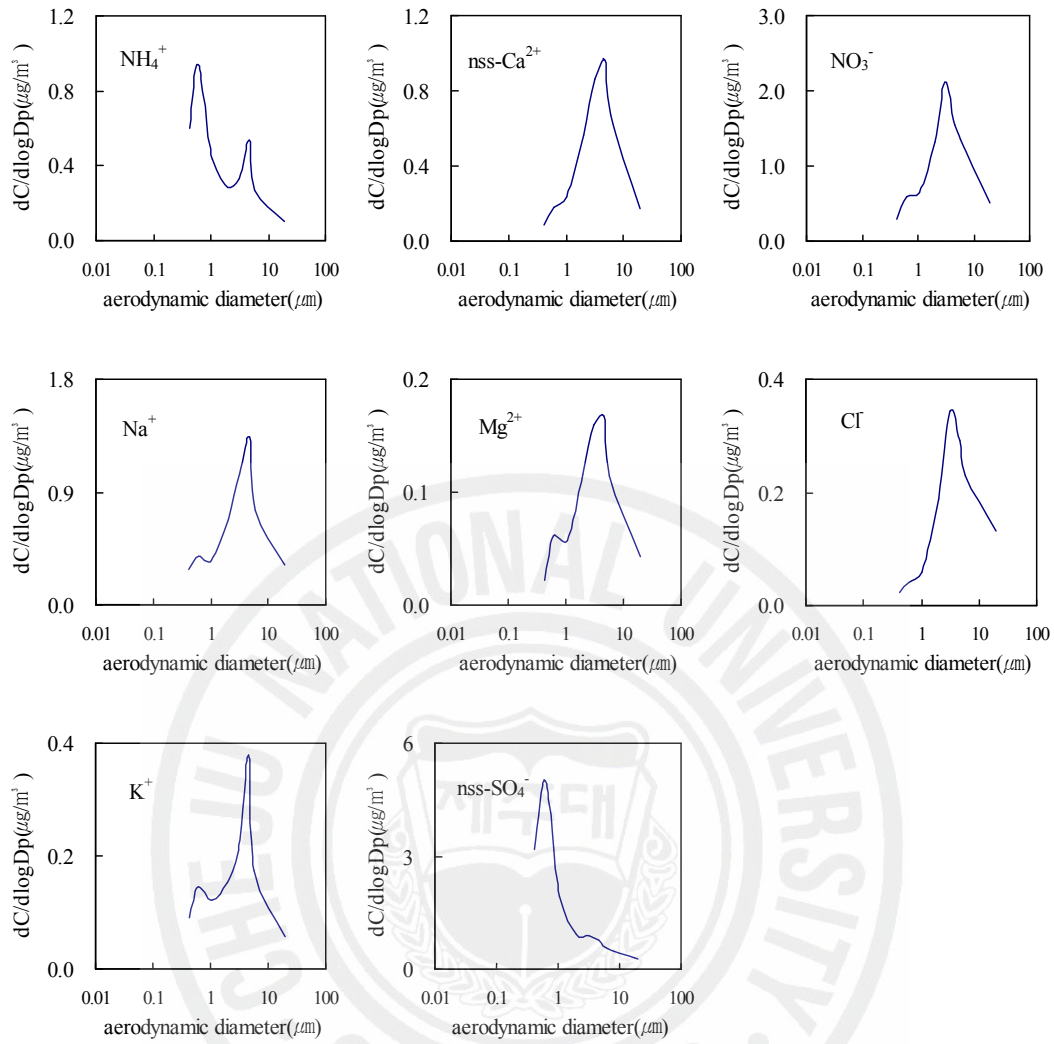


Figure 9. Size distributions of concentrations of water-soluble components in atmospheric aerosols.

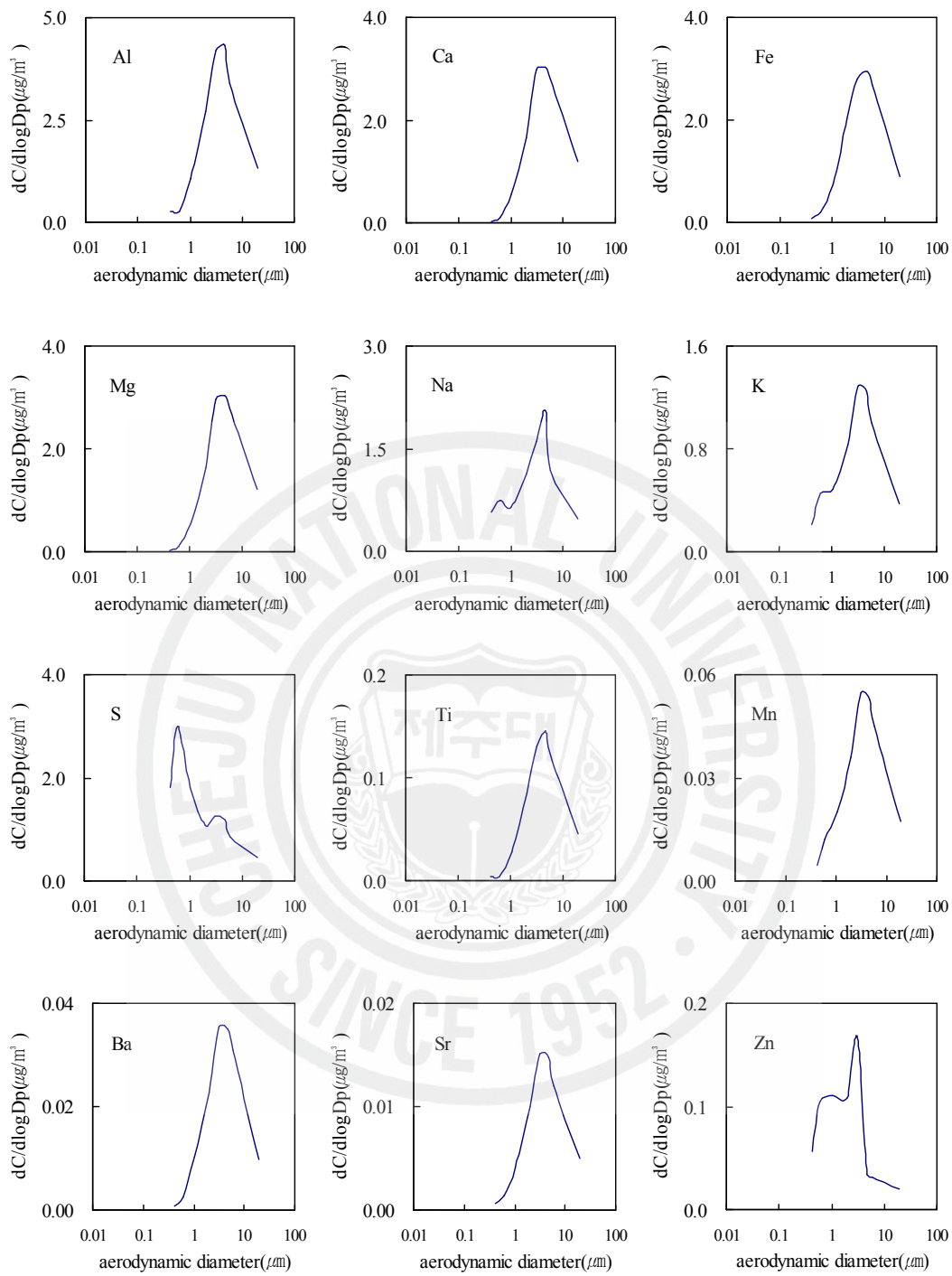


Figure 10. Size distributions of concentrations of metal and sulfur elements in atmospheric aerosols.

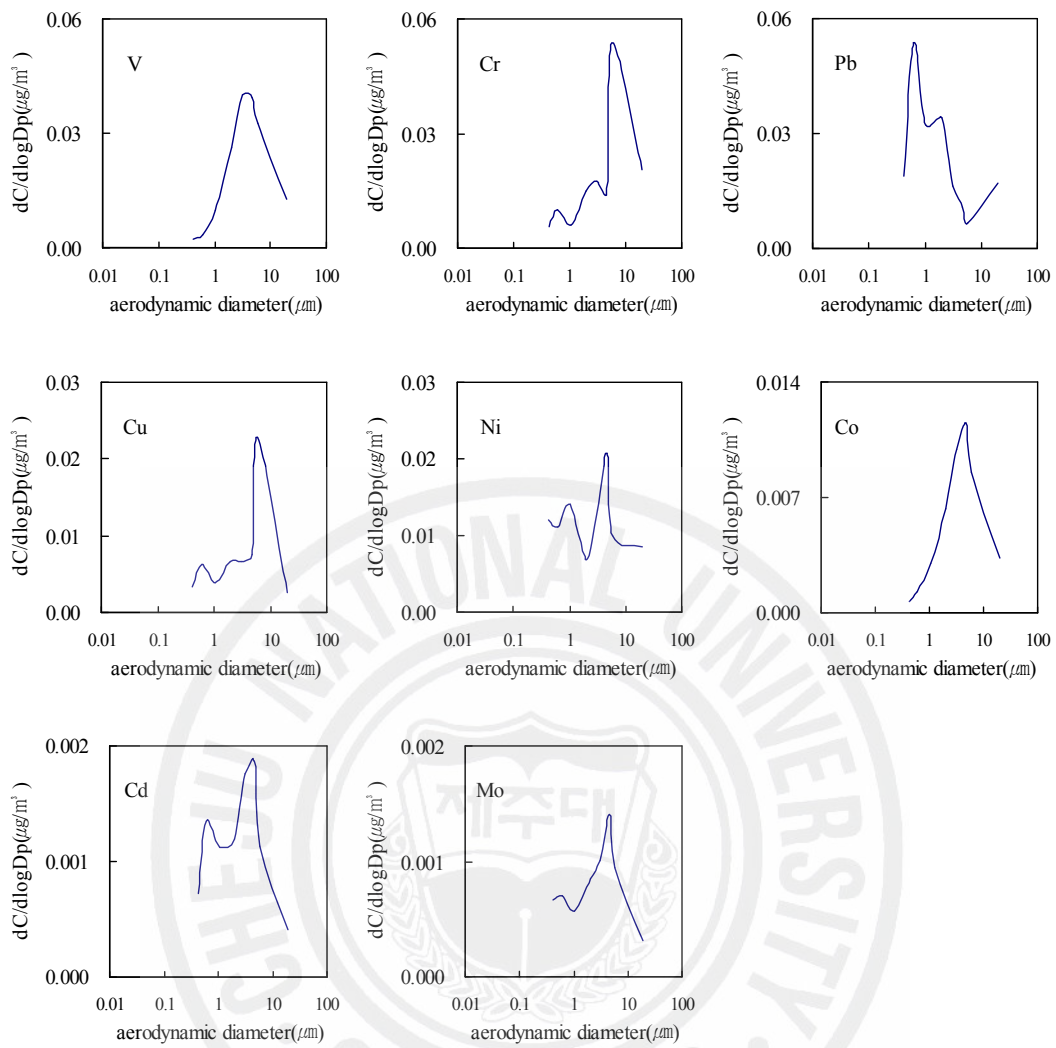


Figure 11. Size distributions of concentrations of metal elements in atmospheric aerosols.

3) 미세입자와 조대입자의 분포 특성

대기 에어로졸에서 미세입자(Fine)와 조대입자(Coarse)가 차지하는 비율을 조사하기 위하여 미세입자와 조대입자의 분포비를 측정하였다. 이 때 미세입자와 조대입자는 2.1 μm 를 기준으로 분류하였고, 이들의 분포비(F/C)를 구하여, 그 결과를 Table 15에 나타내었다.

우선 수용성 성분의 결과를 보면, 인위적인 기원의 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- F/C 분포비는 각각 1.7, 3.5, 0.3이었다. 즉, NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} 은 미세입자 영역에서 더 높은 농도를 나타내는 반면에 NO_3^- 은 조대입자 영역에서 더 높은 농도를 나타내었다. 또 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} 의 분포비를 계절별로 비교해 본 결과, 가을철에 봄과 여름철에 비해 미세입자 영역의 농도가 증가하는 것으로 확인되었다. 또한 토양 기원의 nss-Ca^{2+} 은 F/C의 분포비가 0.2로, 조대입자 영역에서 더 높은 농도를 나타내고 있다. 해염기원의 Na^+ , Mg^{2+} 역시 F/C의 분포비가 모두 0.3으로 조대입자 영역에서 더 높은 농도를 나타내었다.

원소 성분들의 분석 결과를 이용하여, 이들 성분들의 F/C 분포비를 비교해 본 결과, 대표적 토양기원의 Al, Ca, Fe 성분들은 분포비가 모두 0.1 정도로 대부분 조대입자 영역에서 높은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다. 반면에 인위적인 기원의 S, Pb, Zn은 분포비가 각각 1.7, 1.2, 1.0으로 토양 성분들과는 달리 주로 미세입자 영역에서 높은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다. 계절적으로는 S, Zn 성분은 가을철, Pb는 봄철에 더 높은 농도를 나타내었다. 또한 해염 기원의 Na, Mg은 분포비가 각각 0.4, 0.1로 조대입자 영역에서 더 높은 분포를 나타내고 있는 것으로 조사되었다. 반면에 Ti, Mn, Ba, Sr, V, Cr, Cu, Ni, Co, Mo, Cd 등은 분포비가 0.1~0.8의 범위를 나타내었고, 대체적으로 0.5 이하의 값을 나타내었다. 이러한 결과로 보아 이들 성분들은 미세입자보다는 상대적으로 조대입자에 더 많이 분포하고 있음을 알 수 있었다.

