



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

博士學位論文

제주도 고산지역 대기 총부유분진의  
화학 조성에 미치는 영향인자 연구



濟州大學校 大學院

化 學 科

高 希 妊

2010年 8月

# 제주도 고산지역 대기 총부유분진의 화학 조성에 미치는 영향인자 연구

指導教授 姜 昌 禧

高 希 妊

이 論文을 理學 博士學位 論文으로 提出함

2010年 8月

高希妊의 理學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長 \_\_\_\_\_ ①

委 員 \_\_\_\_\_ ①

委 員 \_\_\_\_\_ ①

委 員 \_\_\_\_\_ ①

委 員 \_\_\_\_\_ ①

濟州大學校 大學院

2010年 8月

# Influencing Factors to Chemical Compositions of Atmospheric Total Suspended Particulate at Gosan Site in Jeju Island

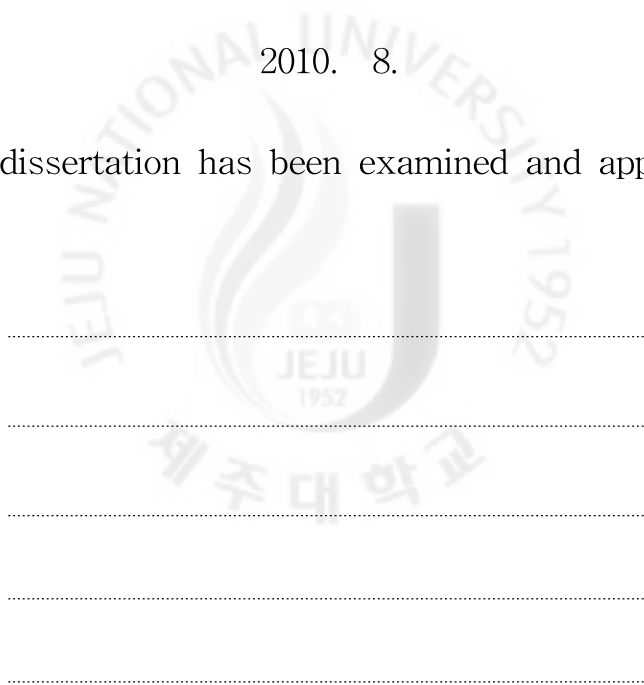
Hee-Jung Ko

(Supervised by professor Chang-Hee Kang)

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

2010. 8.

This dissertation has been examined and approved.



.....  
Date

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

GRADUATE SCHOOL  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

List of Tables .....	iii
List of Figures .....	vi
ABSTRACT .....	ix
I. 서 론 .....	1
II. 실 험 .....	5
1. 측정소 설비 및 측정기기 .....	5
1) 측정소 설비 .....	5
2) 측정기기 .....	5
2. 총부유분진 시료의 채취 및 분석 .....	7
1) 총부유분진 시료채취 .....	7
2) 수용성 성분 분석 .....	8
3) 원소성분 분석 .....	10
4) 역계적 분석 .....	11
III. 결과 및 고찰 .....	13
1. 대기 에어로졸의 조성 .....	13
1) 총부유분진 성분의 농도 .....	13
2) 연도별 농도 비교 .....	22
3) 계절별 농도 비교 .....	32
4) 월별 농도 비교 .....	43
5) 해양 및 토양의 영향 .....	50
2. 기상 현상에 따른 대기 에어로졸 농도 특성 .....	53
1) 황사시의 대기 에어로졸 농도 특성 .....	53
(1) 황사와 비황사 농도 비교 .....	53
(2) 황사와 비황사 입자 성분들 간의 상관성 .....	66

(3) 황사와 비황사 성분의 배출원 특성 .....	70
(4) 황사와 비황사 성분의 풍향별 농도 비교 .....	73
2) 기상인자에 따른 대기 에어로졸 조성 .....	78
(1) 연무, 박무, 안개 시 조성 비교 .....	78
(2) 연무, 박무, 안개 시 에어로졸 성분의 배출원 특성 .....	89
3. 기류의 이동경로별 화학조성 비교 .....	93
1) 역궤적 분석에 의한 기류의 이동 조사 .....	93
(1) 역궤적 분석에 의한 기류의 이동구간 분류 .....	93
(2) 기류 이동구간별 에어로졸 조성 비교 .....	95
(3) 기류 이동구간별 에어로졸 성분의 농도 비교 .....	104
(4) 황사 시의 기류이동 및 에어로졸 성분의 농도 .....	112
2) 기류 이동구간별 배출원 특성 .....	118
3) 기류 이동구간별 해양 및 토양의 영향 .....	122
IV. 결론 .....	124
V. 참고문헌 .....	126

## List of Tables

Table 1. Sampling table for the TSP aerosols collected at Gosan site. ....	8
Table 2. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for ion chromatography analysis. ....	10
Table 3. Instrumental conditions and detection limits (IDL) for ICP-OES analysis. ....	11
Table 4. Concentrations of water-soluble ionic components in TSP aerosols. .....	18
Table 5. Concentrations of elemental components in TSP aerosols. ....	18
Table 6. Annual mean concentrations of ionic components during the year of 1992 and 2008. ....	25
Table 7. Annual mean concentrations of element components during the study. ....	26
Table 8. Seasonal comparison of mean concentrations of ionic components in TSP aerosols. ....	37
Table 9. Seasonal comparison of mean concentrations of elemental components in TSP aerosols. ....	37
Table 10. Monthly mean concentrations of ionic components in TSP aerosols during the of 1992 and 2008. ....	46
Table 11. Monthly mean concentrations of elemental components in TSP aerosols during the study. ....	47
Table 12. Seasonal comparison of seawater enrichment factors for ionic components. ....	52
Table 13. Seasonal comparison of soil enrichment factors for elemental components. ....	52
Table 14. Concentrations and their ratios of ionic components during Asian	

	Dust and Non-Asian Dust event periods. ....	57
Table 15.	Concentrations and their ratios of elemental components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods. ....	58
Table 16.	Cross correlation between aerosol components during Asian Dust event periods. ....	68
Table 17.	Cross correlation between aerosol components during Non-Asian Dust event periods. ....	69
Table 18.	Factor analysis for atmospheric aerosol components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods. ....	72
Table 19.	Concentrations of ionic aerosol components according to the variation of meteorological factors. ....	81
Table 20.	Concentrations of elemental aerosol components according to the variation of meteorological factors. ....	81
Table 21.	Comparison of factor analyses for atmospheric aerosol components during haze, fog, mist and non-event periods. ....	92
Table 22.	Sectional concentrations of ionic components corresponding to the inflow pathway of air mass. ....	97
Table 23.	Sectional concentrations of elemental components corresponding to the inflow pathway of air mass. ....	97
Table 24.	Mean concentrations and the ratios of ionic components corresponding to high and low 5th, 30th percentiles. ....	105
Table 25.	Mean concentrations and the ratios of elemental components corresponding to high and low 5th, 30th percentiles. ....	105
Table 26.	Ionic concentrations in Asian Dust by specific sectors. ....	114
Table 27.	Elemental concentrations in Asian Dust by specific sectors. ....	114
Table 28.	Sectional comparison of factor analyses for atmospheric aerosol components. ....	121
Table 29.	Sectional comparison of sea-salt enrichment factors for ionic aerosol components. ....	123



Table 30. Sectional comparison of soil enrichment factors for elemental aerosol components. .... 123