Table 15. Seasonal comparison of concentrations and their ratios of aerosol components in fine and coarse particles.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, ng/m^3) ¹⁾											
	Total			Spring			Summer			Fall		
	Fine	Coarse	F/C	Fine	Coarse	F/C	Fine	Coarse	F/C	Fine	Coarse	F/C
NH ₄ ⁺	3.62	2.07	1.7	1.69	1.87	0.9	0.85	0.11	7.9	0.91	0.09	9.9
Na ⁺	1.95	5.80	0.3	1.77	5.55	0.3	0.02	0.10	0.2	0.02	0.15	0.1
K ⁺	0.68	1.28	0.5	0.47	1.26	0.4	0.15	0.01	11.2	0.03	0.01	2.8
nss-Ca ²⁺	0.99	4.40	0.2	0.85	3.99	0.2	0.06	0.37	0.2	0.01	0.03	0.3
Mg ²⁺	0.27	0.85	0.3	0.18	0.63	0.3	0.02	0.05	0.5	0.03	0.18	0.1
nss-SO ₄ ²⁻	18.33	5.17	3.5	12.40	4.33	2.9	2.53	0.50	5.0	1.97	0.34	5.8
NO ₃ ⁻	2.95	9.99	0.3	2.34	8.66	0.3	0.19	0.67	0.3	0.08	0.66	0.1
Cl ⁻	0.24	1.83	0.1	0.23	1.72	0.1	0.00	0.05	0.1	0.01	0.05	0.1
Al	3.25	23.18	0.1	2.79	20.92	0.1	0.13	1.51	0.1	0.20	0.75	0.3
Fe	2.14	16.61	0.1	1.80	15.51	0.1	0.18	0.94	0.2	0.04	0.16	0.2
Ca	1.46	17.78	0.1	1.28	16.54	0.1	0.05	0.89	0.1	0.06	0.34	0.2
Na	3.74	9.07	0.4	3.19	8.21	0.4	0.23	0.49	0.5	0.05	0.36	0.1
K	2.21	6.93	0.3	1.69	6.33	0.3	0.25	0.47	0.5	0.10	0.13	0.8
Mg	0.81	6.41	0.1	0.71	5.96	0.1	0.03	0.32	0.1	0.03	0.12	0.2
S	12.30	7.33	1.7	8.09	6.55	1.2	1.31	0.35	3.8	2.05	0.43	4.8
Ti	75.46	773.14	0.1	65.10	711.23	0.1	2.84	51.22	0.1	3.33	10.69	0.3
Mn	73.01	303.17	0.2	61.28	274.27	0.2	1.96	23.59	0.1	3.97	5.31	0.7
Ba	28.71	193.13	0.1	23.91	177.15	0.1	1.82	12.43	0.1	1.39	3.55	0.4
Sr	12.72	83.93	0.2	10.64	74.74	0.1	0.60	6.26	0.1	0.75	2.93	0.3
Zn	521.80	531.44	1.0	457.15	490.41	0.9	23.39	27.27	0.9	20.91	13.76	1.5
V	31.86	221.97	0.1	26.24	216.29	0.1	2.47	4.63	0.5	1.36	1.06	1.3
Cr	39.28	222.82	0.2	31.42	201.32	0.2	2.02	12.09	0.2	1.82	9.42	0.2
Pb	193.23	162.15	1.2	112.74	53.90	2.1	22.43	24.28	0.9	48.65	83.97	0.6
Cu	25.20	69.49	0.4	20.62	64.70	0.3	0.49	2.22	0.2	1.82	2.57	0.7
Ni	72.39	92.91	0.8	56.59	80.99	0.7	12.53	8.20	1.5	1.48	3.73	0.4
Co	10.80	57.45	0.2	7.83	53.44	0.1	1.56	3.63	0.4	0.20	0.38	0.5
Mo	3.67	6.34	0.6	1.91	3.58	0.5	0.71	1.56	0.5	0.92	1.20	0.8
Cd	6.05	8.84	0.7	4.13	7.16	0.6	1.21	1.33	0.9	0.39	0.35	1.1

1) Units; $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - NH₄⁺, Na⁺, K⁺, nss-Ca²⁺, Mg²⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, S
 ng/m^3 - Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd

4) 토양 및 해염의 영향

대기 에어로졸들의 구성 성분은 발생기원에 따라 차이가 있지만 해염, 토양, 오염 기원의 성분들로 나눌 수 있다. 그리고 이러한 입자들이 어떤 기원으로부터 유입되는지를 판단하는 방법 중의 하나로 농축인자(enrichment factor, EF)를 이용한다. 농축인자는 각 기원에 대해 상대적인 농축 정도를 판단하는 방법으로, 지표 성분을 중심으로 상대 농도비를 비교함으로써 가능하다. 대기 에어로졸은 주로 토양, 해염, 검댕, 비산재 등이 주성분이며, 이외에 각종 성분들이 흡착 또는 반응된 상태로 대기 중에 부유된다. 제주지역 에어로졸의 경우 일반적으로 토양과 해염 성분이 상당량 함유되어 있으며, 특히 해염 영향이 아주 큰 것으로 조사되고 있다. 본 연구에서도 이러한 해염영향과 토양영향을 확인하기 위해 Na^+ 과 Al을 지표성분으로 다음의 식에 의해 농축계수를 구하였다(김원형 등, 2003).

$$EF = (C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}} \quad (1)$$

$$EF = (C_x/\text{Al})_{\text{Aerosol}} / (C_x/\text{Al})_{\text{Crust}} \quad (2)$$

식 (1)에서 $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ 는 해수 중의 Na^+ 과 각 성분의 농도비를 나타내며, $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}}$ 는 분석한 대기 에어로졸 중의 Na^+ 과 각 성분의 농도비를 나타낸다. 또한 식 (2)에서 $(C_x/\text{Al})_{\text{Crust}}$ 는 토양 중 Al과 각 성분의 농도비로 Taylor와 McLennan (1985)가 분석한 지각 성분의 조성을 기준으로 계산하였다. 여기서 $(C_x/\text{Al})_{\text{Aerosol}}$ 은 대기 에어로졸 중 Al과 각 성분의 농도비이다. 두 가지 방법으로 농축계수를 구했을 때 그 값이 1에 가까울수록 각 기원에 따른 유입이 크음을 의미한다. 그리고 농축계수가 1보다 커 질수록 각 기원보다는 다른 요인에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다. 그러나 일반적으로 각 성분들에 대해 구한 EF 값은 지표성분에 따라 다소 차이를 보이기 때문에 일반적으로 EF 값이 3~5 이하의 성분들은 지표성분과 같은 기원을 갖고, 그 이상의 값을 나타내면 다른 기원에 의해 유래된 것으로 추정하고 있다.

연구기간 중 입경별로 측정된 각 성분들의 농도와 계절별 평균농도로부터 구한 농축인자를 Table 16~19에 수록하였다. 본 연구의 해염 농축계수를 보면, Cl⁻의 농축계수는 0.1~0.3 범위를 나타내어 주로 해양의 영향을 많이 받고 있음

을 알 수 있다. 또한 입경별로 농축계수를 보면 봄철에는 0.2 이하, 여름철과 가을철에는 0.7 이하의 EF 값을 보였다. 먼저 Mg^{2+} 의 농축계수를 보면 1.1~9.9의 범위를 나타내었다. 계절적으로는 농축계수가 봄철에 1.1을 보여 해양의 영향을 많이 받았고, 여름과 가을철에는 각각 5.8, 9.9로 상대적으로 해양이 아닌 다른 요인들의 영향을 많이 받았음을 알 수 있었다. 반면에 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ 의 EF 값은 그 범위가 15.3~601.4, 9.4~116.1, 5.8~172.1로 비교적 큰 값을 나타내었다. 이처럼 EF 값이 큰 것으로 보아 이들 성분들은 해염보다는 다른 요인들에 의해 대기 에어로졸에 유입되고 있음을 알 수 있다.

또한 토양 농축계수를 살펴보면, 봄철에는 Ca, Fe, Mg, Cd가 각각 2.1, 1.8, 2.2, 2.1로, 이들 성분들이 대체적으로 토양에서 유입되고 있음을 알 수 있다. 또한 이들 성분들의 입경별 농축계수를 보면, Ca, Fe, Mg, Cd이 각각 1.3~3.0, 1.6~2.6, 1.7~4.5, 0.3~9.3의 범위를 보였고, Ca은 9.0 μm 이상, Fe은 0.7~1.1 μm , Mg와 Cd는 0.4~0.7 μm 입경에서 높은 값을 나타내었다. 이처럼 이들 성분들이 낮은 토양 EF 값을 나타내는 것으로 보아, 이들 성분들은 주로 토양에서 유래되고 있음을 알 수 있다. 반면에 K, Na, Mn, Co, Ti, Ni, Zn Pb, Cu, V 등은 큰 토양 EF 값을 보이고 있어서 토양보다는 다른 요인에 의해 유입되고 있을 가능성이 큰 것으로 추정된다. 또한 여름철에는 Ca, Fe, Mg, Cu의 EF 값이 각각 1.1, 2.0, 1.2, 2.6으로 비교적 낮은 값을 보였고, 이 역시 토양에서 유래되고 있음을 알 수 있었다. 입경별로는 Ca이 0.0~3.2, Fe은 1.1~3.5, Mg은 0.9~1.6, 0.0~18.3의 범위를 보였다. 또한 Ca과 Mg은 9.0~30.0 μm 입경, Fe과 Cu는 0.4~0.7 μm 입경에서 가장 높은 EF 값을 나타내었다. 또한 가을철 K, Na, Mg, Fe, Ca, Ti, Mn, Cd, Cu의 농축계수는 모두 0.5~2.7의 범위를 보여 이들 성분들 역시 대부분 토양에서 유입되고 있음을 알 수 있었다.

Table 16. Seasonal and size-segregated comparison of seawater enrichment factors for water-soluble aerosol components.

Season	X	Seawater	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$								
			Total	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	> 9.0
Spring	SO ₄ ²⁻	0.26	15.3	39.2	38.5	22.0	6.5	4.7	3.3	4.2	4.3
	Ca ²⁺	0.04	18.1	7.5	9.8	20.5	24.1	24.4	18.8	24.5	15.2
	K ⁺	0.04	5.8	5.1	4.6	7.1	5.6	5.5	7.1	6.4	4.7
	Mg ²⁺	0.13	1.1	0.6	1.4	1.1	1.2	1.2	0.9	1.1	0.9
	Cl ⁻	1.80	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
Summer	SO ₄ ²⁻	0.26	601.4	3678.0	872.3	129.9	35.9	15.1	26.5	10.9	42.5
	Ca ²⁺	0.04	116.1	238.8	87.2	58.7	72.8	77.6	92.4	103.8	197.3
	K ⁺	0.04	172.1	976.3	311.6	69.4	7.1	1.6	0.5	2.5	7.8
	Mg ²⁺	0.13	5.8	2.1	12.1	8.7	3.7	3.3	4.1	4.2	8.5
	Cl ⁻	1.80	0.3	0.7	0.1	0.1	0.1	0.2	0.5	0.4	0.2
Fall	SO ₄ ²⁻	0.26	213.2	745.5	642.5	268.8	14.1	7.1	8.8	6.2	12.4
	Ca ²⁺	0.04	9.4	7.4	10.6	24.4	7.9	3.0	6.8	7.4	7.4
	K ⁺	0.04	19.6	33.3	72.8	40.4	1.9	1.5	3.1	2.2	1.9
	Mg ²⁺	0.13	9.9	4.1	7.5	18.2	9.9	8.3	12.3	9.3	9.5
	Cl ⁻	1.80	0.2	0.7	0.2	0.0	0.1	0.1	0.3	0.2	0.2

Table 17. Seasonal and size-segregated comparison of soil enrichment factors for metal elements in spring.

X	Crust	$(C_x/C_{Al})_{\text{Aerosol}}/(C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$								
		Total	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	> 9.0
K	0.3483	3.1	11.6	7.4	1.6	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8
Na	0.3595	6.5	30.5	11.9	2.5	1.5	1.4	1.9	1.4	1.2
Mg	0.1654	2.2	4.5	2.4	1.8	1.8	1.8	1.7	1.9	2.0
Fe	0.4353	1.8	1.6	2.6	1.8	1.7	1.6	1.6	1.9	1.7
Ca	0.3731	2.1	1.6	1.3	1.6	1.9	2.2	2.2	2.8	3.0
Co	0.0001	35.6	78.0	48.8	28.8	26.8	24.9	25.8	26.1	25.6
Ti	0.0093	4.4	11.9	2.7	3.1	3.4	3.3	3.5	3.6	3.6
Mn	0.0075	4.6	15.4	9.4	3.0	1.8	1.8	1.7	1.7	1.7
Ni	0.0002	170.8	959.5	264.5	46.9	13.7	14.8	25.6	14.1	27.3
V	0.0007	19.7	45.9	21.3	15.5	15.1	15.0	14.4	14.7	15.4
Pb	0.0002	346.8	1607.0	934.6	152.5	27.9	15.5	14.1	11.3	11.8
Zn	0.0009	228.7	1089.1	488.4	122.3	50.3	43.8	9.7	11.6	14.5
Cd	0.0012	2.1	9.3	4.8	0.9	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3
Cu	0.0003	5.5	23.9	12.8	1.9	0.9	0.6	0.5	2.4	0.8

Table 18. Seasonal and size-segregated comparison of soil enrichment factors for metal elements in summer.

X	Crust	$(C_x/C_{Al})_{Aerosol}/(C_x/C_{Al})_{Crust}$								
		Total	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	> 9.0
K	0.3483	6.0	24.5	16.4	2.4	1.0	0.9	0.9	0.7	1.0
Na	0.3595	5.8	28.2	11.5	2.1	1.0	0.8	1.2	0.7	1.0
Mg	0.1654	1.2	1.1	0.9	1.4	1.4	1.3	1.2	1.0	1.6
Fe	0.4353	2.0	3.5	2.6	3.1	1.6	1.6	1.5	1.5	1.1
Ca	0.3731	1.1	0.0	0.7	1.1	1.1	1.1	1.3	0.6	3.2
Co	0.0001	117.0	496.5	242.4	71.9	0.0	13.9	53.4	20.3	37.8
Ti	0.0093	3.4	4.5	1.9	2.2	2.8	4.3	4.5	4.1	2.8
Mn	0.0075	3.9	11.2	9.9	0.1	2.2	2.0	2.1	1.5	2.5
Ni	0.0002	334.7	2092.2	0.0	441.2	1.0	23.5	56.5	37.9	25.1
V	0.0007	43.9	212.8	115.7	0.0	8.8	5.7	4.5	1.7	2.3
Pb	0.0002	696.0	2446.8	2212.6	513.2	226.9	74.8	0.0	6.8	86.6
Zn	0.0009	177.9	723.0	507.8	109.8	9.7	13.7	0.0	2.2	56.8
Cd	0.0012	9.1	51.7	13.9	3.7	0.0	1.0	1.4	0.8	0.6
Cu	0.0003	2.6	18.3	0.0	0.3	0.1	0.5	0.2	0.5	0.9

Table 19. Seasonal and size-segregated comparison of soil enrichment factors for metal elements in fall.

X	Crust	$(C_x/C_{Al})_{Aerosol}/(C_x/C_{Al})_{Crust}$								
		Total	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	> 9.0
K	0.3483	1.2	4.0	1.4	1.3	0.6	0.8	0.4	0.4	0.4
Na	0.3595	1.1	0.7	0.3	1.0	1.2	1.8	1.0	1.5	1.3
Mg	0.1654	0.9	0.9	0.3	1.0	1.2	1.3	0.8	1.0	0.8
Fe	0.4353	0.5	0.6	0.2	0.5	0.6	0.6	0.4	0.5	0.4
Ca	0.3731	1.2	1.9	0.5	0.8	1.3	1.5	0.9	1.3	1.1
Co	0.0001	11.8	52.3	8.7	6.7	6.2	4.7	7.2	5.2	3.7
Ti	0.0093	2.1	5.9	0.9	1.9	1.7	1.7	1.4	2.1	1.2
Mn	0.0075	2.0	7.0	2.3	2.4	1.3	1.0	0.7	0.8	0.9
Ni	0.0002	41.3	168.0	56.5	11.6	14.8	10.4	13.2	4.9	51.0
V	0.0007	11.3	66.1	8.9	4.5	2.4	2.9	2.5	1.7	1.4
Pb	0.0002	918.6	2561.6	1978.4	605.2	947.6	137.4	53.4	27.6	1037.8
Zn	0.0009	87.9	429.8	63.4	114.8	8.7	30.1	30.6	0.0	26.1
Cd	0.0012	1.4	6.2	1.7	1.1	0.6	0.6	0.4	0.4	0.2
Cu	0.0003	2.7	10.5	3.9	1.7	0.0	0.4	2.3	1.9	1.2

5) 역궤적 분석에 의한 대기 이동궤적 조사

제주도는 인구밀도가 낮고 자체 오염원이 거의 없는 청정지역이다. 그러나 제주도 대기질은 외부에서 유입된 미세먼지나 여러 오염물질의 영향을 받고 있는 것으로 조사되고 있다. 따라서 측정 기간 동안에 기단의 이동 경로를 추적하면 이러한 오염물질의 장거리 이동 경로를 파악할 수 있다. 이를 위해 본 연구 기간에 채취한 대기 에어로졸 성분의 유입경로를 역궤적 분석(backward trajectory analysis)을 실시하여 추적하였다.

역궤적 분석은 출발점 고도 850 mb 면인 1500 m로 설정하였고, 출발시간은 해당 날짜의 매 00 UTC로 정하였다. 역궤적 분석은 미국해양대기국 (NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 HYSPLIT 4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다. 또 풍향, 풍속 자료는 NOAA의 북반구 FNL (FiNaL run at NCEP) 자료를 이용하였다. 이 때 FNL 자료의 수평격자는 위도와 경도 각각 190.5 km이며, 연직구조는 지표부터 20 hPa까지 14층으로 구성되어 있다. 그리고 중국에서 발생한 대기오염물질의 경우 대략 4일 이내에 한반도에 도달한다는 점을 감안하여 모사시간은 5일(120시간)로 설정하였다(국립환경연구원, 2005). 그리고 측정 지점의 좌표는 한라산 1100 고지 (33.21°N, 126.27°E)를 기점으로 설정하였다.

본 연구에서는 2006년 봄철에 6회, 여름과 가을철에 각각 1회씩, 총 8회에 걸쳐 에어로졸 시료를 채취하였고, 이 시기에 기단의 이동궤적을 추적하여 Figure. 12~19에 나타내었다. 먼저 1차(2006년 3월 10~12일)와 2차(4월 1~10일)는 황사기간으로 역궤적 분석 결과 공기 덩어리(air parcel)가 시베리아에서 발원하여 몽고와 중국 동부를 거쳐 제주지역으로 이동한 것으로 조사되었다. 3차(4월 10~17일) 측정은 비황사 기간으로 공기가 시베리아와 중국의 동부에서 발원하여 황해와 동해를 거쳐 제주도로 유입되었다. 또 황사기간인 4차(4월 18~23일) 측정기간에는 시베리아에서 발원한 공기가 몽고와 중국의 동부를 거쳐 유입되었다. 또한 5차(4월 23~26일) 측정 시에는 공기 덩어리가 중국의 동북부를 거쳐 제주로 이동하였고, 6차(4월 30일~5월 2일) 측정 시에는 1~5차와 달리 몽고에서 발원한 공기가 중국 중부와 동부 공업단지를 거쳐 제주로 유입되었음을 알 수 있었다. 반면에 7차(6월 6~16일) 여름철 측정 시에는 대부분 몽골이나 시베리아에서

발원한 공기 덩어리가 황해와 북태평양을 거쳐 제주로 이동하였다. 그리고 8차 (10월 16~25일) 가을철 측정 시에는 대부분이 황해와 동해에서 발원한 공기 덩어리가 일본의 서쪽을 거쳐 제주 지역으로 유입된 것으로 확인되었다.

이상의 기단 이동 궤적을 기초로 이 시기에 채취한 에어로졸 성분의 농도 변화를 비교해 보면, 토양 지표성분인 $nss-Ca^{2+}$ 의 농도는 6차 > 5차 > 1차 > 7차 > 3차 > 4차 > 2차 > 8차의 순으로 나타났다. 그리고 나머지 대표적 토양 기원 성분인 Al, Fe, Ca의 농도 합이 5차 > 6차 > 1차 > 4차 > 3차 > 7차 > 2차 > 8차 순이었다. 이를 종합해 보면, 이들 토양기원의 성분들은 황사기간에 농도가 크게 증가하였고, 특히 황사가 심했던 5차와 6차에서 훨씬 더 높은 농도를 보였다. 그리고 황사 시에 기단의 이동은 주로 몽고와 중국지역을 거쳐 제주도로 유입된 것으로 확인되었다. 반면에 3차, 7차, 8차의 비황사 기간에는 토양 성분들이 상대적으로 낮은 농도를 나타내었고, 이 시기에 공기 덩어리는 대체적으로 중국보다는 황해와 동해를 통해 제주도로 유입되었던 것으로 조사되었다.

또한 대표적인 인위적 기원의 성분들의 경우, $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도는 6차 > 5차 > 1차 > 7차 > 3차 > 4차 > 2차 > 8차 순이고, S의 농도는 5차 > 6차 > 1차 > 4차 > 3차 > 7차 > 2차 > 8차의 순으로 높은 농도를 나타내었다. 이를 기단의 이동 경로와 비교해 보면, 대부분 기단이 중국에서 이동한 황사 시에 이들 인위적 기원 성분들이 농도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 또 NO_3^- 의 농도는 6차 > 1차 > 5차 > 2차 > 3차 > 4차 > 7차 > 8차 순으로 높은 농도를 나타내어 토양기원 성분들의 농도 변화와 비슷한 경향을 보였다. 이처럼 인위적 기원의 성분들 역시 토양입자 성분들과 유사하게 중국에서 발원된 공기 덩어리가 제주도로 이동했을 때 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과들을 종합해 보면, 한라산 1100 고지 대기에어로졸의 인위적 기원의 성분들 역시 토양 성분들과 마찬가지로 비황사에 비해 황사 시에, 그리고 기단이 중국에서 발원하여 제주도로 이동했을 때 농도가 증가하는 경향을 보이고 있다.

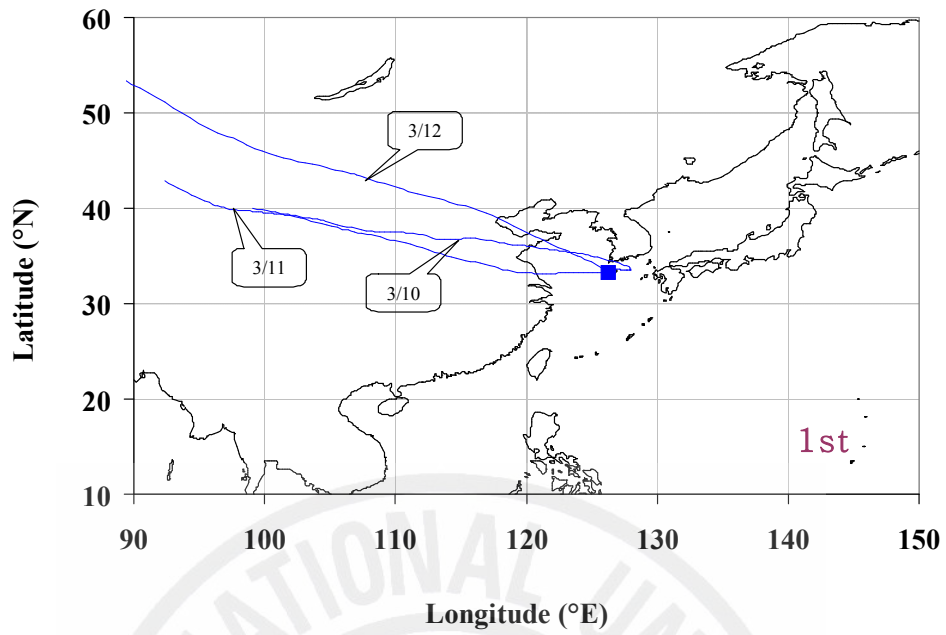


Figure 12. Backward trajectories during the 1st sampling period
(March 10~12, 2006, Asian Dust storm; 3/11-12).

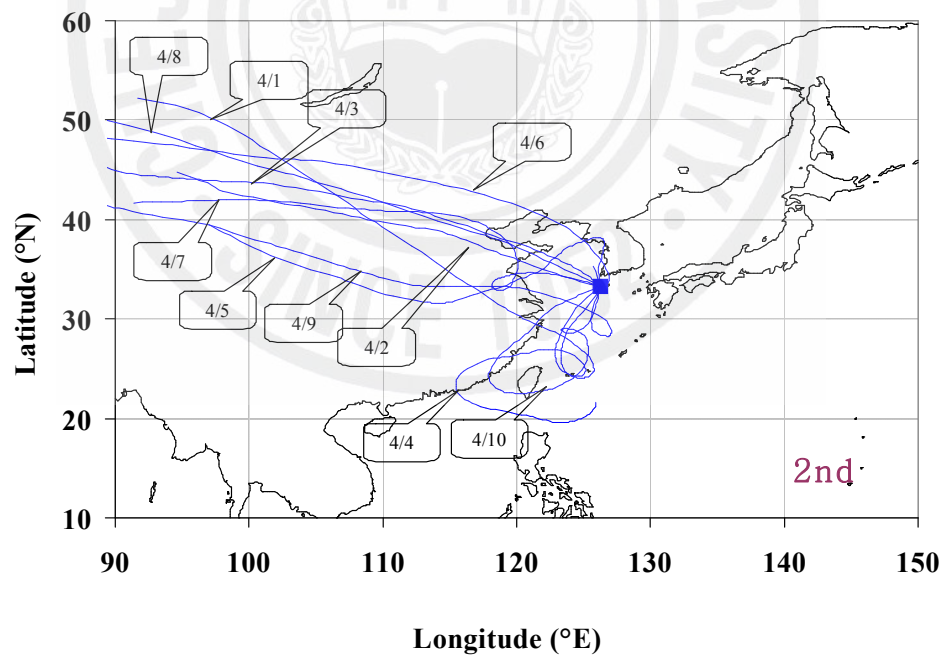


Figure 13. Backward trajectories during the 2nd sampling period
(April 1~10, 2006, Asian Dust storm; 4/7-4/9).

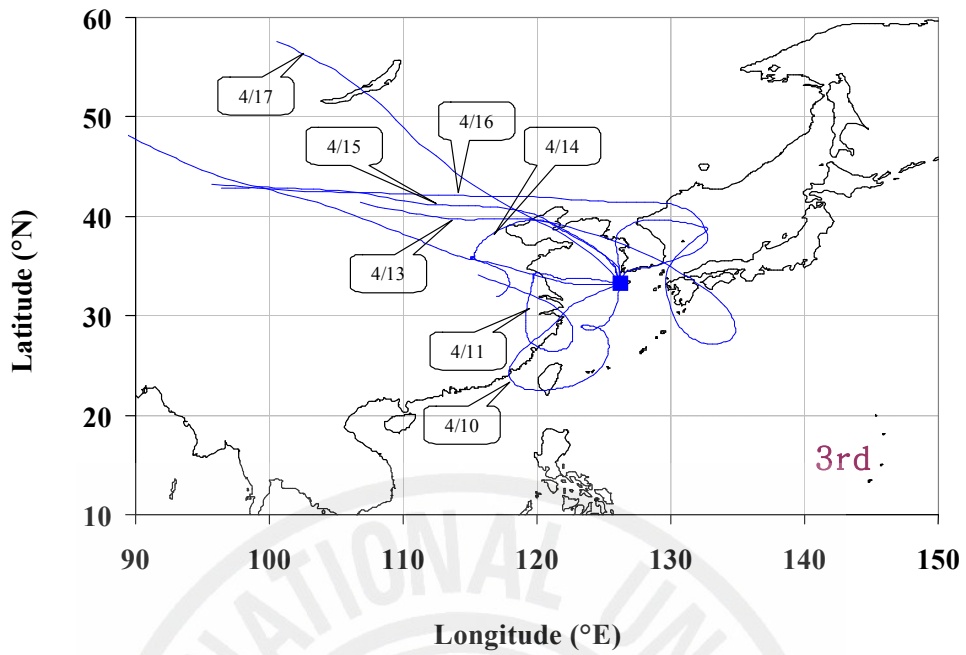


Figure 14. Backward trajectories during the 3rd sampling period (April 10~17, 2006, Non-Asian Dust storm).

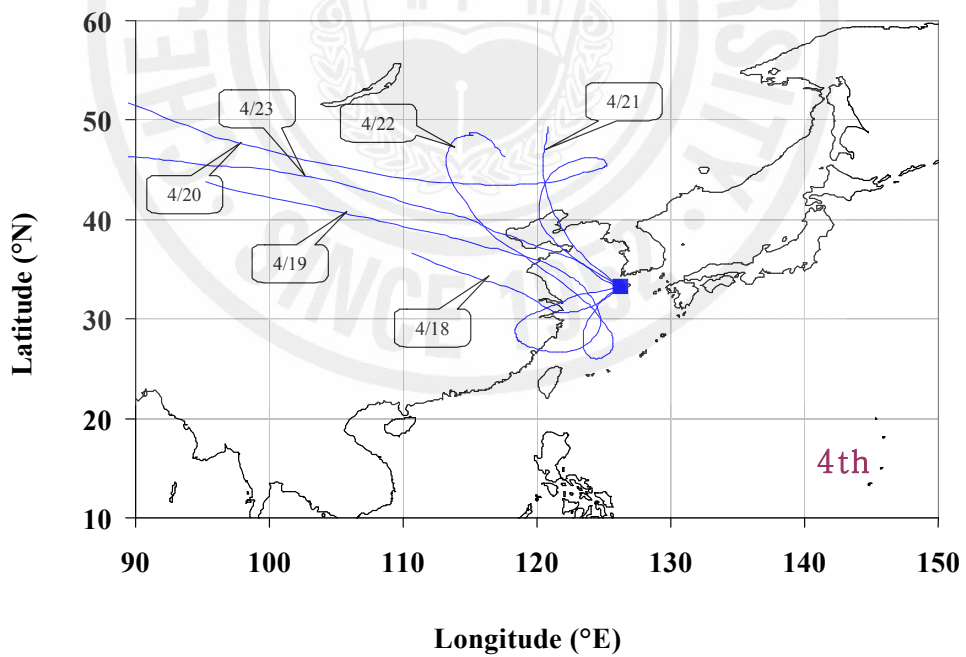


Figure 15. Backward trajectories during the 4th sampling period (April 18~23, 2006, Asian Dust storm; 4/18, 4/19, 4/23).

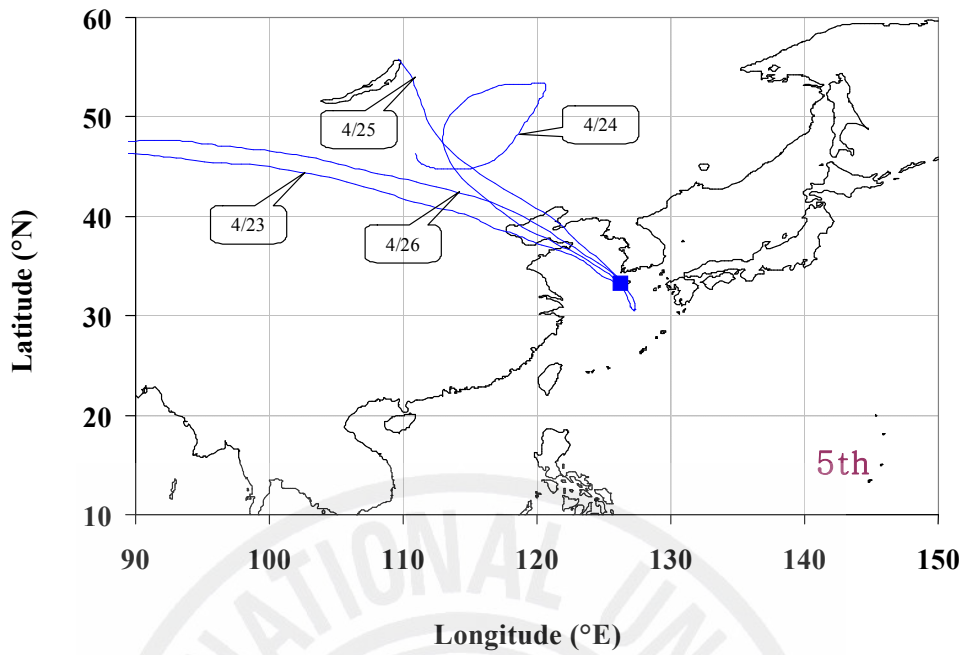


Figure 16. Backward trajectories during the 5th sampling period (April 23~26, 2006, Asian Dust storm; 4/23-4/25).