## List of Figures

Figure 1. Concentration comparison of ionic components in TSP aerosols. ....	19
Figure 2. Composition ratio of ionic components in TSP aerosols. ....	19
Figure 3. Concentration comparison of elemental components in TSP aerosols. .....	20
Figure 4. Composition ratio of elements in TSP aerosols. ....	21
Figure 5. Variation of yearly mean concentrations of ionic components between 1992 and 2008. ....	27
Figure 6. Long-term variations of $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , and $\text{NH}_4^+$ concentrations between 1992 and 2008. ....	28
Figure 7. Long-term variations of $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , and $\text{NH}_4^+$ concentrations between 1992 and 2008. ....	29
Figure 8. Long-term variation of $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ equivalent ratios between 1992 and 2008. ....	30
Figure 9. Comparison of yearly mean concentrations of elemental components during the study. ....	31
Figure 10. Ionic concentrations of TSP aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons. ....	38
Figure 11. Seasonal comparison of mean concentrations of ionic components in TSP aerosols. ....	38
Figure 12. Composition ratios of ionic components in TSP aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons. ....	39
Figure 13. Element concentrations of TSP aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons. ....	40
Figure 14. Seasonal comparison of mean concentrations of elemental components in TSP aerosols. ....	41

Figure 15. Composition ratios of elemental components in TSP aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons. ....	42
Figure 16. Monthly variations of major ionic components in TSP aerosols. ....	48
Figure 17. Monthly comparison of $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ equivalent ratio. ....	48
Figure 18. Monthly variations of major elemental components in TSP aerosols. ....	49
Figure 19. Ion balance between Asian Dust and Non-Asian Dust events. ....	59
Figure 20. Ionic concentrations of TSP aerosols during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods. ....	60
Figure 21. Comparison of ionic concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust events. ....	61
Figure 22. Composition ratios of ionic aerosol components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods. ....	62
Figure 23. Element concentrations of TSP aerosols during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods. ....	63
Figure 24. Comparison of element concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust events. ....	64
Figure 25. Composition ratios of elemental aerosol components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods. ....	65
Figure 26. Variations of ionic concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) as a function of wind direction during Asian dust event period. ....	74
Figure 27. Variations of ionic concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) as a function of wind direction during Non-Asian dust event period. ....	75
Figure 28. Variations of element concentrations ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) as a function of wind direction during Asian dust event period. ....	76
Figure 29. Variations of elemental concentrations ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) as a function of wind direction during Non-Asian dust event period. ....	77
Figure 30. Concentrations of ionic aerosol component during haze, mist, fog and non-event periods. ....	82

Figure 31. Comparison of ionic concentrations between haze, mist, fog and non-event periods. ....	83
Figure 32. Concentration ratios of ionic aerosol components during haze, mist, and fog event periods. ....	83
Figure 33. Composition ratios of ionic aerosol components during haze, mist, fog and non-event periods. ....	84
Figure 34. Concentrations of elemental aerosol components during haze, mist, fog and non-event periods. ....	85
Figure 35. Comparison of element concentrations between haze, mist, fog and non-event periods. ....	86
Figure 36. Concentration ratios of elemental aerosol components during haze, mist, and fog event periods. ....	87
Figure 37. Composition ratios of elemental aerosol components during haze, mist, fog and non-event periods. ....	88
Figure 38. Divisional sectors of Northeast Asia for backward trajectory analysis based on Gosan site. ....	94
Figure 39. Frequency ratios by five sectional inflow pathways of air mass moving into Gosan area. ....	94
Figure 40. Concentrations comparison of ionic aerosol components in each sector corresponding to the inflow pathway of air mass. ....	98
Figure 41. Sectional comparison of ionic aerosol component concentrations corresponding to the inflow pathway of air mass. ....	99
Figure 42. Concentrations comparison of elemental aerosol components in each sector corresponding to the inflow pathway of air mass. ....	100
Figure 43. Sectional comparison of elemental aerosol component concentrations corresponding to the inflow pathway of air mass. ....	101
Figure 44. Sectional comparison of ionic aerosol compositions; the inflow pathways of air mass moving into Gosan area were classified into five sectors. ....	102

Figure 45. Sectional comparison of elemental aerosol compositions; the inflow pathways of air mass moving into Gosan area were classified into five sectors. ....	103
Figure 46. 5-Day backward trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of sulfate concentrations. ....	107
Figure 47. 5-Day backward trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of nitrate concentrations. ....	108
Figure 48. 5-Day backward trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of ammonium concentrations. ....	108
Figure 49. 5-Day backward trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of calcium concentrations. ....	109
Figure 50. 5-Day back trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of aluminum concentrations. ....	109
Figure 51. 5-Day backward trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of zinc concentrations. ....	110
Figure 52. 5-Day backward trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of lead concentrations. ....	110
Figure 53. Sectional comparison of high and low 5% of $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Zn and Pb concentrations. ....	111
Figure 54. Divisional sector classification of inflow pathways of air mass in Asian Dust events during the year of 1992 and 2008. ....	113
Figure 55. Concentration comparison of Asian Dust ionic components in specific sectors. ....	115
Figure 56. Sectional comparison of Asian Dust ionic component concentrations. ....	116
Figure 57. Sectional concentrations of Asian Dust elemental component corresponding to the inflow pathway of air mass. ....	116
Figure 58. Sectional comparison of Asian Dust elemental component concentrations. ....	117

## ABSTRACT

The Total Suspended Particulate (TSP) aerosols have been collected at Gosan site, which is one of the background sites in Korea, from 1992 to 2008, and the aerosol components have been analyzed to understand the variation and characteristics of chemical compositions according to the inflow pathway of air mass. The mean concentrations of water-soluble components of TSP aerosols were in the order of  $\text{nss-SO}_4^{2-} \gg \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ , and those of elemental components were in the order of  $\text{S} \gg \text{Na} \gg \text{Al} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Mg} \gg \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Ba} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Sr} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Mo} > \text{Co}$ . In the results of yearly comparison of aerosol compositions, the concentrations of  $\text{NO}_3^-$  had been increased rather smoothly compared to those of  $\text{SO}_4^{2-}$  during the study periods, indicating the change of recent energy consumption patterns in China. Meanwhile the monthly comparison have shown that the concentrations of  $\text{NO}_3^-$  and typical soil-originated components, such as  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Ca, Fe, Ti, Ba, etc., increased remarkably during spring season from March to May, otherwise those of  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  were highest in June. It was found from the sea-salt and soil enrichment factors that  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Mg}^{2+}$  were mostly originated from sea salt particles, but Ca and Fe were delivered from soil particles. The factor analysis verifies that the TSP aerosols in Gosan area have been estimated to be influenced largely by soil sources, followed by anthropogenic and marine sources. From the study of the concentration variations by wind direction, the concentrations of  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  were high in westerly wind, and similarly those of Al, Fe, Ca and Ti increased in northwesterly wind. The concentration ratios of soil-originated  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Fe, Ca, Ti, Mn, Ba and Sr between Asian Dust and Non-Asian Dust storm

periods were 5.6, 7.1, 7.0, 6.5, 3.9, 4.2, 5.0, 4.9, respectively. And the ratios of anthropogenic  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$  and S were 1.2, 2.1, 1.4, 1.6, respectively. The concentration ratios of  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{NH}_4^+$  between haze and non-haze days (Haze/Non-haze) were 3.2, 2.5, 4.3, and those of Mist/Non-mist were 1.7, 1.2, 1.7, respectively. Meanwhile, fog and non-fog days (Fog/Non-fog) were 1.2, 0.6, 1.3, respectively. Eventually, this difference has shown that the concentration ratios of those components were noticeable in haze days. Also, the concentration ratios of anthropogenic S, Pb, Zn elements were in similar trends as the case of ionic components with noticeably increasing in haze days. The backward trajectory analysis has shown that the concentrations of the anthropogenic and soil-originated components, such as  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , Pb,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Zn and Pb, had been increased as the air mass moved from the China Continent (Sector I and Sector II), on the other hand, they had been decreased as the air mass moved from the Northern Pacific (Sector V) into Jeju area.