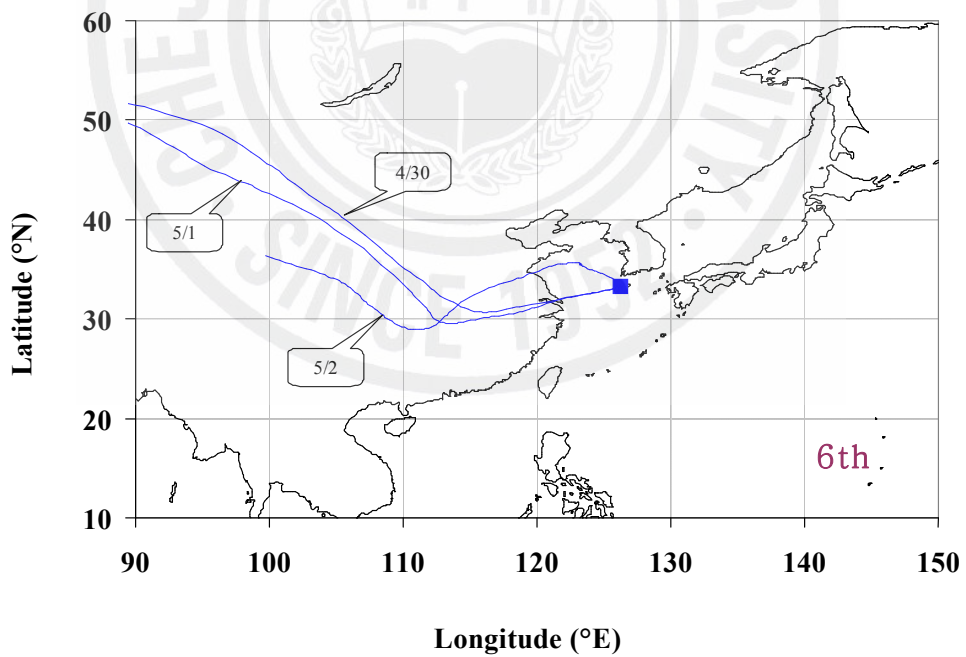


Figure 17. Backward trajectories during the 6th sampling period (April 30~May 2, 2006, Asian Dust storm; 4/30, 5/1).

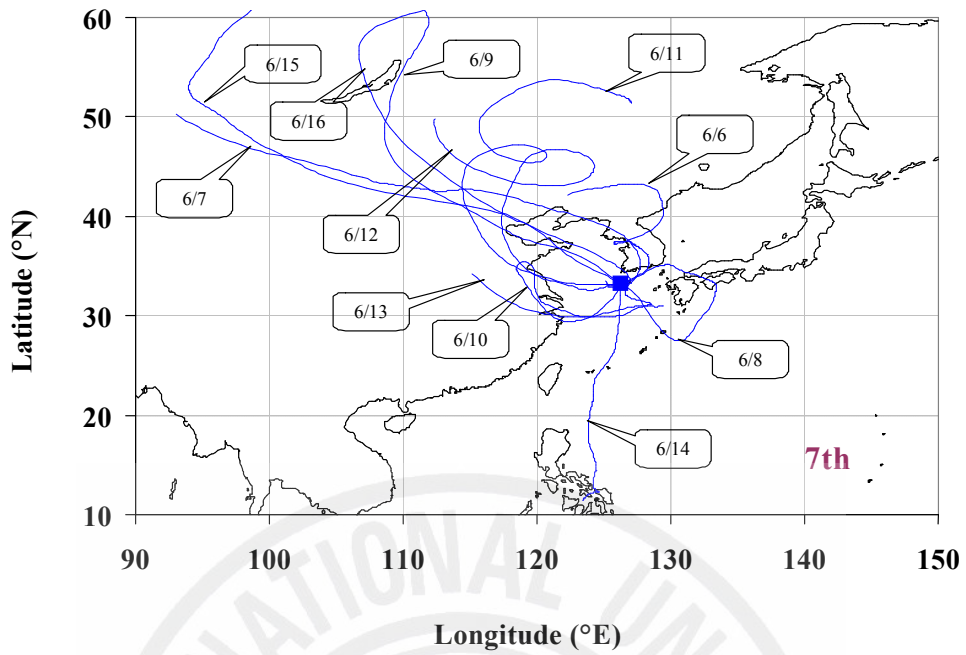


Figure 18. Backward trajectories during the 7th sampling period (June 6~16, 2006, Non-Asian Dust storm).

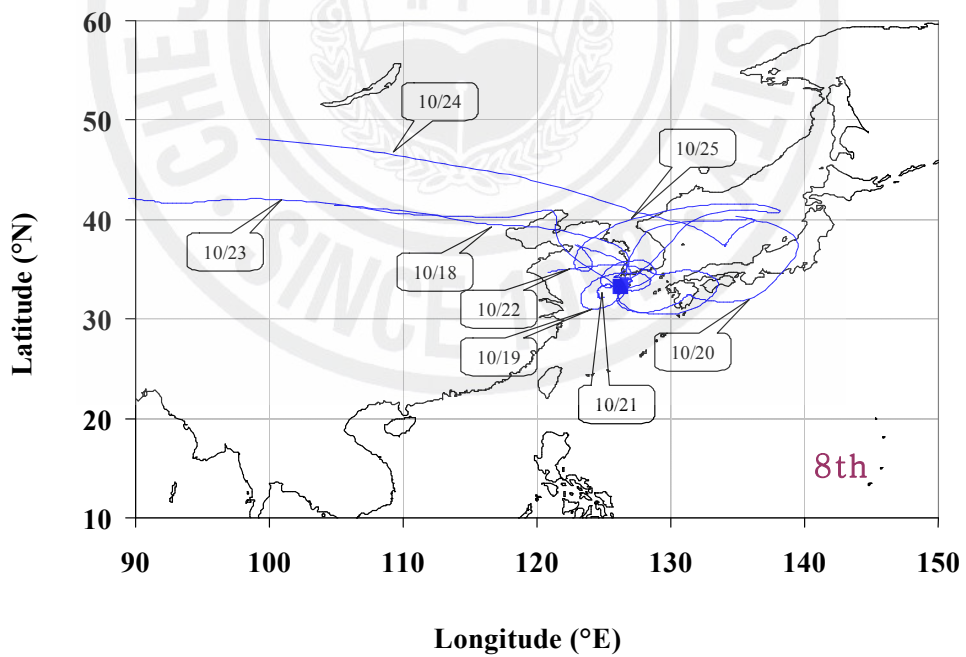


Figure 19. Backward trajectories during the 8th sampling period (October 16~25, 2006, Non-Asian Dust storm).

3. 황사와 비황사 시의 조성 특성

1) 황사와 비황사 농도 비교

황사는 연강수량 400 mm 이하이고, 사막이 대부분인 중국의 서북 건조지역에서 발원된다. 황사현상은 주로 3월과 5월 사이에 일어나며 4월중에 1/3~1/2의 빈도로 발생하고, 1990년대 말 이후에는 12월과 1월에도 황사가 자주 관측되고 있다. 이 때 지표면에서의 풍속은 12~20 m/s 정도이고, 40~50 m/s 제트기류도 황사를 운반하는데 크게 기여하고 있는 것으로 알려져 있다. 황사현상은 대개 1~3일 정도 지속된 후 양쯔강 부근에서 생긴 이동성 고기압이나 북태평양에서 확장된 고기압에 밀려 소멸되며, 심한 경우 일주일 이상 지속되기도 한다.

최근에 황사가 심화되고 있는 원인을 살펴보면, 첫째로 기상 이변에 대한 측면을 생각해 볼 수 있다. 우선 지구 온난화 현상에 따른 기온 상승으로 겨울철 토양의 해동 시간이 빨라지고, 토양 수분 증발의 가속화로 표토 층이 건조해지고 있다. 또한 중국 북방 지역의 강수량 감소로 인해 토양이 그대로 바람에 노출되고 있다. 그리고 내몽고에서 동북 일대에 이르는 온대 편서풍이 현저히 증가하여 토양이 쉽게 강풍에 비산되는 결과를 초래하고 있다. 둘째로는 도시먼지이다. 도시의 건축 시공, 지면 노출, 흙모래 퇴적 등은 강풍의 작용과 차량 운행으로 인해 먼지를 발생한다. 더욱이 석탄 연소와 자동차 배기가스로 인한 연기와 분진 등이 황사 오염을 가중시키고 있다. 셋째는 토지 사막화를 중심으로 하는 생태계 파괴이다. 물론 황사를 야기하는 직접적 요인은 기상 이변에서 찾을 수 있겠지만, 그 심층적 원인은 중국 서북과 화북 지역의 무분별한 삼림 벌채, 그리고 과도한 자원 개발과 방목 등으로 인한 토지 사막화의 확대에 있다고 보인다. 즉, 토지 사막화의 만연과 확장은 바로 황사의 끊이지 않는 원천이며, 최근 들어 황사의 빈번한 발생은 나날이 심각해지는 중국 서북 지역의 사막화에서 그 근본적 원인을 찾을 수 있다(원동욱, 2001).

또한 중국은 동북아시아에서 가장 높은 이산화황 배출량을 나타내고 있다(김용표 등, 1999). 장거리 이동되는 황사의 성상은 발원지에서의 토양성분 이외에도 이동과정 중에서 가스상 물질인 이산화황이나 질소산화물이 입자표면에 흡착되어 황산염이나 질산염이 생성되는 것으로 조사되고 있다(박민하 등, 2002). 이 중

에어로졸 생성에 중요한 역할을 하는 주도적인 물질인 황 화합물은 대류권 하부에 주로 2일에서 1주일 정도 체류하면서 보통 수백에서 수천 km까지 이동이 가능하다. 대기 중에 배출된 SO₂는 장거리이동 과정 중에서 황산염인 입자상으로 변환하여 에어로졸 상태로 존재하고, 지구복사 체계에 영향을 미친다(김원형 등, 2003). 이밖에도 SO₂에서 황산염으로 변환된 에어로졸은 대기 중에 부유하여 몬순지역의 강우 패턴을 변화시키거나 농작물의 감소, 산성화된 미세 입자의 증가, 그리고 시정 장애현상 유발 등 광범위한 영역에 걸쳐 대류권 화학 메커니즘에 영향을 미치고 있는 것으로 보고되고 있다(Huebert et al., 1998).

본 연구에서는 이러한 황사의 영향을 조사하기 위하여, 황사(1차, 2차, 4차, 5차, 6차)와 비황사(3차, 7차, 8차) 기간에 한라산 1100 고지의 대기 에어로졸의 입경별 조성을 비교하였고, 그 결과를 Table 20~21와 Figure 20~25에 나타내었다.

우선 수용성 성분의 농도를 비교한 결과, 황사 시에는 $nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > Na^+ > nss-Ca^{2+} > NH_4^+ > Cl^- > K^+ > Mg^{2+}$ 의 농도 순서를 보였다. 그러나 비황사 시에는 $nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Na^+ > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Cl^-$ 의 순서를 보여, 황사 시에 상대적으로 Na⁺의 농도가 증가하고 NH₄⁺가 감소하는 경향을 나타내었다(Table 20, Figure 20). 이 중 가장 높은 농도를 보이고 있는 nss-SO₄²⁻의 경우, 황사 시 0.41 µg/m³, 비황사시 0.30 µg/m³으로 황사 시에 1.4배 더 높게 나타났다. 다음으로 NO₃⁻은 황사 시에 0.25 µg/m³, 비황사 시에 0.13 µg/m³로 황사 시에 2배 정도 더 증가한 것으로 확인되었다. 두 성분은 모두 인위적 발생기원의 성분으로 nss-SO₄²⁻은 화석연료, 특히 석탄의 사용량과 관련이 크고, NO₃⁻는 에너지 사용량과 큰 관련성을 나타낸다. 이에 반해 NH₄⁺의 황사와 비황사 시 농도비가 0.9배로 황사의 영향을 거의 받지 않는 것으로 확인되었다. 반면에 Na⁺은 황사와 비황사 시 농도비가 4.4배로 황사 시에 훨씬 더 농도가 증가하였다. 그리고 토양기원의 nss-Ca²⁺ 역시 황사와 비황사 시에 농도비가 3.1배로 큰 농도 차이를 나타내었다.

금속, 황 성분의 분석 결과(Table 21, Figure 21~22)에서는 황사 시에 Al > Ca > Fe > S > Na > K > Mg > Zn > Ti > Mn > V > Cr > Ba > Pb > Ni > Cu > Sr > Co > Cd > Mo의 농도 순을 보였다. 그리고 비황사 시에는 S

> Al > Ca > Fe > Na > K > Mg > Pb > Zn > Ti > Mn > Cr > Ba > Ni > V > Sr > Cu > Co > Mo > Cd의 순으로 높은 농도를 나타내었다. 주요 성분들의 농도를 보면, 황사 시에는 대표적 토양기원 성분인 Al, Ca, Fe가 S보다 높은 농도를 나타내는 반면에 비황사 시에는 인위적인 기원인 S가 더 높은 경향을 보였다.

먼저 S의 농도를 보면 황사 시 S의 농도는 $0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비황사 시의 $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 1.5배 더 높은 것으로 조사되었다. S은 토양기원과는 무관한 인위적 기원 성분으로 황사와는 발생기원이 다르다. 그러나 황사 시에 농도가 증가하는 것은 에어로졸에 흡착 또는 반응한 황산염이 황사와 함께 장거리 이동한 것으로 판단된다. 반면에 토양의 주성분인 Al, Ca, Fe는 황사 시 각각 $0.56, 0.42, 0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고 비황사 시에는 $0.17, 0.12, 0.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었다. 이는 비황사 시에 비해 Al은 3.3배, Ca은 3.5배, Fe은 4.2배 정도 더 높은 농도이다. 또한 해양과 토양의 동기 기원을 나타내는 Na과 Mg은 황사 시에 각각 $0.27, 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 비황사 시에는 각각 $0.09, 0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 Na는 3.0배, Mg는 3.8배로 정도 증가하였다. 그리고 절대농도는 낮지만 주로 토양으로부터 유래되는 것으로 알려진 Ti, Mn, Ba, Sr 등은 황사 시에 각각 $18.8, 8.0, 4.8, 2.0 \text{ng}/\text{m}^3$, 비황사 시에 각각 $4.8, 2.4, 1.4, 0.8 \text{ng}/\text{m}^3$ 로 각각 3.9, 3.4, 3.5, 2.7배의 증가를 보였다.

또한 황사와 비황사 시의 입경별 분포를 비교하여 Figure 23~25에 나타내었다. 이 결과를 보면, 질량농도는 황사기간에 조대입자 영역에서 높은 농도를 나타낸 반면, 비황사 기간에는 오히려 미세입자 영역에서 농도가 더 높게 나타났다. 그리고 황사기간에 인위적 기원의 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , S의 농도가 조대입자 영역에서 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 앞에서 논의된 바와 같이, 황사 시 NH_3 가 조대입자에서 산성물질과 반응을 일으키거나 NH_4NO_3 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 등이 응고, 배기와 같은 물리적 과정을 통해 조대입자로 이동된 것으로 추정된다(Yeatman et al., 2001). 또한 산성물질이 토양입자의 CaCO_3 과 반응하여 조대입자에서 황산염 또는 질산염을 생성하기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 현상은 배경농도 지역인 서해안의 덕적도와 제주도 고산 지역에서도 관찰되고 있다. 국립환경과학원 보고서(2007)를 보면, 이와 동일하게 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , S 등이 황사기간에 조대입자 영역에서 농도가 증가하고 있다.

Table 20. Concentrations of water-soluble components during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.

Species	Asian Dust					Non-Asian Dust					AD / NAD
	Mean	Median	Max	Min	S.D.	Mean	Median	Max	Min	S.D.	
NH ₄ ⁺	0.09	0.08	0.21	0.02	0.05	0.09	0.03	0.42	0.01	0.12	0.9
Na ⁺	0.17	0.15	0.44	0.04	0.10	0.04	0.03	0.11	0.00	0.04	4.4
K ⁺	0.04	0.04	0.08	0.00	0.03	0.01	0.01	0.08	0.00	0.02	3.1
nss-Ca ²⁺	0.11	0.07	0.49	0.00	0.12	0.04	0.03	0.13	0.00	0.03	3.1
Mg ²⁺	0.02	0.02	0.05	0.00	0.01	0.02	0.01	0.04	0.00	0.01	1.2
nss-SO ₄ ²⁻	0.41	0.21	1.94	0.05	0.48	0.30	0.10	1.40	0.03	0.34	1.4
NO ₃ ⁻	0.25	0.21	0.84	0.02	0.18	0.13	0.12	0.31	0.01	0.07	2.0
Cl ⁻	0.05	0.02	0.23	0.00	0.06	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	6.2

Table 21. Concentrations of metal and sulfur elements during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.

Species	Asian Dust					Non-Asian Dust					AD/ NAD
	Mean	Median	Max	Min	S.D.	Mean	Median	Max	Min	S.D.	
Al	560.1	421.5	2495.7	6.1	611.1	167.9	129.8	389.1	6.2	120.0	3.3
Fe	419.9	224.7	1611.3	BDL	440.9	99.0	73.2	256.6	3.1	86.6	4.2
Ca	421.4	213.7	1731.5	BDL	478.7	122.0	71.4	467.4	BDL	136.2	3.5
Na	267.1	288.3	529.3	63.8	135.9	88.7	84.5	162.1	2.9	42.3	3.0
K	190.1	134.6	728.2	31.3	167.7	63.9	63.7	130.2	15.6	32.6	3.0
Mg	156.0	81.6	558.1	4.4	154.7	40.8	30.1	111.3	1.3	35.3	3.8
S	349.4	265.1	1342.1	75.3	284.1	235.3	147.9	854.4	21.4	222.6	1.5
Ti	18.8	11.9	100.0	BDL	23.5	4.8	2.3	14.9	0.3	4.4	3.9
Mn	8.0	5.1	34.1	0.5	8.1	2.4	1.9	7.4	0.1	1.8	3.4
Ba	4.8	3.3	20.0	BDL	5.0	1.4	1.0	3.3	0.2	1.1	3.5
Sr	2.0	1.3	6.8	BDL	1.8	0.8	0.6	2.3	BDL	0.6	2.7
Zn	24.0	8.3	178.1	BDL	44.4	5.4	4.1	19.9	BDL	4.5	4.5
V	5.7	3.6	26.2	0.2	6.2	1.1	0.6	3.3	BDL	1.0	5.3
Cr	5.5	3.5	26.7	0.2	6.2	2.1	1.0	7.0	BDL	2.1	2.6
Pb	4.1	2.6	24.4	0.4	5.2	8.4	3.6	54.2	BDL	12.5	0.5
Cu	2.1	1.1	29.0	0.0	4.5	0.5	0.5	1.0	BDL	0.3	3.9
Ni	3.5	2.1	15.3	BDL	3.9	1.3	0.5	9.6	BDL	2.0	2.6
Co	1.5	0.8	6.3	BDL	1.5	0.4	0.3	1.5	BDL	0.4	3.7
Mo	0.1	0.1	0.5	0.0	0.1	0.2	0.2	0.5	BDL	0.2	0.6
Cd	0.3	0.2	1.0	BDL	0.2	0.2	0.1	0.5	BDL	0.1	1.6

BDL : Below Detection Limit

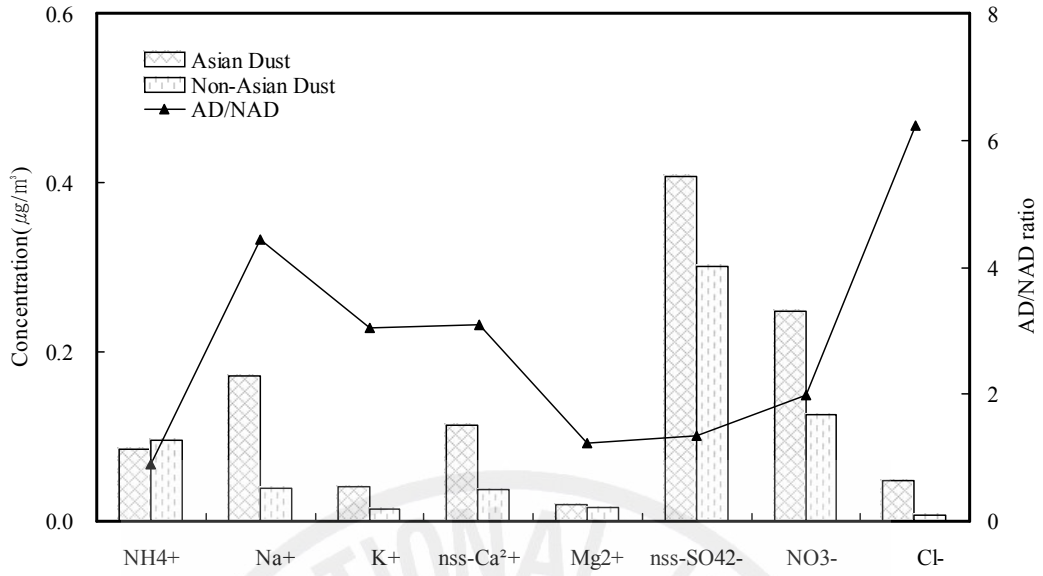


Figure 20. Comparison of concentrations of water-soluble components between Asian Dust and Non-Asian Dust periods.

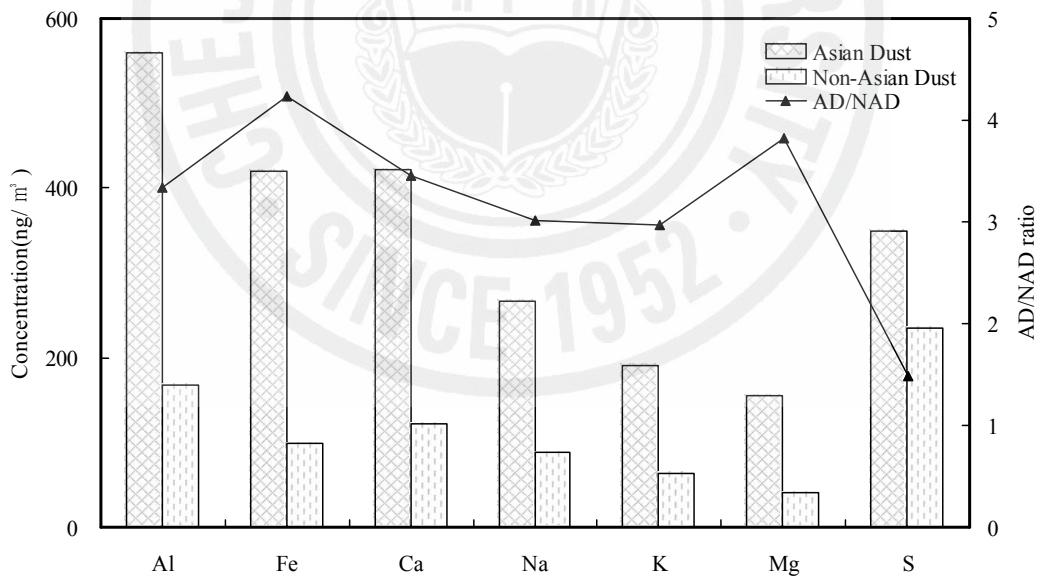


Figure 21. Comparison of concentrations of metal and sulfur elements between Asian Dust and Non-Asian Dust periods.

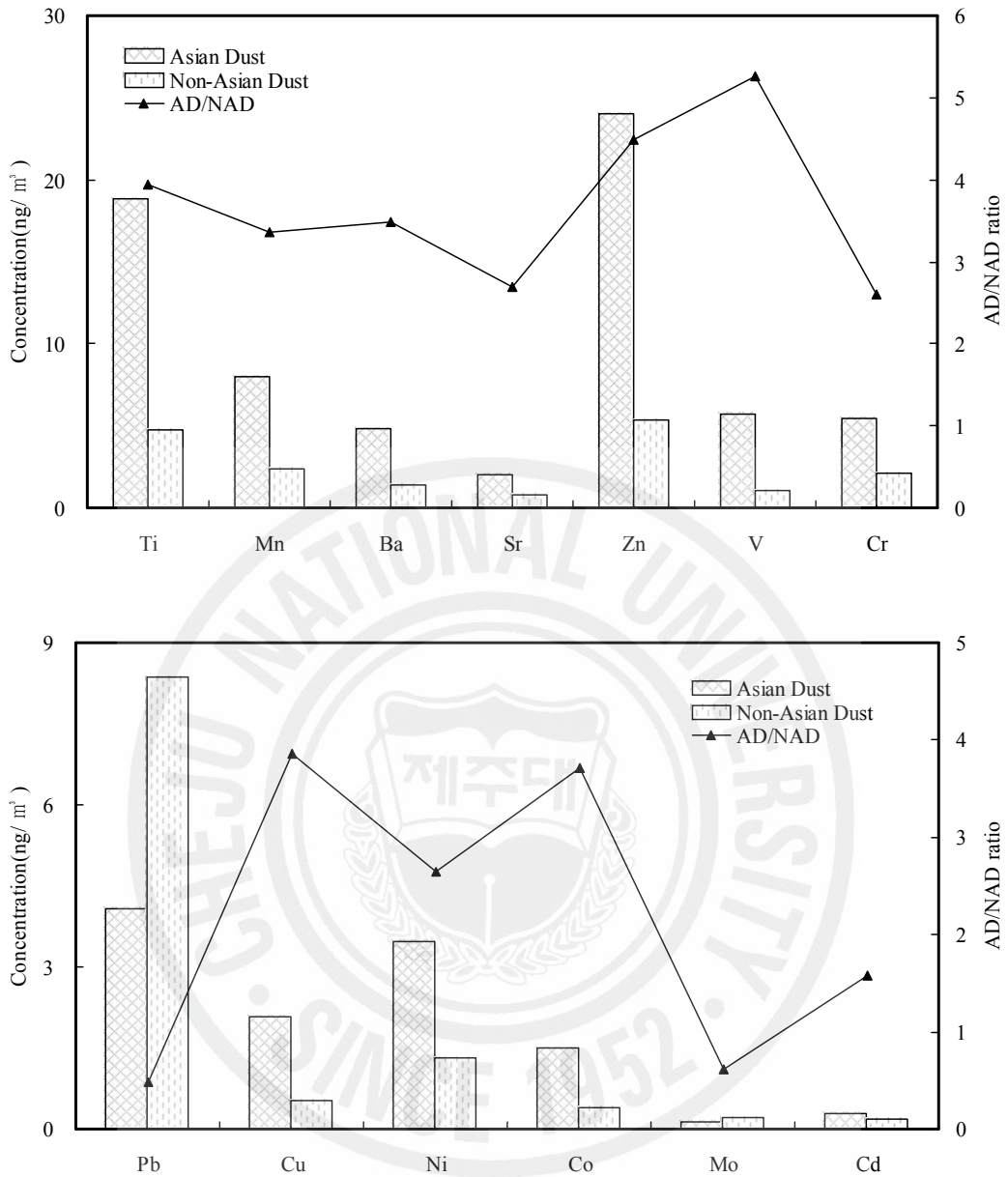


Figure 22. Comparison of concentrations of metal elements between Asian Dust and Non-Asian Dust periods.

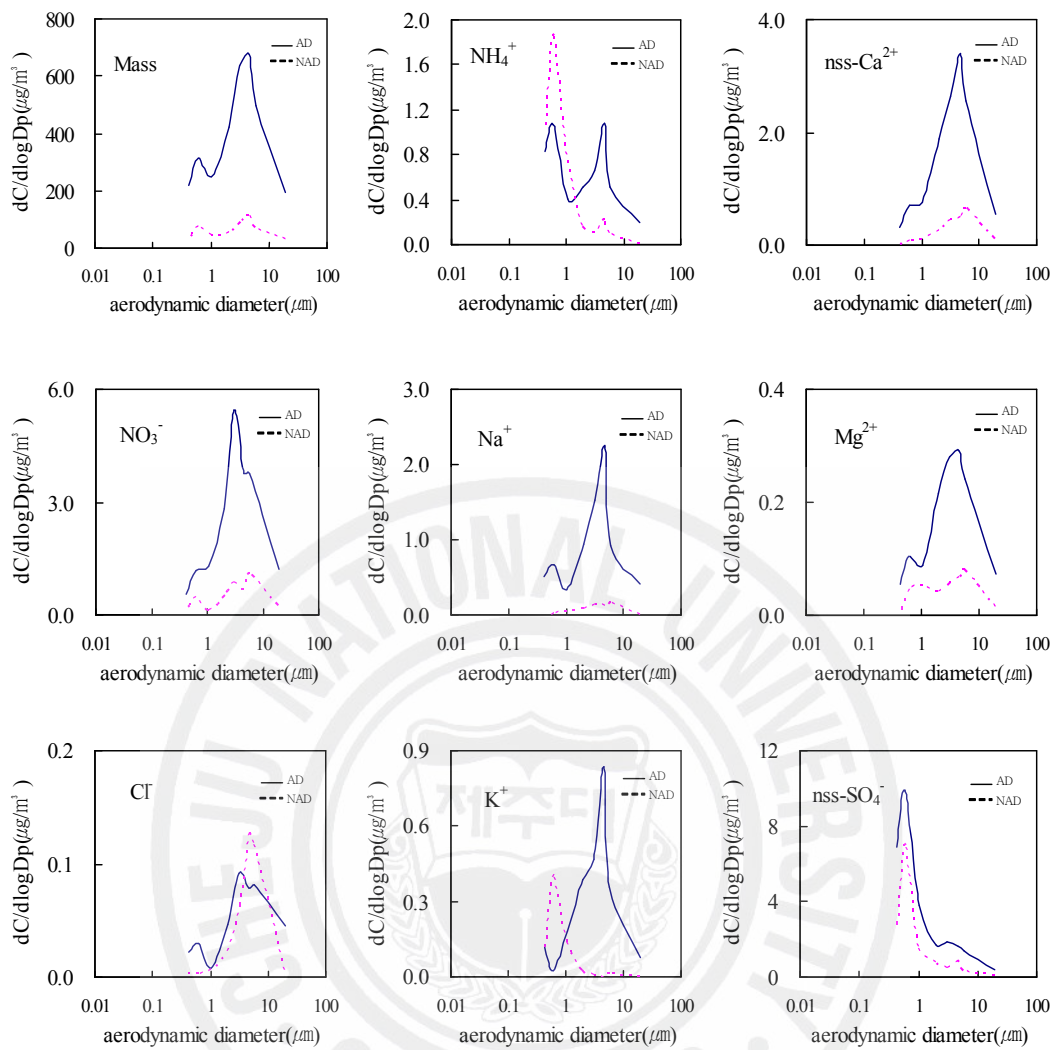


Figure 23. Size distributions of concentrations of water-soluble components in atmospheric aerosols during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.