## I. 서론

아시아지역은 최근 급속한 산업화와 경제 성장으로 에너지 사용량이 급증하고 있고, 다량의 대기오염물질을 배출하고 있다. 아시아지역의 에너지 사용량은 1980년에서 2003년 사이에 두 배 이상 증가했고, 이로 인해 BC (Black Carbon) 28%, OC (Organic Carbon) 30%, CO 64%, NMVOC (Non Methane Volatile Organic Carbon) 108%, SO<sub>2</sub> 119%, NO<sub>x</sub> 176% 등의 대기오염물질 배출 증가율을 보이고 있다. 그리고 2020년에는 2000년에 비해 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NMVOC 배출량이 각각 22%, 44%, 99% 더 증가하며, 특히 NO<sub>x</sub>은 이미 유럽과 북미를 합친 양보다 많고 앞으로도 더욱 증가할 것으로 예측되고 있다(Ohara *et al.*, 2007). 또한 아시아 지역 SO<sub>2</sub> 배출량은 1990년에 33.7 Tg으로 미국과 캐나다(24 Tg)보다는 높고, 유럽(37 Tg)보다는 다소 낮은 수준을 나타내었다. 그리고 지역별로는 중국이 총 22.2 Tg을 배출하여 아시아 전체 배출의 66%, 다음으로 인도가 4.4 Tg으로 13%를 차지한 것으로 나타났다(Arndt *et al.*, 1998). 그러나 이러한 SO<sub>2</sub> 배출량은 연평균 4.7%로 증가하여 2020년에는 최대 80~110 Tg까지 증가할 수도 있을 것으로 예측되고 있다(Foell *et al.*, 1995). 이를 2010년을 기준으로 보면 연간 75 Tg 정도가 되어 유럽(39 Tg)과 미국(16 Tg) 전역의 배출량을 합한 것보다 더 많을 것으로 추측된다(Akimoto, 2003).

우리나라와 인접한 중국은 매년 10 Tg의 황을 SO<sub>2</sub>의 형태로 배출하여 동아시아 지역 SO<sub>2</sub> 배출량의 86% 정도를 차지하는 것으로 보고되고 있다(Akimoto *et al.*, 1994). 이러한 원인은 중국이 아직도 에너지의 대부분을 석탄에 의존하고 있고, 중국에서 생산되는 석탄의 황 함량이 1985년 이전에 1.35%, 1990년에 1.27%, 2000년 1.08% 등으로 비교적 높기 때문이다(Ohara *et al.*, 2007). 이에 비해 우리나라의 연간 SO<sub>2</sub> 배출량은 50만톤(0.5 Tg) 정도로 동북아시아의 4개국(한국, 일본, 중국, 대만) 중 4.6%를 차지하고 있다. 그리고 이 지역 총 배출량의 87%를 차지하는 중국에 비하면 약 5% 정도 수준이다(강공언 등, 1999). 중국의 NO<sub>x</sub> 배출량 역시 1980년에 비해 280%의 빠른 배출 증가율을 보이고 있다(Ohara *et al.*, 2007). 질소산화물은 연간 2.24 Tg의 질소를 NO<sub>x</sub>의 형태로 배출



하여 동아시아 지역 NO<sub>x</sub> 배출량의 69%를 차지하는 것으로 추산되고 있다(김나경 등, 2004). 더욱이 최근 산업체, 자동차 등의 증가에 따른 에너지 수요 확대로 중국의 NO<sub>x</sub> 배출량은 계속해서 급속히 증가할 것으로 예측된다. 그리고 SO<sub>2</sub>의 배출량은 1995년 이후 2020년까지 약 22~40% 정도 증가에 그치지만, NO<sub>x</sub> 배출량은 약 122% 정도까지 증가할 수 있을 것으로 추정하고 있다(Streets *et al.*, 2000). 반면에 우리나라의 연간 NO<sub>x</sub> 배출량은 동북아시아 4개국 중 8%를 차지하여 중국과 일본의 각 70%와 15%에 비해 상대적으로 낮은 배출량을 보이고 있다(강공언 등, 1999).

대기층 하부에 존재하는 산성 침적물이나 광화학 산화물 등은 평균 체류시간이 1~7일 정도로 알려져 있으며 이러한 오염물질들은 보통 수백~수천 km까지 기류를 따라 이동한다. 이러한 오염물질들의 장거리 이동 현상은 인접 국가들 간에 민감한 분쟁 요인으로 부각되고 있다. 최근 동북아 국가들의 급속한 산업화하는 지역의 대기오염을 심화시키고 있고 대기오염물질의 장거리 이동 현상은 인접 국가들 간의 환경문제로 확대되고 있다(Han *et al.*, 2006; Hatakeyama *et al.*, 2001). 아시아 대륙의 동쪽 끝 지점에 위치한 우리나라는 편서풍에 의한 대기오염물질의 장거리 이동 영향을 많이 받고 있는 것으로 확인되고 있다. 특히 인접한 중국에서 이동하는 월경성(trans-boundary) 대기오염물질의 영향이 큰 것으로 나타나고 있고, 이를 평가·관리하기 위한 연구에 관심이 집중되고 있다. 이를 위해 우리나라에서도 한·중·일 장거리이동 대기오염물질 공동연구사업(LTP, Long-range Transboundary Air Pollutants in Northeast Asia) 등을 통해 동북아지역에서 대기오염물질 장거리 이동 현상을 규명하고, 이를 공동으로 관리하기 위한 연구를 수행 중에 있다(강창희 등 2007). Kim 등에 의하면 중국에서 우리나라로 이동되는 황산화물의 양은 매년 9.4만톤을 초과하고 있고, 이는 우리나라 총 침적량의 20%에 해당되는 양으로 나타나고 있다(Kim *et al.*, 2007).

대기 에어로졸을 비롯한 대기오염물질의 장거리 이동 영향을 집중적으로 관측하기 위한 대표적인 연구로는 미국 NASA와 IGAC (International Global Atmospheric Chemistry)가 공동으로 주관한 1991년의 'PEM (Pacific Exploratory Mission)-West A'와 1994년의 'PEM-West B'를 들 수 있다. 'PEM-West A'는 동아시아와 북태평양 지역에서 에어로졸을 비롯한 각종 대기오염물질의 장거리

이동 현상을 파악하기 위한 목적으로 수행되었고, 'PEM-West B'는 북반구의 내륙 여러 나라에서 발생하여 태평양으로 장거리 이동하는 인위적 오염물질의 영향을 조사하기 위한 목적으로 실시되었다(Hoell *et al.*, 1996). 또한 최근에 IGAC 주관 하에 대기에어로졸의 복사 강제력과 기후변화에 미치는 영향을 평가하기 위한 목적으로 'ACE (Aerosol Characterization Experiment)' 프로그램이 수행되었다. 1995년에 실시한 'ACE-1' 프로그램에서는 남반구 해양 에어로졸의 특성을 집중적으로 측정하였고, 1997년에 실시한 'ACE-2' 프로그램에서는 아프리카 북부 사하라 사막지역과 유럽의 인위적인 에어로졸의 영향을 집중적으로 연구하였다. 그리고 2001년에 수행한 'ACE-Asia' 프로그램에서는 아시아 지역에서 발생된 에어로졸의 영향을 집중적으로 측정하였다(Huebert *et al.*, 2003). 이 프로그램에서는 황사를 비롯한 아시아지역 에어로졸의 크기분포, 화학 조성, 광학적 특성을 규명하고, 아시아 에어로졸이 지구온난화 효과를 어느 정도 억제할 수 있는가를 밝히기 위한 목적으로 수행되었다. 그리고 2005년부터는 남아시아 지역에서 발생하는 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 평가하기 위한 목적으로 ABC (Atmospheric Brown Cloud) 프로젝트가 UNEP의 주관 하에 진행 중에 있고, 이 연구는 약 10년간 지속될 예정이다(Nakajima *et al.*, 2007).

입자상 대기오염물질인 에어로졸은 직접적으로 인체 건강 및 산업 활동에 영향을 줄 뿐만 아니라 시정, 지구기후변화에도 크게 영향을 미치는 것으로 나타나고 있어서 집중적인 연구 및 관리가 필요하다. 그리고 발생 기원에 따라 입자의 크기, 밀도, 흡습성 등 물리적 특성이 다르고, 중금속이나 수용성 성분의 함량 등 화학적 조성이 다른 특징을 나타낸다. 또 빛의 흡수와 산란에 의해 지구 복사평형에 영향을 미치고, 응축 핵으로 작용하여 구름 형성에도 관여한다(Takamura *et al.*, 2007; 김평래 등, 2009; Kim *et al.*, 2006). 또한 대기에어로졸은 입자크기에 따라 물리·화학적 특성이 다르고 대기질, 인체 건강에 대한 영향도 다르게 나타난다(김성천 등 2000). 일반적으로 입자크기는 2.5  $\mu\text{m}$ 을 기준으로 조대입자(coarse particle)와 미세입자(fine particle)로 분류된다. 조대입자는 비산된 토양 입자, 해염 등과 같이 기계적 분쇄과정을 거쳐 생성되며 대부분 자연적 발생원에 의해 생성된다. 이러한 조대입자는 주로 화석연료의 불연소 성분, 광공업 시설에서 배출되는 금속 성분, 지각기원 성분, 해수 성분 등을 포함한다. 그리고 일반적

으로 대기 중에서의 체류시간이 짧고, 호흡 시 비강에서 걸러지기 때문에 인체에 대한 피해는 상대적으로 적은 편이다. 그러나 2.5  $\mu\text{m}$  이하의 미세입자는 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 주로 인위적 발생원에 의해 생성된 물질과 기체상 물질이 입자상으로 전환된 2차 오염물질로 구성되어 있다. 이러한 미세입자의 화학 성분은 주로  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , OC (organic carbon), EC (elemental carbon) 등으로 특히 OC,  $\text{SO}_4^{2-}$  농도가 높아 기관장애 등 인체에 직접적인 피해를 일으킨다(Lighty *et al.*, 2000). 또한 주로 0.1~2.0  $\mu\text{m}$ 의 미세입자에 주로 포함된 황산암모늄염, 질산암모늄염 등은 빛의 산란, 흡수, 방출을 통해 시정장애를 유발하고 지구복사 수지에 영향을 미쳐 기후변화에 영향을 주기도 한다. 더욱이 이러한 미세입자는 대기 중에 장기간 체류하기 때문에 발생원으로부터 수백~수천 km까지 장거리 이동하여 국지적인 오염이 주변지역으로 넓게 광역화되는 경향을 보인다(김병곤, 2008; Seinfeld and Pandis, 1998).

동북아시아 지역에서 대기오염물질 장거리 이동 현상을 규명하기 위한 지상 관측 지점으로는 제주도가 아주 적합한 것으로 인식되고 있다. 이는 제주도가 국지 오염원의 방해가 적고 인구밀도가 낮은 청정지역이기 때문에 순수하게 장거리 이동되는 오염물질의 영향을 측정하기에 적합하기 때문이다. 그리고 한반도와 100 km, 중국과 500 km, 일본과는 250 km 이상 떨어져 있고 중국과 일본의 중앙에 위치하고 있어서 동북아시아에서 장거리 이동되는 대기오염물질의 영향을 평가하는데 아주 유리한 지리적 조건을 갖추고 있다(Zhang *et al.*, 2004). 특히 본 연구를 수행한 고산측정소는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치한 청정지역으로 아시아대륙에서 편서풍을 타고 이동하는 대기오염물질의 영향을 평가하기에 적합한 조건을 갖추고 있다. 그리고 'PEM-West A 및 B', 'ACE-Asia', 'ABC' 프로그램에서 지상관측소로 지정되어 이미 여러 차례 대기오염물질 장거리 이동 연구를 수행한 지역이다.

본 연구에서는 이러한 제주도 고산측정소에서 장기간 총부유분진(TSP, Total Suspended Particulate)을 채취하여 주요 성분들을 분석하였다. 그리고 분석 결과로부터 대기에어로졸의 조성, 오염 특성, 기상인자의 영향, 오염물질의 유입경로 등을 조사함으로써 배경지역 대기에어로졸 조성에 영향을 미치는 여러 인자들을 다각적인 방법으로 조사하였다.

## II. 연구 방법

### 1. 측정소 설비 및 측정 기기

#### 1) 측정소 설비

총부유분진(TSP, Total Suspended Particulate)시료는 고산측정소(33°28' N, 127°17' E, 제주특별자치도 제주시 한경면 고산리 소재 수월봉)에서 채취하였다. 고산측정소는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치하고 있고 이동오염원, 점오염원, 면오염원에 의한 영향을 비교적 적게 받는 제주도에서도 가장 청정한 지역이다. 측정 설비는 제주도고층레이더 기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어져 있고, 바다와 인접한 해수면 고도 72 m의 언덕위에 위치하고 있다. 측정소 현장에는 5 평 크기의 컨테이너가 설치되어 있고, 내부에는 측정기기의 탑재 및 기기 작동에 필요한 에어컨, 제습기, AVR 전원공급 장치 등의 설비를 갖추고 있다.

#### 2) 측정기기

##### (1) High Volume Tape Sampler

총부유분진 시료는 High Volume Tape Sampler (KIMOTO Electric Co., 195A, Japan)를 사용하여 채취하였다. 이 샘플러는 롤(roll)테이프형 테프론필터 (Sumitomo Electric Co., PTFE 100 mm×10 m, Japan)를 사용하여 연속적으로 시료를 채취할 수 있는 자동시스템이며, 시료의 채취시간을 임의로 조절할 수 있는 timer가 부착되어 있다. 샘플러는 측정소의 컨테이너 내부에 탑재하였고, 공기 흡입관(길이 7 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) Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrophotometer

총부유분진의 원소성분(S, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V,

Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd)은 ICP-OES (Thermo Jarrell Ash, 모델 IRIS-DUO)를 사용하여 분석하였다. ICP-OES는 simultaneous mode 가능형, radial/axial plasma 선택형이고, 40.68 MHz의 RF frequency를 조사할 수 있도록 구성되어 있다.

### (3) Atomic Absorption Spectrophotometer

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

### (4) Microwave Digestion System

총부유분진의 원소성분은 총부유분진 시료를 혼합산용액에 침적시켜 마이크로파 분해 장치로 용출시켰으며, 마이크로파 분해 장치는 미국 CEM사의 모델 MARS-5를 사용하였다.