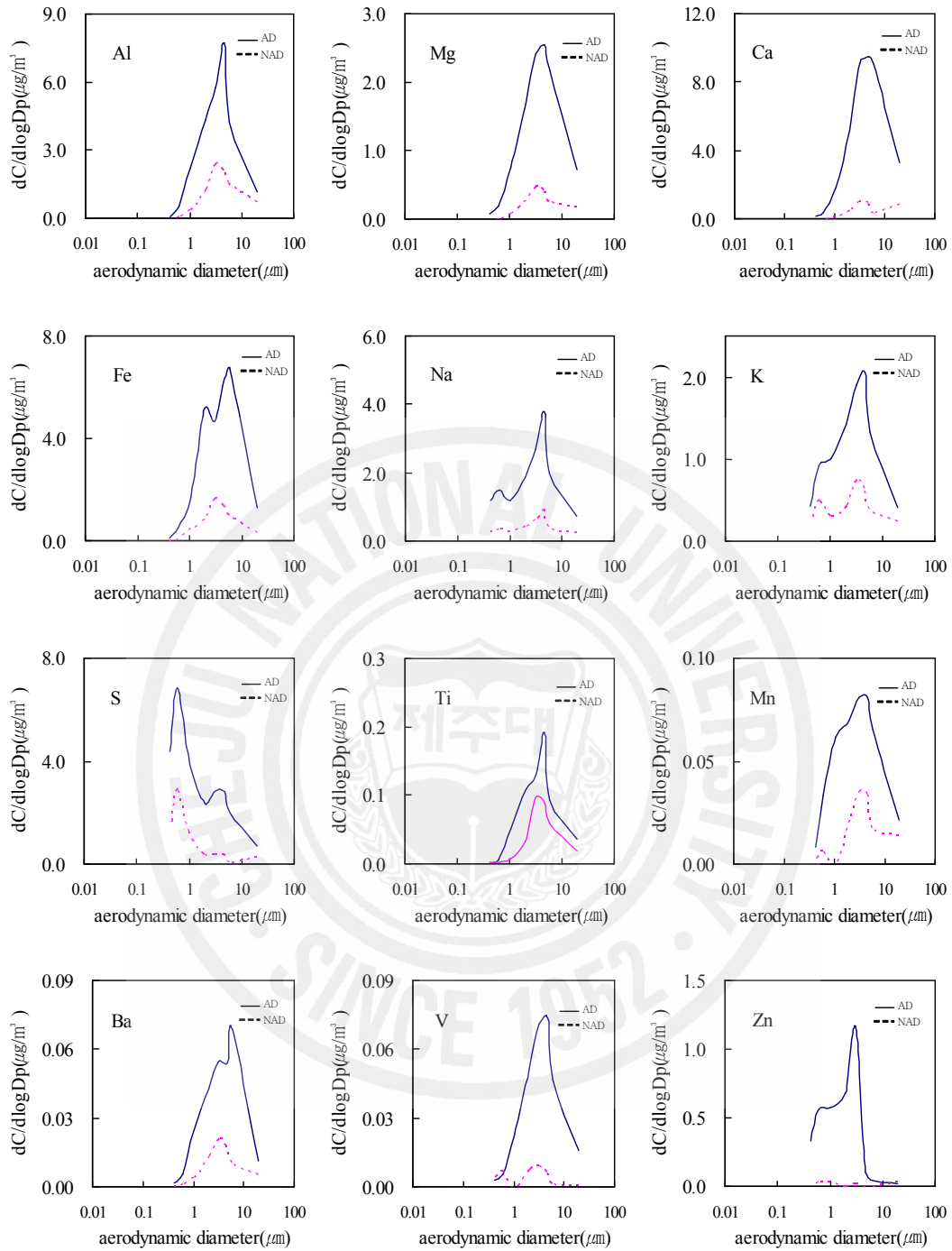


Figure 24. Size distributions of concentrations of metal and sulfur elements in atmospheric aerosols during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.

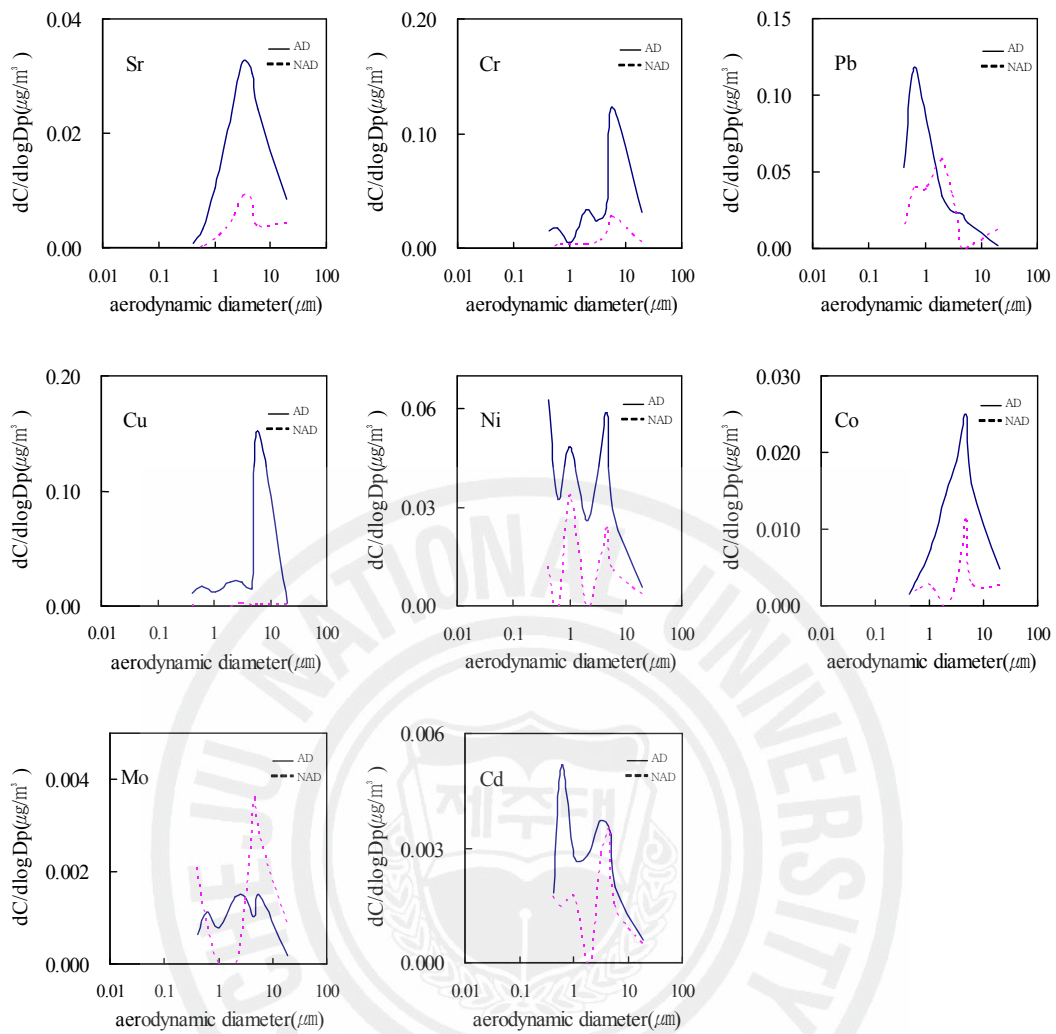


Figure 25. Size distributions of concentrations of metal elements in atmospheric aerosols during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.

2) 성분들 간의 상관성

황사와 비황사 기간에 에어로졸 구성성분들 간의 상관성을 알아보고, 성분들의 발생기원과 특성을 살펴보기 위하여 상관계수를 구하였다. SPSS 통계프로그램을 이용하여 연구기간에 측정된 수용성 성분과 금속 성분들 간의 상관계수(r)를 구하였고, 그 결과를 Table 22~23에 나타내었다.

우선 황사 기간에 주요 수용성 성분들의 상관성을 조사해 본 결과, 해염성분인 Na^+ 과 Cl^- 의 상관계수가 0.86으로 높은 상관관계를 나타내었다. 이는 해수 중의 NaCl 이 대기 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다. 또 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} 과 양이온 성분들(NH_4^+ , Na^+ , K^+ , nss-Ca^{2+} , Mg^{2+}) 간의 상관성을 조사해 본 결과, 이들 중에는 NH_4^+ 과의 상관계수(r)가 0.84로 가장 큰 상관성을 보였다. 이러한 결과로 보아 이들 두 성분은 앞에서 언급한 바와 같이 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 등과 같은 염 상태로 대기 에어로졸에 존재하고 있는 것으로 추정된다. 또 NO_3^- 은 nss-Ca^{2+} 과의 상관계수가 0.89로 가장 높게 나타났다. 일반적으로 NO_3^- 은 주로 인간 활동에 기인한 인위적 기원 성분이다. 반면에 nss-Ca^{2+} 은 대표적인 토양 기원의 성분으로 두 물질의 발생기원은 전혀 다르다. 그러나 이처럼 발생기원이 전혀 다른 두 성분이 큰 상관성을 나타내는 것은 두 성분이 동일한 경로로 대기 중에 유입되고 있음을 의미한다. 따라서 이는 중국에서 발생한 질소산화물이 이동 중에 산화되어 산성물질을 생성하고, 이러한 산성물질이 염기성 토양성분과 반응하여 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 과 같은 질산염을 생성했을 가능성이 큰 것으로 추정된다(Ro et al., 2001).

또한 비황사 기간에는 Na^+ 과 Cl^- 의 상관계수가 0.58로 황사기간에 비해서는 낮은 상관성을 보였다. 이처럼 황사기간에 비해 상관성이 낮은 것은 비황사 기간이 비교적 측정기간이 길고, 또 온도가 높은 여름철 측정이 포함되어 있기 때문에 이 시기에 염소손실(chlorine loss)이 발생했을 가능성이 커 보인다. 반면에 nss-SO_4^{2-} 과 NH_4^+ 의 상관계수는 0.89로, 황사 시와 유사한 값을 보였다. 또한 NO_3^- 과 nss-Ca^{2+} 과의 상관계수는 0.67로 황사 시의 0.89에 비해 상대적으로 낮은 상관성을 나타내었다. 이처럼 비황사 시 이들 두 성분의 상관성이 더 낮은 것은 중국의 영향을 더 적게 받기 때문인 것으로 추정된다. 즉, 황사 시에는 대기가 중국에서 직접 유입되기 때문에 중국에서 발생한 질소산화물의 영향을 크게 받

는다. 그러나 비황사 시에는 대기의 유입 경로가 중국을 거치지 않은 경우가 많기 때문에 질소산화물의 영향이 상대적으로 적게 받아 상관성이 낮아졌을 것으로 추측된다.

한편 금속원소 성분들 간의 상관성을 살펴보면, 황사 시에 토양성분인 Al, Fe, Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr 들 간에 높은 상관관계를 보였다. Al의 경우 Fe, Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr과의 상관계수가 각각 0.94, 0.67, 0.91, 0.98, 0.96, 0.96, 0.90으로 Ca를 제외한 나머지 성분들에 대해서는 상관계수가 0.90으로 아주 높은 상관성을 보였다. Fe 역시 Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr과의 상관계수가 각각 0.84, 0.98, 0.89, 0.94, 0.98, 0.97로 아주 높고, Ca는 K, Ti, Mn, Ba, Sr과 각각 0.91, 0.59, 0.70, 0.78, 0.90의 상관성을 보였다. 이는 토양성분인 Al, Fe, Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr 금속성분들은 모두 동일한 발생기원으로 유래되어 대기 중으로 유입되었을 가능성이 크다는 것을 의미한다. 또한 토양 기원성분이 아닌 해염기원의 성분인 Na와 인위적 기원의 V 성분도 상관계수가 0.97, 0.99로 높은 상관성을 보였는데 이는 발생 기원이 동일하기 때문인 것으로 보인다. 그리고 Na와 V는 다른 기원의 성분이나 토양성분들과 큰 상관성을 나타내는 것으로 보아 토양입자와 동일한 경로로 에어로졸에 유입된 것으로 보인다. 또한 비황사 기간에도 금속 성분들 간의 상관계수가 토양성분인 Al, Fe, Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr 금속성분들 사이에 높은 상관관계를 보였다. Al의 경우 Fe, Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr과의 상관계수가 각각 0.88, 0.79, 0.90, 0.91, 0.84, 0.91, 0.94로 황사기간에 비해서는 낮지만 비교적 높은 상관성을 보였다. 또한 황사 기간에 상관계수가 높았던 해염기원의 성분인 Na와 인위적 기원의 V 성분의 상관계수는 각각 0.60, 0.48로 비황사 기간에는 상관성이 낮아지는 것을 확인 할 수 있었다.

Table 22. Cross correlation of aerosol components during Asian Dust periods.

Components	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	S	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Cr	Pb	Cu	Ni	Co	Mo	Cd	
NH ₄ ⁺	1.00																												
Na ⁺	0.25	1.00																											
K ⁺	0.42	0.71	1.00																										
nss-Ca ²⁺	0.16	0.16	0.45	1.00																									
Mg ²⁺	0.23	0.49	0.62	0.89	1.00																								
nss-SO ₄ ²⁻	0.84	-0.12	0.01	-0.11	-0.10	1.00																							
NO ₃ ⁻	0.11	0.34	0.45	0.89	0.90	-0.12	1.00																						
Cl ⁻	-0.06	0.86	0.39	-0.15	0.23	-0.23	0.08	1.00																					
Al	-0.07	0.21	0.35	0.43	0.50	-0.37	0.34	0.09	1.00																				
Fe	-0.03	0.21	0.43	0.65	0.66	-0.36	0.55	0.03	0.94	1.00																			
Ca	0.02	0.25	0.46	0.84	0.80	-0.32	0.82	-0.02	0.67	0.84	1.00																		
Mg	0.51	0.85	0.82	0.46	0.71	0.06	0.52	-0.55	0.48	0.52	0.53	1.00																	
Na	0.09	0.20	0.38	0.45	0.52	-0.19	0.36	-0.05	0.97	0.93	0.66	0.53	1.00																
K	-0.01	0.27	0.46	0.70	0.73	-0.35	0.65	0.06	0.91	0.98	0.91	0.57	0.91	1.00															
S	0.84	0.04	0.15	0.16	0.19	0.89	0.15	-0.15	-0.16	-0.11	-0.04	0.31	0.02	-0.08	1.00														
Ti	-0.08	0.23	0.31	0.29	0.38	-0.36	0.23	0.15	0.98	0.89	0.59	0.46	0.96	0.86	-0.19	1.00													
Mn	0.04	0.15	0.36	0.49	0.53	-0.23	0.40	0.00	0.96	0.94	0.70	0.50	0.99	0.92	0.02	0.94	1.00												
Ba	-0.03	0.21	0.41	0.57	0.61	-0.34	0.49	0.05	0.96	0.98	0.78	0.51	0.96	0.96	-0.10	0.93	0.97	1.00											
Sr	0.01	0.30	0.51	0.70	0.74	-0.34	0.67	0.07	0.90	0.97	0.90	0.60	0.90	0.99	-0.05	0.85	0.92	0.95	1.00										
Zn	0.42	0.04	0.20	0.50	0.44	0.40	0.50	-0.18	0.03	0.13	0.26	0.29	0.15	0.19	0.64	-0.06	0.19	0.10	0.26	1.00									
V	-0.06	0.20	0.37	0.48	0.54	-0.36	0.41	0.07	0.99	0.96	0.73	0.49	0.98	0.94	-0.14	0.97	0.97	0.98	0.94	0.08	1.00								
Cr	0.07	0.51	0.42	0.39	0.51	-0.21	0.45	0.44	0.47	0.60	0.66	0.57	0.47	0.62	-0.02	0.48	0.47	0.54	0.60	-0.03	0.50	1.00							
Pb	0.67	-0.10	0.02	0.12	0.11	0.80	0.07	-0.22	-0.14	-0.11	-0.11	0.17	0.04	-0.10	0.93	-0.17	0.07	-0.08	-0.07	0.69	-0.13	-0.13	1.00						
Cu	0.15	0.03	0.23	0.64	0.52	0.03	0.53	-0.11	0.16	0.42	0.53	0.23	0.18	0.38	0.15	0.08	0.21	0.37	0.35	0.12	0.18	0.50	0.11	1.00					
Ni	0.42	0.08	0.24	0.33	0.30	0.29	0.21	-0.05	0.32	0.37	0.34	0.37	0.41	0.38	0.54	0.29	0.42	0.35	0.38	0.55	0.33	0.38	0.54	0.23	1.00				
Co	-0.01	0.17	0.38	0.59	0.62	-0.32	0.50	-0.01	0.96	0.97	0.80	0.49	0.96	0.97	-0.07	0.93	0.97	0.98	0.96	0.15	0.98	0.49	-0.06	0.28	0.37	1.00			
Mo	0.50	0.56	0.59	0.42	0.60	0.26	0.52	0.31	0.13	0.25	0.30	0.70	0.22	0.27	0.49	0.08	0.21	0.26	0.33	0.44	0.16	0.25	0.39	0.37	0.23	0.23	1.00		
Cd	0.55	0.05	0.28	0.57	0.56	0.41	0.47	-0.20	0.52	0.57	0.48	0.47	0.66	0.58	0.65	0.47	0.67	0.58	0.60	0.65	0.55	0.21	0.67	0.26	0.56	0.61	0.49	1.00	

Table 23. Cross correlation of aerosol components during Non-Asian Dust periods.