### (5) Ion Chromatograph

초기에 이온 성분은 DIONEX 사의 모델 DX-500 Ion Chromatograph를 사용하여 분석하였다. 이 때 음이온 분석에는 IonPac AG4A-SC / IonPac AS4A-SC 분리관을 사용하였고, 검출기는 전기전도도 검출기를 사용하였다. 또한 2001년 이후에는 에어로졸의 주요 양이온 및 음이온 성분들을 Metrohm사의 Modula Ion Chromatograph를 사용하여 분석하였다. 이 때 분리용 컬럼은 음이온 분석에 Metrohm Metrosep A-SUPP-4와 A-SUPP-5 분리관, 그리고 양이온 분석에는 Metrohm Metrosep Cation 1-2-6과 Cation 2-150 분리관을 사용하였고, 검출기는 전기전도도 검출기를 사용하여 분석하였다.

### (6) UV-Visible Spectrophotometer

수용성 양이온 성분 중  $\text{NH}_4^+$ 은 인도페놀법과 Ion Chromatograph법을 병행하여 분석하였고, 인도페놀법에서 발색 시료용액의 흡광도는 스위스 KONTRON사의 모델 UVIKON 860 UV-Visible spectrophotometer를 사용하였다.

## 2. 총부유분진 시료의 채취 및 분석

### 1) 총부유분진 시료 채취

총부유분진 시료는 고산측정소에서 High Volume Tape Sampler(KIMOTO Electric Co., 195A, Japan)와 롤(roll)테이프형 테프론필터(Sumitomo Electric Co., PTFE 100 mm×10 m, Japan)를 사용하여 1992년 3월부터 2008년 12월까지 3일 또는 1일 간격, 24시간 단위로 총 2,478개를 채취하였다. 이 중 2004년 이전까지의 시료는 제주대학교 분석화학실험실에서 본 연구 이전에 총부유분진을 채취, 분석한 자료를 활용하였다(Table 1 참조)(Kang et al., 2009; 강창희 등 2007; Park et al., 2003). 시료 채취 시 공기 유속은 대략 170 L/min이 되도록 조절하였으며, 총 공기의 유량은 기록계의 기록지에 표시된 유속 및 시간을 대조하여 계산하였다. 시료 채취용 롤테이프형 PTFE 필터는 한 개의 롤필터가 완전히 감길 때마다 샘플러로부터 필터를 분리하여, 에어로졸시료가 채취된 부분을 원형으로 잘라낸 뒤 이를 다시 2등분하여 이 중 한 개는 수용성 성분, 나머지 한 개는 원소성분 분석에 이용하였다.

Table 1. Sampling table for the TSP aerosols collected at Gosan site.

Year	Sampling period	Sampling time	Number of samples
1992	Mar - Dec	24 hrs	183
1993	Jan - Dec	24 hrs	221
1994	Jan - Dec	24 hrs	190
1995	Jan - Dec	24 hrs	183
1996	Jan - Jul	24 hrs	117
1997	Mar - Dec	24 hrs	123
1998	Jan - Dec	24 hrs	144
1999	Jan - Dec	24 hrs	115
2000	Jan - Dec	24 hrs	104
2001	Jan - Dec	24 hrs	125
2002	Jan - Dec	24 hrs	140
2003	Jan - Dec	24 hrs	144
2004	Jan - Dec	24 hrs	138
2005	Jan - Dec	24 hrs	116
2006	Jan - Dec	24 hrs	139
2007	Jan - Dec	24 hrs	155
2008	Jan - Dec	24 hrs	141
Total			2,478

## 2) 수용성 성분 분석

### (1) 시료의 전처리

총부유분진 시료가 채취된 시료는 비닐봉지에 밀봉하여  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  냉동고에 보관하였고, 대략 3개월 간격으로 동시에 분석하였다. 수용성 성분 분석용 시료는 총부유분진 시료를 에탄올 0.2 mL로 침적시킨 후 초순수 50 mL를 가하여 용출하였다. 초순수를 가한 시료 용액은 초음파 세척기에서 30분간 초음파를 조사한 후, 재차 진탕기(shaker)에서 1시간 동안 흔들여 수용성 성분들을 용출하였다. 이때 용기는 Nalgen사의 125 mL HDPE병을 사용하였다. 용출액은 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45  $\mu\text{m}$  pore size, 13 mm 또는 25 mm

diameter)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 및 음이온 분석용 시료로 이용하였다.

## (2) 수용성 성분 측정(분석) 방법

2001년까지  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  양이온은 원자흡광광도법(GBC사, 모델 Avanta-P)으로,  $\text{NH}_4^+$ 은 UV-Visible Spectrophotometer (KONTRON사, 모델 UVIKON 860)를 사용하여 인도페놀법으로 분석하였다. 그리고  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  음이온은 IC (Dionex, 모델 DX-500)와 IonPac AG4A-SC 및 IonPac AS4A-SC 분리관을 사용하여 동시에 분석하였고, 유속 1.0 mL/min, 시료주입량 25  $\mu\text{L}$ , 2.25 mM  $\text{NaHCO}_3$ /2.4 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용리액의 분리조건으로 분석하였다. 그러나 2001년 이후에는 모든 수용성 성분을 IC법으로 분석하였다. IC는 2대의 Metrohm Modula IC와 autosampler를 조합한 시스템을 사용하여 양이온과 음이온을 동시에 분석하였다.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  양이온은 Metrohm Modula IC (907 IC pump, 732 IC detector)와 Metrohm Metrosep Cation 1-2-6 분리관을 사용하여 유속 1.0 mL/min, 시료주입량 20  $\mu\text{L}$ , 4.0 mM tartaric acid/1.0 mM pyridine-2,6-dicarboxylic acid 용리액 조건, 또는 Metrohm Metrosep C 2-150 분리관, 1.0 mL/min 유속, 100  $\mu\text{L}$  시료주입량, 2.0 mM Nitric acid 용리액의 조건으로 분석하였다. 또한  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  음이온은 Metrohm Modula IC와 Metrohm Metrosep A-SUPP-4 또는 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관을 사용하여 유속 0.7~1.0 mL/min, 시료주입량 20  $\mu\text{L}$ , 1.8 mM  $\text{NaHCO}_3$ /1.7 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용리액, 0.2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  써프레서 용액의 조건으로 분석하였다. 이 때 기기검출한계(IDL)는 IC 분석용 표준용액(최소농도)을 사용하여 7회 반복 분석 후 측정하였고 정밀도는 측정된 각 값들이 재현성을 측정하여 변동계수(CV)로 비교하였다. 이온성분 분석을 위한 대체적인 IC의 기기검출한계(98% 신뢰수준)와 변동계수는 Table 2와 같다.



Table 2. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for ion chromatography analysis

Species	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
IDL (µg/L)	0.19	0.13	1.62	2.42	1.47	0.40	0.32	0.89
CV (%)	0.03	0.03	0.09	0.06	0.10	0.05	0.04	0.13

### 3) 원소성분 분석

#### (1) 시료의 전처리

2006년 이전 총부유분진 시료의 원소성분은 US EPA Method 3051A의 방법에 따라 마이크로파 분해장치를 사용하여 혼합산(HCl/HNO<sub>3</sub> = 3/1) 용액으로 용출하였다. 그러나 2006년 이후 시료들에 대해서는 US EPA의 ‘Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air (Method IO-3)’의 방법으로 마이크로파 분해장치를 사용하여 혼합산 용액으로 용출하였다. 시료가 채취된 필터를 테프론(PFA) 용기에 넣고 5.55% HNO<sub>3</sub> / 16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가한 후 마이크로파를 조사(1200 W)하였다. 이 때 온도는 10분 동안 180 °C로 상승시키고, 이 온도에서 10분간 유지시킨 후 서서히 상온으로 냉각하였다. 마이크로파 분해를 거친 용액에 3% HNO<sub>3</sub> / 8% HCl 혼합산 5 mL를 넣고 주사기필터(0.45 µm)로 불용성 입자를 거른 후 초순수를 사용하여 용량플라스크에서 25 mL가 되도록 희석하였다.

#### (2) 원소성분 측정(분석) 방법

마이크로파 분해법으로 전처리를 거친 총부유분진의 원소성분들은 ICP-OES 방법으로 20 가지 성분(S, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Zn, Pb, Mn, Ti, Ba, Cu, Sr, V, Ni, Cr, Mo, Cd, Co 등)을 분석하였다. ICP-OES 분석 시 표준용액은 AccuStandard사의 ICP용 1000 µg/mL 용액을 초순수와 혼산 용액으로 희석하여 조제하였다. 이 때 희석용매는 매트릭스 효과를 최소화시키기 위하여 시료의 전처리 과정과 동일한 비율로 HNO<sub>3</sub>과 HCl을 혼합한 용액을 사용하였다. 검정곡선 작성 시 사용한 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 10~5000 µg/L, 저 농도 성

분들은 10~1000 µg/L 범위로 조제하였다. 이 때 20종의 원소성분을 분석하기 위한 ICP-OES의 조건 및 기기검출한계는 Table 3과 같다.

Table 3. Instrumental conditions and detection limits (IDL) for ICP-OES analysis.

Instrument: Thermo Jarrel Ash, Model IRIS-DUO					
RF power: 1150 W					
RF Frequency: 40.68 MHz					
Ar Flow: Carrier = 0.5 L/min, Auxiliary = 1.5 L/min, Coolant = 16.0 L/min					
Pump Rate: 100 rpm					
Operation Mode: Simultaneous or Sequential Mode					
Nublizer: Ultrasonic Nublizer (CETAC Tech., U-5000AT)					
Element	Wavelength (nm)	IDL (µg/L)	Element	Wavelength (nm)	IDL (µg/L)
Al	396.152	~1.5	Fe	259.940	~1.2
Ca	396.847	~0.6	Na	588.995	~1.2
K	766.490	~3.3	Mg	279.553	~0.6
Ti	334.941	~0.6	Mn	257.610	~0.9
Ba	455.403	~0.6	Sr	346.446	~0.6
Zn	202.548	~1.8	V	309.311	~0.9
Cr	267.716	~0.3	Pb	220.353	~0.9
Cu	324.754	~0.9	Ni	231.604	~0.9
Co	237.862	~0.6	Mo	202.030	~0.6
Cd	226.502	~0.3	S	180.731	~4.2

#### 4) 역궤적 분석

일반적으로 대기오염물질은 1.5~4 km 고도를 통해 이동하고, 특히 황사의 경우 대체적으로 500 mb 면의 아래층에서 이동되며, 주로 700 mb 면이나 850 mb 면의 하층 바람에 의해 수송되는 것으로 알려져 있다. 또한 700 mb와 850 mb 기압면에 대한 역궤적(backward trajectory)은 일기도를 이용하여 직접 작성이 가능하고, 대기 경계층 이동을 보다 잘 묘사하는 중층개기의 바람 이동을 살펴 볼 수 있는 장점을 지니고 있다. 따라서 본 연구에서도 역궤적 분석을 위한 출발점 고도를 850 mb 면인 1500 m 로 설정하였고, 출발시간은 해당 날짜의 매 00

UTC(한국 표준시, 09:00)를 이용하였다. 역궤적 분석은 미국해양대기국(NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다. 그리고 고산지역(33°28' N, 경도 127°17' E)을 도착지점으로 5일간의 역궤적 경로를 모사하였고, 기상 자료는 미국 NCEP (National Center for Environmental Prediction)의 중규모 기상모델(MRF)인 GDAS (global data assimilation system) 데이터를 이용하였다. 이 때 자료 동화 과정의 마지막 단계에서 얻어진 FNL (Final Run meteorological data) 자료는 1일 4회 6시간 간격 (00, 06, 12, 18 UTC)의 모델링을 통해 얻어지고 있으며, 시간 기상자료와 그 다음 6시간 동안의 시간별 예보자료로 구성되어 있다(김경원 등 2008; 김나경, 2003; Draxler, 1996).



### III. 결과 및 고찰

#### 1. 대기 에어로졸의 조성

##### 1) 총부유분진 성분의 농도

본 연구에서 1992년 3월부터 2008년 12월까지 국내 배경지역인 제주도 고산 측정소에서 채취한 총부유분진의 시료 수는 총 2,478개이며, 이 중 강우일(3 mm 이상)과 황사기간을 제외한 시료수는 총 1,958개이다. 이들 시료의 수용성 이온성분과 원소성분 분석 결과를 기초로 고산지역 총부유분진 성분의 농도를 조사하였고, 그 결과를 Table 4~5와 Figure 1~4에 수록하였다.

이온성분들의 농도를 나타낸 Table 4~5와 Figure 1~2의 경우, 양이온 당량농도 합( $\Sigma[\text{Cation}]_{eq}$ )과 음이온 당량농도 합( $\Sigma[\text{Anion}]_{eq}$ ) 간의 이온균형(ion balance)을 비교하여 두 값 간 차이가 너무 큰 데이터를 배제함으로써 데이터의 유효성을 확보하기 위한 선별 과정을 거친 결과이다. 앞에서 선택한 총 1,958개 시료들 중에서 다음의 식 (1)에 따라 양이온과 음이온 당량 농도합의 비가 30% 이상 차이 나는 자료는 최종 결과에서 제외하였다(Park *et al.*, 2003; 김나경 등, 2003). 이러한 방법으로 이온균형을 비교하여 30% 이상의 불균형(imbalance) 데이터를 제외한 결과, 전체 시료 중에서 약 8.4%에 해당하는 165개의 자료가 배제되었고 나머지 1,793개의 시료를 대상으로 평균 농도를 산출하였다.

$$0.7 < \frac{\Sigma[\text{Cation}]_{eq}}{\Sigma[\text{Anions}]_{eq}} < 1.3 \quad (1)$$

Table 4에서  $nss\text{-SO}_4^{2-}$ 는 비해염(non-sea salt)  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도로,  $[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.251$ 의 식에 의해  $\text{SO}_4^{2-}$  총 농도에서 해염으로부터 유입된  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도를 뺀 결과이다.  $nss\text{-Ca}^{2+}$  역시 비해염  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농도로  $nss\text{-SO}_4^{2-}$ 과 유사하게  $[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Na}^+] \times 0.04$ 의 식에 의해 계산된 농도이다(Ho *et al.*, 2003). Table 4의 결과에서 보는 바와 같이 1992년 3월부터 2008년 12월까

지 채취한 총 1,793개의 수용성 성분들의 평균 농도는  $nss-SO_4^{2-} \gg Na^+ > Cl^- > NH_4^+ > NO_3^- \gg K^+ > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 의 순으로 높은 농도를 나타내었다. 그리고 총부유분진의 수용성 성분은 인위적 기원 성분( $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ) 함량이 전체의 69.0%를 차지하였고, 다음으로 해염 기원 성분( $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ )이 26.0%, 토양기원 성분( $nss-Ca^{2+}$ )이 2.3%를 차지하였다(Figure 2 참조).