Components	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	S	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Cr	Pb	Cu	Ni	Co	Mo	Cd	
NH ₄ ⁺	1.00																												
Na ⁺	-0.49	1.00																											
K ⁺	0.63	-0.02	1.00																										
nss-Ca ²⁺	-0.41	0.43	-0.04	1.00																									
Mg ²⁺	-0.37	0.02	-0.31	-0.31	1.00																								
nss-SO ₄ ²⁻	0.89	-0.43	0.73	-0.41	-0.35	1.00																							
NO ₃ ⁻	-0.61	0.78	-0.08	0.67	0.22	-0.52	1.00																						
Cl ⁻	-0.55	0.58	-0.27	0.57	0.20	-0.62	0.69	1.00																					
Al	-0.58	0.42	-0.31	0.74	0.02	-0.66	0.69	0.65	1.00																				
Fe	-0.47	0.52	-0.08	0.86	-0.28	-0.52	0.64	0.58	0.88	1.00																			
Ca	-0.44	0.60	-0.11	0.51	-0.15	-0.49	0.61	0.52	0.79	0.74	1.00																		
Mg	-0.59	0.76	0.04	0.61	-0.03	-0.46	0.81	0.46	0.69	0.74	0.76	1.00																	
Na	-0.08	0.24	0.34	0.66	-0.42	0.02	0.41	0.15	0.60	0.77	0.60	0.65	1.00																
K	-0.55	0.68	-0.16	0.72	-0.15	-0.59	0.74	0.62	0.90	0.91	0.93	0.83	0.67	1.00															
S	0.93	-0.38	0.46	-0.46	-0.34	0.84	-0.54	-0.59	-0.56	-0.49	-0.38	-0.55	-0.12	-0.50	1.00														
Ti	-0.52	0.44	-0.25	0.83	-0.23	-0.57	0.60	0.67	0.91	0.93	0.73	0.64	0.67	0.88	-0.54	1.00													
Mn	-0.44	0.27	-0.24	0.70	-0.29	-0.39	0.50	0.32	0.84	0.79	0.75	0.62	0.75	0.81	-0.36	0.84	1.00												
Ba	-0.50	0.53	-0.15	0.81	-0.23	-0.56	0.66	0.57	0.91	0.97	0.79	0.74	0.74	0.95	-0.50	0.94	0.84	1.00											
Sr	-0.55	0.45	-0.25	0.63	-0.06	-0.61	0.63	0.51	0.94	0.84	0.92	0.74	0.65	0.94	-0.49	0.84	0.87	0.89	1.00										
Zn	0.27	-0.33	0.21	-0.09	-0.12	0.31	-0.17	-0.51	0.03	-0.01	0.18	0.06	0.41	0.02	0.38	-0.10	0.28	-0.01	0.21	1.00									
V	-0.19	0.79	0.25	0.52	-0.39	-0.17	0.64	0.42	0.48	0.65	0.65	0.71	0.54	0.74	-0.16	0.56	0.46	0.68	0.52	-0.21	1.00								
Cr	-0.33	0.42	-0.13	0.39	0.13	-0.33	0.51	0.64	0.51	0.42	0.57	0.43	0.25	0.51	-0.29	0.49	0.33	0.38	0.47	-0.05	0.26	1.00							
Pb	0.22	-0.27	-0.06	-0.36	0.42	0.13	-0.12	-0.13	0.00	-0.30	-0.18	-0.20	-0.26	-0.23	0.29	-0.28	-0.17	-0.28	-0.06	0.16	-0.34	0.03	1.00						
Cu	-0.14	0.13	-0.38	-0.05	0.05	-0.12	0.16	0.06	0.18	-0.01	0.28	0.12	-0.03	0.15	0.08	0.08	0.26	0.02	0.21	0.33	-0.04	0.36	0.17	1.00					
Ni	0.17	-0.25	0.21	0.07	-0.07	0.04	-0.22	-0.08	0.02	0.17	-0.07	0.02	0.21	-0.07	0.03	0.01	-0.15	0.02	0.01	0.29	-0.29	0.04	0.16	-0.13	1.00				
Co	-0.19	0.18	0.13	0.60	-0.37	-0.22	0.32	0.28	0.59	0.67	0.67	0.57	0.73	0.64	-0.25	0.64	0.65	0.63	0.69	0.35	0.33	0.32	-0.31	0.05	0.38	1.00			
Mo	0.21	-0.56	-0.18	0.02	0.00	0.05	-0.20	0.07	0.05	-0.19	-0.10	-0.38	-0.11	-0.18	0.11	0.02	0.07	-0.17	-0.02	0.15	-0.42	0.05	0.12	0.15	0.05	0.18	1.00		
Cd	0.33	-0.41	0.36	0.22	-0.34	0.27	-0.23	-0.11	0.06	0.24	-0.07	-0.03	0.48	-0.03	0.13	0.21	0.11	0.11	0.03	0.32	-0.14	-0.07	-0.11	-0.20	0.69	0.52	0.39	1.00	

3) 오염물질의 발생 기원

황사 시 대기 에어로졸 성분들이 주로 어떤 배출원과 연계되어 있는지를 요인 분석(factor analysis)법으로 조사하였다. 한라산 1100 고지 대기 에어로졸 성분의 발생기원과 성분의 특성을 조사하기 위하여, SPSS 통계 프로그램으로 요인분석을 실시하였다. 요인분석은 변수들 간의 상관관계를 이용해 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대기분진 구성 물질의 기원을 분별하고 유추하는데 매우 유용하게 사용된다(강창희 등, 2003). 요인분석은 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하고, 대개 여러 변수들 간의 matrix에서 인자 적재치가 클수록 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론할 수 있다. 요인분석에서 최적인자의 수는 고유값을 1 이상으로 결정하는 것이 일반적이나 스크리 검정(Scree test)이나 선행 이론법에 의할 경우 고유값이 1 이하일 지라도 어느 정도 유의성을 나타낼 수 있다(원태현과 정성원, 1999).

본 연구에서는 입경별로 대기 에어로졸을 채취, 분석한 결과로부터 황사와 비황사로 분류하여 각각에 대한 요인분석을 실시하였다. 이 때 최적인자의 수는 고유값 1 이상으로 각각에 대해 4개의 인자를 추출하였고, Varimax 회전법을 이용하여 요인분석을 실시하였다. 그리고 그 결과를 Table 24~25에 수록하였다.

먼저 황사시의 결과를 보면, 첫 번째 인자는 37.8%의 설명력을 보였고, Al, Fe, K, Mg, Ti, Mn, Ba, Sr, V, Co 등이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 대부분 토양입자의 구성 성분들로 황사 시 1100 고지 지역 대기 에어로졸이 토양 성분들의 유입에 의해 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 두 번째와 세 번째 인자는 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , nss-Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , S, Zn, Pb, Ni, Cd, Ca, Cu 등이 높은 적재값을 나타내었고 각각 18.5, 16.6%의 설명력을 보였다. 이들 성분들은 자동차, 난방 연료, 산업체 등 대부분 인위적 오염기원의 성분과 토양성분이 혼재되어 있다. 네 번째 인자로는 대표적인 해염성분인 Na^+ , K^+ , Cl^- , Na, Mo이 큰 적재치를 나타내고 있으며, 이들 성분들은 대부분이 해염의 지표 성분들로 14.1%의 설명력을 보였다.

또한 비황사시 각 성분들의 발생기원을 조사해 보면, 첫 번째 인자에서는 41.7%의 설명력을 보이고, Na^+ , nss-Ca^{2+} , NO_3^- , Cl^- , Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, Mn, Ba, Sr, V, Cr, Co 성분들이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 주로

토양과 해염 기원의 성분들로, 대체적으로 토양 성분들의 적재값이 크고 이에 비해 상대적으로 해양기원 성분들의 적재값이 낮은 경향을 보였다. 두 번째 인자는 15.9%의 설명력을 보였고, NH_4^+ , K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , S 등이 높은 적재값을 나타내고 있다. 이들 성분들은 모두 인간 활동에 의해 발생하는 인위적 기원의 성분들이다. 세 번째 인자는 11.4%의 설명력을 보이고 Ni, Mo, Cd이 비교적 높은 적재값을 나타내고 있다. 이들 성분들은 주로 광산업이나 제철산업 등에서 발생하는 성분들이다. 네 번째 인자는 Zn, Pb, Cu 등이 높은 적재값을 나타내었고, 7.9%의 설명력을 보였다. 이들 성분들은 토양, 인간 활동, 광물산업 등에서 동시에 발생할 수 있는 다양한 기원을 나타낸다.

이상과 같은 인자분석 결과를 종합적으로 살펴보면, 연구기간의 한라산 1100 고지 에어로졸은 황사 시에는 토양 입자가 가장 크게 영향을 미쳤고, 다음으로는 인위적인 요인, 그리고 그 다음으로 해양의 영향을 많이 받은 것으로 추정된다. 반면에 비황사 시에는 토양의 영향이 가장 크고 다음으로 해양의 영향이 컸던 것으로 추정된다. 그리고 다음으로는 인간 활동에 의한 인위적 요인이 영향을 미쳤던 것으로 판단된다.

Table 24. Results of varimax factor analysis for aerosol components during Asian Dust periods.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
NH ₄ ⁺	-0.06	0.85	0.01	0.29
Na ⁺	0.08	-0.01	0.08	0.98
K ⁺	0.26	0.17	0.29	0.72
Mg ²⁺	0.39	0.16	0.76	0.40
NO ₃ ⁻	0.25	0.10	0.88	0.23
Cl ⁻	-0.01	-0.22	-0.15	0.87
nss-Ca ²⁺	0.35	0.16	0.89	0.05
nss-SO ₄ ²⁻	-0.31	0.87	-0.14	-0.05
Al	0.98	-0.06	0.09	0.12
Fe	0.91	-0.04	0.38	0.12
Ca	0.62	-0.05	0.71	0.14
Na	0.38	0.30	0.25	0.81
K	0.97	0.13	0.09	0.12
Mg	0.88	-0.03	0.44	0.16
S	-0.11	0.97	0.07	0.06
Ti	0.98	-0.09	-0.05	0.15
Mn	0.97	0.12	0.15	0.06
Ba	0.94	-0.02	0.28	0.12
Sr	0.86	0.01	0.44	0.19
Zn	0.04	0.69	0.41	-0.05
V	0.98	-0.05	0.15	0.11
Cr	0.43	-0.09	0.34	0.49
Pb	-0.07	0.94	0.02	-0.10
Cu	0.09	0.09	0.73	0.01
Ni	0.37	0.59	0.12	0.05
Co	0.95	0.01	0.28	0.07
Mo	0.05	0.46	0.39	0.57
Cd	0.55	0.73	0.27	-0.02
Eigenvalue	10.6	5.2	4.7	4.0
Variance(%)	37.8	18.5	16.6	14.1
Cumulative(%)	37.8	56.3	72.9	87.0

Table 25. Results of varimax factor analysis for aerosol components during Non-Asian Dust periods.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
NH ₄ ⁺	-0.42	0.79	0.20	0.06
Na ⁺	0.51	-0.16	-0.75	-0.17
K ⁺	-0.02	0.79	-0.06	-0.30
Mg ²⁺	-0.29	-0.61	-0.11	0.28
NO ₃ ⁻	0.67	-0.32	-0.45	-0.04
Cl ⁻	0.51	-0.57	-0.18	-0.19
nss-Ca ²⁺	0.80	-0.14	0.06	-0.33
nss-SO ₄ ²⁻	-0.42	0.85	0.07	0.04
Al	0.88	-0.36	0.04	0.10
Fe	0.93	-0.12	0.01	-0.25
Ca	0.88	-0.08	-0.21	0.19
Na	0.81	-0.09	-0.34	-0.08
K	0.84	0.39	0.14	-0.11
Mg	0.94	-0.17	-0.22	-0.01
S	-0.40	0.77	0.04	0.29
Ti	0.90	-0.27	0.07	-0.16
Mn	0.88	-0.06	0.08	0.18
Ba	0.93	-0.16	-0.06	-0.16
Sr	0.92	-0.22	-0.01	0.19
Zn	0.21	0.49	0.36	0.58
V	0.66	0.21	-0.59	-0.28
Cr	0.50	-0.27	-0.13	0.24
Pb	-0.24	-0.05	0.08	0.57
Cu	0.18	-0.09	-0.01	0.76
Ni	0.09	0.13	0.63	-0.15
Co	0.79	0.14	0.37	-0.07
Mo	-0.06	-0.13	0.66	0.25
Cd	0.22	0.35	0.78	-0.26
Eigenvalue	11.7	4.4	3.2	2.2
Variance(%)	41.7	15.9	11.4	7.9
Cumulative(%)	41.7	57.6	69.0	76.9

IV. 결 론

한라산 1100 고지에 high volume air sampler, PM_{2.5} air sampler, Cascade Impactor를 설치하여 2006년 3월부터 11월까지 대기 에어로졸 시료를 채취하여 분석하였다. 분석 결과로부터 대기 에어로졸의 조성 및 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TSP 에어로졸의 수용성 성분 농도는 $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Cl^- > Mg^{2+}$ 의 순으로, $nss-SO_4^{2-}$ 이 가장 높은 농도($6.8 \pm 6.7 \mu g/m^3$)를 나타내었다. 그리고 인위적 기원의 $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+ , NO_3^- 함량이 전체 성분의 84.6%, 해염기원의 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 함량은 7.9%, 토양기원의 $nss-Ca^{2+}$ 은 4.0%를 차지하였다. 또한 원소 성분의 농도는 $S > Al > Fe > Ca > Mg > Na > K > Zn > Pb > Mn > Ti > Ba > V > Cu > Sr > Cr > Ni > Co > Cd > Mo$ 의 순으로, 인위적 발생기원의 S 농도가 가장 높고, 다음으로 토양기원의 Al, Fe, Ca, 해염 기원의 Na 성분이 높은 농도를 나타내었다. 그리고 이들의 조성은 토양기원(Al, Fe, Ca) 성분 35.4%, 해염 기원(Na, Mg) 성분 14.9%, 인위적 기원(S, Pb, Zn) 성분 42.3%이었다.
2. PM_{2.5} 에어로졸의 수용성 성분 농도는 $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > K^+ > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+} > Cl^-$ 의 순으로, $nss-SO_4^{2-}$ 이 가장 높은 농도($3.95 \mu g/m^3$)를 나타내었다. 그리고 이들 성분들의 조성은 $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+ , NO_3^- 이 90.5%, Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 가 4.6%, K^+ , $nss-Ca^{2+}$ 이 2.0%이었다. 또한 PM_{2.5}/TSP 농도비는 NH_4^+ 1.02, $nss-SO_4^{2-}$ 0.56, K^+ 0.59, Mg^{2+} 0.50으로 주로 미세입자에 포함된 반면, NO_3^- 0.36, Cl^- 0.28, $nss-Ca^{2+}$ 0.26, Na^+ 0.28로 이들 성분들은 상대적으로 조대입자에 많이 분포되었다.
3. 에어로졸 성분들의 농도를 입자크기별로 비교해 본 결과, 인위적 기원의 $nss-SO_4^{2-}$ 과 NH_4^+ 은 2.1 μm 이하의 미세입자에 주로 분포되는 경향을 보였고, NO_3^- 은 주로 2.1~5.8 μm 의 조대입자 영역에 분포하였다. 또 토양기원 성분($nss-Ca^{2+}$)과 해염기원 성분(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})은 주로 조대입자 영역에 분포하는

것으로 확인되었다. 또한 토양의 주성분인 Al, Fe, Ca과 해염기원의 Na, Mg은 조대입자 영역에 높은 농도를 나타내었다. 반면에 인위적 기원의 S, Zn, Pb 등은 미세입자 영역에 분포하였다. 또 비교적 미량인 Ti, Sr, Cr, Mn, Co, Ba, Cu, Mo 성분들은 대부분 조대입자 영역에 분포하는 것으로 조사되었다.

4. 토양 및 해염 농축인자를 조사한 결과, Mg^{2+} 과 Cl^- 는 해염에서, $nss-Ca^{2+}$, Ca, Fe, Mg 등은 토양에서 유래되었지만, 나머지 대부분의 성분들은 토양과 해염 이외의 다른 요인에 의해 대기 에어로졸에 유입되고 있음을 알 수 있었다.
5. 기단의 이동 궤적에 따라 에어로졸 성분의 농도를 비교해 본 결과, 토양기원의 성분들은 물론 인위적 기원의 성분들 역시 황사기간에 농도가 크게 증가하였고, 황사 시에 기단의 이동은 주로 몽고와 중국지역을 거쳐 제주도로 유입된 것으로 확인되었다. 반면에 비황사 기간에는 이들 토양과 인위적 기원 성분들이 상대적으로 낮은 농도를 나타내었고, 이 시기에 공기 덩어리는 대체적으로 중국보다는 황해와 동해를 통해 제주도로 유입되었던 것으로 조사되었다.
6. 황사와 비황사의 농도를 비교한 결과, 황사 시에 토양 기원의 $nss-Ca^{2+}$, Al, Ca, Fe, K, Ti, Mn, Ba, Sr 성분의 농도가 각각 3.1, 3.3, 3.5, 4.2, 3.0, 3.9, 3.4, 3.5, 2.7배 증가하였다. 반면에 인위적 기원의 $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+ , NO_3^- , K^+ , S은 각각 1.4, 0.9, 2.0, 3.1, 1.5배 증가하여 토양 성분들보다는 상대적으로 낮은 증가율을 나타내었다.
7. 에어로졸 성분들 간의 상관성을 확인 해 본 결과, Na^+ 과 Cl^- , $nss-SO_4^{2-}$ 과 NH_4^+ 의 상관계수가 높게 나타났으며, 이들 성분들은 NaCl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HSO_4 등과 같은 염 상태로 대기 에어로졸에 존재하고 있는 것으로 추정된다. 또한 $nss-Ca^{2+}$, Al, Fe, Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr 등과 같은 토양기원 성분들 간의 상관성이 크고, 이러한 상관성은 황사 기간에 더 증가하는 경향을 나타내었다.
8. 요인분석에 의해 에어로졸 성분의 발생기원을 조사해 본 결과, 한라산 1100 고지 에어로졸은 황사 시에는 토양 입자가 가장 크게 영향을 미쳤고, 다음으로 인위적인 요인, 그 다음으로 해양의 영향을 많이 받은 것으로 추정된다. 반면에 비황사 시에는 토양의 영향이 가장 크고 다음으로 해양의 영향, 그 다음으로 인위적 요인이 영향을 미쳤던 것으로 판단된다.

V. 참 고 문 헌

- 1) 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997 ~ 2001년 제주도 고산지역 PM_{2.5} 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
- 2) 김영성 (2003) 대기 중 잔류성 유기오염물질과 중금속의 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 19(2), 113-132.
- 3) 김용표, 배귀남, 지준호, 진현철, 문길주 (1999) 제주도 고산에서의 에어로솔 입경분포별 조성: 1998년 4월 측정 연구, 한국대기환경학회지, 15(5), 677-685.
- 4) 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
- 5) 김성천, 강달선, 차영희 (2000) 대기 부유분진의 입경별 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 26(2), 108-115.
- 6) 김지영, 전영신, 조하만, 최재천, 남재철, 김산 (2000) 도시지역과 농촌지역에 내린 강수의 중화 특성, 한국기상학회지, 36(1), 1524.
- 7) 국립환경연구원 (2005) 배경농도지역 장거리 이동 오염물질 집중 조사 V, 최종보고서, p301
- 8) 박경운, 이호근, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1994) 제주도 고산 측정소에서 대기 오염 배경농도 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(4), 252-259.
- 9) 박민하, 김용표, 강창희 (2002) 비해염 황산염에 대한 질산염의 비로 살펴본 대기오염물질의 변화: 1992~1999년 고산 측정자료, 한국대기환경학회지, 18(3), 247-252.
- 10) 박찬구, 이수미, 기원주, 김기현, 모세영 (2001) 황사가 서울시 대기중 PAHs 농도에 미치는 영향, 한국대기환경학회지, 17, 179-192.
- 11) 백남준, 이종훈, 김용표, 문길주 (1996) 1994년 6월 서울지역 시정장애의 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 12(4), 407-419.
- 12) 송정화(2005) 제주도 대기부유분진의 입경별 조성 특성, 제주대학교 석사학위 논문.

- 13) 신도식, 김산, 김정식, 차주완 (1999) 안면도에서 1998년 봄철에 관측된 황사의 광학적 특징, 한국대기환경학회지, 15(6), 739-746.
- 14) 신찬성(2003) 제주 배경농도지역 대기 에어로졸 조성의 장기 변동 및 특성에 관한 연구, 제주대학교 박사학위 논문
- 15) 신훈중 이태정, 김동술 (1996) 대기부유분진 중 미량 금속원소의 입경별 농도분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 12(1), 67-77.
- 16) 안승구, 김경남, 김무훈, 동종인, 명소영, 박대원, 원양수, 정중태, 조완근, 차준석 (2001) 최신환경화학, 동아출판사, 277.
- 17) 윤순창, 이강웅 (1998) 서울지역의 시정장애 요인에 관한 연구, 한국기상학회지, 26(2), 111-120.
- 18) 원동욱 (2001) 중국 황사 문제와 동북아 환경 협력의 과제, 환경과생명, 통권 (28), p192-193
- 19) 원태현, 정성원 (1999) 한글 SPSS 아카데미, 고려정보산업, p370-375.
- 20) 전영신, 부경은, 김지영, 이미혜, 최재천, 신도식, 정관영, 김남욱, 이영복, 박기준, 민희경, 조경숙 (1999) 황사현상과 관련된 에어로졸 특성 연구, 기상연구소(MR990A20).
- 21) 전종갑, 예상욱, 권민호, 정용승 (1999) 황사의 장거리 수송과 관련된 대기 순환 유형의 분류, 한국기상학회지, 35(4), 575-586.
- 22) Andreae, M.O., Crutzen, P.J. (1997) Atmospheric aerosols : biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, Science 276, 1052-1058.
- 23) Arao K., Y. Ishizaka (1986) Model inter comparison study of oln g range transport and sulfur deposition in east asia J. Meteor. Soc. Japan., 64, 79-93.
- 24) Berico M., A. Luciani, and M. Formignani (1997) Atmospheric aerosols in urban area measurements of TSP and PM₁₀ standards and pulmonary deposition assessmants, *Atomspheric Enviroment*, 31(21), 3659-3665.
- 25) Charlson, R.J., Lagner, H. Rodhe, C.B.L. Eovy, and S. G. Warren (1991) Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic aerosols, *Tellus*, 43AB, 152-163.

- 26) 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.
- 27) Chung, K.Y. and S.U. Park (1995) Characteristic synoptic features associated with the the transport of Asian dust to Korea, *Korean J. Atmos, Sci.*, 31(1), 45-63.
- 28) Conner W. D., R. L. Bennet, W. S. Wehters, and W. E. Willson (1991) Particulate characteristics and wisual effects of the atmosphere at Research Triangle Park, *J. Air Waste Manage, Assoc.*, 41(2), 154-160.
- 29) Fang, G.C., Y.S. Wu, S.H. Huang and J.Y. Rau (2005) Review of atmospheric metallic elements in Asia during 2000-2004, *Atomspheric Enviroment*, 39, 3003-3013.
- 30) Ho, K.F., S.C. Lee, C.K. Chan, J.C. Yu, J.C. Chow, X.H. Yao (2003) Characterization of chemical species in PM2.5 and PM10 aerosols in Hong-Kong, *Atomspheric Enviroment*, 37(1), 31-39.
- 31) Huang, X., I. Olmez, N. K. Aras and G. E. Gorden (1994) Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile, *Atmos. Enciron.*, 28(8), 1385-1391.
- 32) Huebert B., T. Bates (1998) ACE-Asia (Asian Pacific regional Aerosols Characterization Experimental); project propectus, The 2nd ACE-Asia planing metting, Nov. 10-13, Cheju.
- 33) Husar, R.B., et al., 2001. Asian dust events of April 1998. *Journal of Geophysical Research* 106(D16), 18317-18330.
- 34) Jaffe, D., et al., 1999. Transport of Asian air pollution to North America. *Geophysical Reseach Letters* 26, 711-714.
- 35) Kim, Y.P., et al., 1998. Monitoring of air pollutants at Kosan, Cheju island, Korea, during March-April 1994. *Journal of Applied Meteorology* 37, 1117-1126.
- 36) Koch, D(2001) Transport and direct radiative forcing of carbonaceous and

- sulfate aerosols in the GISSGCM, *Journal of Geophysical Research*, 106, 20311–20332.
- 37) Kurosaki, Y., Mikami, M., 2003. Recent frequent dust events and their relation to surface wind in East Asia. *Geophysical Research Letters* 30(14), 1736.
- 38) Kurosaki, Y., Mikami, M., 2004. Effect of snow cover on threshold wind velocity of dust outbreak. *Geophysical Research Letters* 31, L03106.
- 39) Lee, Y.S., et al., 2006. In situ size-resolved hygroscopic growth and size distributions measurements of Asian dust aerosols of the California coast, in 2003. *Journal of Korean Meteorological Society*, 42(5), 313–321.
- 40) Lee, Y.S., et al., 2006. Seasonal aerosol optical properties at Anmyon-do Global Atmosphere Watch Observatory, Korea. *Journal of Korean Meteorological Society*, 42(5), 265–275
- 41) Lighty, J.S., J.M. Veranth, and A.F. Sarofim (2000) Combustion aerosols: Factors governing their size and composition and implications to human health, *J. Air waste Manag. Assoc.*, 50, 1565–1618.
- 42) Lyons, J.M., C. Venkataraman, H.H. Main and S.K. Frielderlander (1993) Size distributions of trace metals in the atmosphere environment, *Atmospheric Environment*, 27B(2), 237–249.
- 43) Maenhaut, W., De Ridder, D.J.A., Fernandez-Jimenez, M.T., Hooper, M.A., Hooper, B., Nurhayati, M. (2002) Long-term observations of regional aerosol composition at two sites in Indonesia. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189, 259–265.
- 44) Monn C.H., V. Carabias, M. Junker, R. Waeber, M. Karrer, and H. U. Wanner (1997) Small-scale spatial variability of particulate matter < 10 μm (PM_{10}) and nitrogen dioxide, *Atmospheric Environment*, 31(15), 2243–2247.
- 45) Nishikawa, M. and S. Kanamori (1991) Chemical composition of Kosa aerosol (Yellow sand dust) collected in Japan. *Analytical Science*, 7, 1127–1130.

- 46) Oravisjarvi K., K. L. Timonen, T. Wiikinkoski, A. R. Ruuskanen, K. Heinanen, and J. Ruuskanen (2003) Source contributions to PM_{2.5} Particles in the urban air of a town situated close to a steel works, *Atomspheric Enviroment*, 37, 1013-1022.
- 47) Pakkanen, T.A. (1996) Study of formation of coarse particle nitrate aerosol. *Atomspheric Enviroment*, 30, 2475-2482.
- 48) Park M.H., Y.P. Kim, C.H. Kang and S.G. Shim (2004) Aerosol Composition Change between 1992 and 2002 at Gosan, Korea, *Journal of Geophysical Research*, 109(D19S13), 1-7.
- 49) Plate, E., Schulz, M. (1997) Coarse nitrate formation in a coastal area of the North Sea. *Journal of Aerosol Science* 28(Suppl.1), S333-S334.
- 50) Prosero, J. M. (1999) Long-term measurements of the transport of African mineral dust to the southeastern United States; Implications for regional air quality, *Journal of Geophysical Research*, 104, 15917-15927.
- 51) Ro C. U., K.Y. Oh, H.K. Kim, Y. Chun, J. Osan, J. Hoog, and R. Grieken (2001) Chemical speculation of individual atmospheric particles using low-Z electron probe X-ray microanalysis: characterizing Asian Dust deposited with rainwater in Seoul, Korea, *Atomspheric Enviroment*, 35, 4995-5005.
- 52) United States Environmental Protection Agency (1996) Air Quality Criteria for Particle Matter, EPA/600/P-95/011, Researcher Triangle Park, N.C.
- 53) Wall, S.M., John, W., Ondo, J.L. (1988) Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. *Atomspheric Enviroment*, 22, 1649-1656.
- 54) Yao, X., Lau, A.P.S., Fang, M., Chan, C.K., H, M. (2003) Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 1-ionrganic ions. *Atomspheric Enviroment*, 37, 2991-3000.

- 55) Yeatman, S.G., L.J. Spokes, and T.D. Jickells (2001) Comparisons of coarse-mode aerosol nitrate and ammonium at two polluted coastal sites, *Atmospheric Environment*, 35, 1321-1335.
- 56) Zhuang, H., Chan, C.K., Fang, M., Wexler, A.S., 1999a Formation of nitrate and non-sea salt sulphate on coarse particles. *Atmospheric Environment*, 33, 4223-4233.



감사의 글

이 논문을 완성하기까지 부족한 저를 이끌어 주시고 도움을 주신 모든 분들께 감사드립니다. 특히 2년의 석사과정 동안 세심한 지도와 배려로 이끌어 주신 강창희 교수님께 머리 숙여 감사드립니다. 그리고 논문이 나오기까지 논문을 지도해 주신 김원형교수님, 정덕상교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 그리고 여러 가지로 부족한 저에게 화학이라는 것을 일깨워 주신 화학과 한성빈, 김덕수, 변종철, 이선주, 이남호 교수님의 가르치심에 깊이 감사드립니다.

또 실험실 생활을 하는데 도움을 주었던 신찬성 선생님, 상범선배, 희철형, 순봉, 희정, 희곤, 민영, 은경, 봉준, 혜림에게도 고마움을 전합니다. 그리고 모든 대학원 선배님과 후배님께도 고마움을 표합니다. 또 옆에서 항상 힘이 되어주는 친구, 충호, 동희, 동범, 권빈 등 알고 있는 모든 친구들과 대학교 동기들 정말 고맙다.

끝으로 저에 대한 무한한 사랑과 희생으로 모든 고통을 감내하고 계시는 부모님, 미경, 정현, 효선이에게 이 모든 영광을 드립니다.