이들 수용성 성분들 중에서는  $nss-SO_4^{2-}$ 가 가장 높은 농도를 나타내었다. 또 전체  $SO_4^{2-}$  중에서  $nss-SO_4^{2-}$ 이 차지하는 비율은 93.6%로  $nss-SO_4^{2-}$ 이 대부분을 차지하였다. 이는 고산 지역이 해안가에 위치하고 있음에도 불구하고  $SO_4^{2-}$ 에 대한 해염성분의 기여도가 낮고, 대부분 외부에서 유입된 인위적 오염원의 영향이 큼을 의미하는 결과이다.  $SO_4^{2-}$  성분은 다양한 연소과정에서 배출된  $SO_2$ 가 광화학반응에 의해  $H_2SO_4$ 로 변환되어  $SO_4^{2-}$  성분을 생성하게 되며(김관수 등, 2001), 인위적으로는 황 함유 화석연료의 연소나 각종 화학공장 등에서 배출되는 것으로 알려져 있다(배수야 등, 2003). 또한 황산은 증기압이 낮아 대기 중에서 대부분 입자로 존재하며, 칼슘, 칼륨, 나트륨과 같은 양이온과 우선적으로 결합한다. 그리고 남은 황산염이 암모니아와 반응하여 입자를 형성하게 된다. 특히 암모니아는 존재하는 산성물질 중에서 황산과 가장 잘 결합하며, 질산, 염산 등과의 반응에 의해 질산암모늄, 염산암모늄을 형성하는 성질은 상대적으로 황산보다 낮은 것으로 알려지고 있다(Ansari and Pandis, 1998). 그리고 대기 중으로 방출된 황화합물은 황산염으로 변화되어 산성우와 건성침착 등의 형태로 주변지역의 생태계와 자연환경, 인체 건강에 해로운 영향을 미치고, 대기 분진 생성에 중요한 역할을 한다. 또 황산염은 입자상 미세먼지 상태로 존재하여 직접적으로 빛을 산란 혹은 흡수시키고, 간접적으로는 구름의 응결핵으로 작용하여 지구복사에 영향을 미친다(Koch, 2001).

또한 인위적 기원의  $NO_3^-$ 과  $NH_4^+$  성분은 각각 1.7, 1.8  $\mu g/m^3$ 의 값을 보여  $nss-SO_4^{2-}$ 와 함께 비교적 높은 농도를 나타내었다.  $NO_3^-$  역시 1차 오염물질인  $NO_x$ 가 산화과정을 거쳐 생성된 2차 오염물질로  $SO_4^{2-}$ 와 마찬가지로 대부분 인위적 요인에 의해 발생된다.  $NO_3^-$ 의 경우 낙뢰나 산불(biomass burning) 등에 의해 자연적으로 발생되어 미세먼지에 유입되기도 한다. 그러나  $NO_3^-$ 의 발생은 대부분 석유의 사용과 관련이 크고, 난방, 자동차, 산업 활동 등의 영향으로 발생되

는 대표적인 인위적인 오염물질이다(Anardenne *et al.*, 1999). 대기 미세입자에서  $\text{NO}_3^-$  성분은 대부분  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  상태로 존재하고 주로  $\text{HNO}_3$ 과  $\text{NH}_3$ 의 반응에 의해 생성된다. 또 조대입자에서는  $\text{NH}_4\text{OH}$ 과 해염입자인  $\text{NaCl}$ 의 반응에 의해  $\text{NaNO}_3$  상태로 존재하는 것으로 알려져 있다(정진희 등, 2008; 신은상 등, 1994; Kadowaki, S., 1977). 그리고  $\text{NH}_4^+$ 은 동물의 배설물, 토지경작, 산업공정 등에 의해 배출되며, 산성강하물에 대해 중성화 기여도가 큰 물질이다(방소영 등, 2004). 자연적으로 발생된  $\text{NH}_3$ 가 대기 중에서 수분에 용해된 후 황산 또는 질산 등과 반응하여 생성되며, 가스상 반응으로 생성되기 때문에 대기 중 농도는 대기 온도와 매우 밀접한 관계가 있다. 그리고 비농업지역의 경우  $\text{NH}_3$ 의 농도가 인구밀도나 교통량 등에 의해 영향을 받는다고 알려져 있다(이학성 등, 1999; Suh *et al.*, 1994).

$\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 의 전구물질인  $\text{SO}_2$ 와  $\text{NO}_x$ 의 배출원이 상당히 다르기 때문에 이들의 상대적 기여도를  $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 의 비로 비교할 필요가 있다. 일반적으로 질산염은 황산염에 비해 더 쉽게 휘발되기 때문에 기온이 높은 여름에는 질산염의 농도가 감소하여  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 가 증가하는 요인이 될 수 있다(Minoura *et al.*, 2006; Wakamatsu *et al.*, 1996). 그리고 도시지역의 미세 에어로졸의 경우,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 에 비해  $\text{NO}_3^-$ 의 기여율이 상대적으로 높은 경향을 보인다. 이는  $\text{NO}_3^-$  발생이 에너지 사용량과 관련성이 크기 때문이다. 선행연구를 보면 청주, 광주, 서울에서  $\text{PM}_{2.5}$ 의  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  농도비가 각각 1.51, 1.16, 0.65의 값을 보이고 있다(Park and Kim, 2004). 또 이보경 등(2005)의 연구에서  $\text{PM}_{2.5}$ 의  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  농도비는 서울이 1.65, 중국 베이징과 상하이에서 각각 1.38(1.08~2.04), 1.74로 나타나고 있다(Wang *et al.*, 2006, 2005a). 이처럼 도시지역에서  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 의 비가 낮은 것은 자동차 운행에 따른  $\text{NO}_x$  배출량이 많기 때문이다. 그러나 본 연구에서  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 의 농도비는 4.37로 선행 연구 결과들보다는 훨씬 큰 값을 나타내었다. 이러한 결과는 문광주 등(2005)과 Lee *et al.*(2001)의 제주도 고산에서 측정된 3.20~7.66의 결과와 아주 유사한 값이다. 이처럼 본 연구에서 총부유분진을 대상으로 시료를 채취했음에도 불구하고  $\text{SO}_4^{2-}$  농도가 상대적으로 더 큰 농도비를 나타내는 것은 에너지 사용에 따른 인위적 오염물질 배출이 도시지역에 비해 고산지역이 훨씬 낮기 때문이며, 고산지역이 앞의 도시지역들에 비해 청정한 상

태임을 의미한다.

한편,  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$ 의 평균 농도는 각각 1.9, 1.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 나타내었다. 이러한 농도는 내륙지방에 비해 상대적으로 높은 결과이며, 이는 고산 측정소의 위치가 해안가에 인접해 있기 때문에 해염 영향이 크게 미친 것으로 보인다(Gordan, 1977). 또  $\text{K}^+$ 의 평균 농도는 0.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 보였으며, K은 이온상태로 존재할 경우, 전체의  $\text{K}^+$ 의 10% 정도가 토양으로부터 발생되고, 나머지  $\text{K}^+$ 는 생체 연소 등 인위적인 오염원의 영향으로부터 발생하는 것으로 나타나고 있다(오미석 등, 2009; McMurry *et al.*, 2004).

또한 고산지역에서 채취한 총 2,478개 총부유분진 시료를 대상으로 원소성분을 분석하여, 강수량이 3 mm 이상인 시료와 이온 불균형(ion imbalance)이 30% 이상인 시료를 뺀 나머지 1,035개 시료의 원소성분 평균농도를 Table 5와 Figure 3에 수록하였다. 결과에서 보듯이 고산지역 총부유분진 시료에서 원소성분의 농도는  $\text{S} \gg \text{Na} \gg \text{Al} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Mg} \gg \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Ba} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Sr} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Mo} > \text{Co}$ 의 순으로 높은 농도를 나타내었다. 일반적으로 이러한 원소성분들의 성분별 발생기원을 보면, Al, Ca, Fe, Mn, Mg 등은 주로 토양의 비산이나 화분의 비산에 의해 에어로졸에 유입된다. 이 중 Fe은 암석의 풍화 등에 의해 토양으로부터 유입되는 자연 발생과 석탄, 중유의 연소, 산화철의 비산 등과 같은 인위적인 오염원으로부터 발생된다(전병일 등, 2005). 반면에 Ni, V 등은 연료의 연소과정, Pb 성분은 주로 자동차의 배출가스에서 발생되며 대부분 유기금속 화합물로 존재하고, Cu, Cd, Zn, Cr 등은 소각 과정, Na, K, Mg 등은 주로 해염에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다(Oraviisjarvi *et al.*, 2003; Fang *et al.*, 2005). 이러한 원소성분들 중에서 대기 중 미세먼자에 포함된 중금속의 발생원은 다양한 연소 과정, 산업 활동, 차량 배출, 폐기물 소각 등과 같은 인위적인 발생원과 토양 먼지의 부유, 해염, 화산 활동, 산불 등과 같은 자연적인 발생원으로 구분할 수 있다.

고산지역 에어로졸 원소성분은 주로 인위적 발생기원을 나타내는 S의 농도가 가장 높고, 다음으로는 해염성분인 Na, 그리고 Al, Fe, Ca 등의 토양성분들이 대체적으로 높은 농도를 보였다. 그리고 이들 조성을 발생원별로 비교해 보면, 인위적 기원의 S, Pb, Zn이 40.5%, 대표적 토양기원 성분인 Al, Fe, Ca이 22.4%,

해염 기원인 Na, Mg이 29.2% 이었다(Figure 4 참조). 그리고 이들 원소성분들의 조성은 인위적 기원 성분들의 농도가 가장 높고, 다음으로 해양과 토양 성분의 함량이 높게 나타나는 경향을 보이고 있다.

이러한 금속원소들 중 극미세입자나 극초미세입자에 함유된 중금속은 장기간 노출될 경우, 지각능력 장애, 호흡기 염증, 폐암 등 인체 주요 장기에 치명적인 손상을 유발할 수 있다(허용수 등, 2008; Allen *et al.*, 2001). 그리고 유기오염물질이 주로 지방 조직에 축적되는데 반해 중금속은 단백질 조직이나 뼈에 축적되는 특성을 보인다. 특히 Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, As, Cr, Ni 등의 중금속은 인체에 허용치 이상으로 흡수되면 특정부위에 축적되는 경향이 있다. 그 예로 Cd은 콩팥, Hg은 간, Pb은 뼈에 축적되어 만성적 독성을 일으키게 된다(김영성 등, 2003). 따라서 미국 환경 보호청(EPA)에서는 대기오염물질 제어 프로그램에서 위해성 평가가 필요한 화학물질을 세그룹, 즉 제1그룹(10종), 제 2그룹(11종; 중금속 포함), 그리고 제 3그룹(20종)으로 분류하고, 이중 발암가능성이 있는 대기오염물질 20종(As, Be, Ni 등의 중금속 포함)에 대해 단위 위해도 추계치를 산정해 놓고 이들에 대한 권고 기준치를 제안하고 있다(Anderson, 1984). 또한 세계보건기구의 경우도 유기성 오염물질과 무기성 오염물질(As, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, V 과 같은 중금속 포함)을 분류한 후, 위해성 평가에 입각하여 각 물질에 대한 권고 기준치를 제안하고 있다(WHO, 1987). 이러한 중금속은 대기 중에 부유하고 있는 미세먼지 입자들에 흡착되어 성분, 조성이나 입자 크기에 따라 인간의 건강이나 생물의 생육에 크게 영향을 미치고 있다(Huang *et al.*, 1994). 고산지역 총부유분진에서 이러한 위해성 중금속의 농도는 상당량의 시료에서 거의 검출한계 미만의 농도를 나타내었고, 평균적으로는 Cd, Cr, Pb 등이 각각 0.9, 2.4, 38 ng/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내는 것으로 조사되었다.



Table 4. Concentrations of water-soluble ionic components in TSP aerosols.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Mean $\pm$ S.D.)	
	Whole data	Selected data <sup>1)</sup>
$\text{NH}_4^+$	1.7 $\pm$ 1.5	1.8 $\pm$ 1.5
$\text{Na}^+$	1.8 $\pm$ 1.4	1.9 $\pm$ 1.4
$\text{K}^+$	0.4 $\pm$ 0.4	0.4 $\pm$ 0.4
$\text{Mg}^{2+}$	0.3 $\pm$ 0.3	0.3 $\pm$ 0.2
$\text{NO}_3^-$	1.7 $\pm$ 1.6	1.7 $\pm$ 1.5
$\text{Cl}^-$	1.7 $\pm$ 2.2	1.8 $\pm$ 2.2
nss- $\text{Ca}^{2+}$	0.4 $\pm$ 0.7	0.4 $\pm$ 0.4
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	6.7 $\pm$ 4.9	7.1 $\pm$ 5.0

<sup>1)</sup> Number of available samples = 1,793

Table 5. Concentrations of elemental components in TSP aerosols.

Species	Concentration ( $\text{ng}/\text{m}^3$ , Mean $\pm$ S.D.)	
	Whole data	Selected data <sup>1)</sup>
S	1904 $\pm$ 1551	2013 $\pm$ 1562
Na	1240 $\pm$ 1013	1244 $\pm$ 924
Al	545 $\pm$ 1454	416 $\pm$ 518
Fe	447 $\pm$ 1177	347 $\pm$ 426
Ca	501 $\pm$ 1267	402 $\pm$ 502
K	366 $\pm$ 572	344 $\pm$ 350
Mg	315 $\pm$ 584	273 $\pm$ 249
Zn	47 $\pm$ 54	48 $\pm$ 52
Pb	38 $\pm$ 62	41 $\pm$ 64
Ti	24 $\pm$ 38	22 $\pm$ 27
Mn	17 $\pm$ 30	16 $\pm$ 18
Ba	5.6 $\pm$ 12	5.0 $\pm$ 9.9
Sr	3.7 $\pm$ 5.6	3.3 $\pm$ 3.1
V	6.0 $\pm$ 9.8	5.1 $\pm$ 4.9
Cr	2.4 $\pm$ 3.7	2.1 $\pm$ 2.5
Cu	4.3 $\pm$ 6.0	4.2 $\pm$ 5.1
Ni	4.3 $\pm$ 7.9	4.1 $\pm$ 7.4
Co	0.6 $\pm$ 1.0	0.5 $\pm$ 0.6
Mo	0.9 $\pm$ 0.8	0.9 $\pm$ 0.8
Cd	0.9 $\pm$ 1.0	0.9 $\pm$ 1.0

<sup>1)</sup> Number of available samples = 1,035

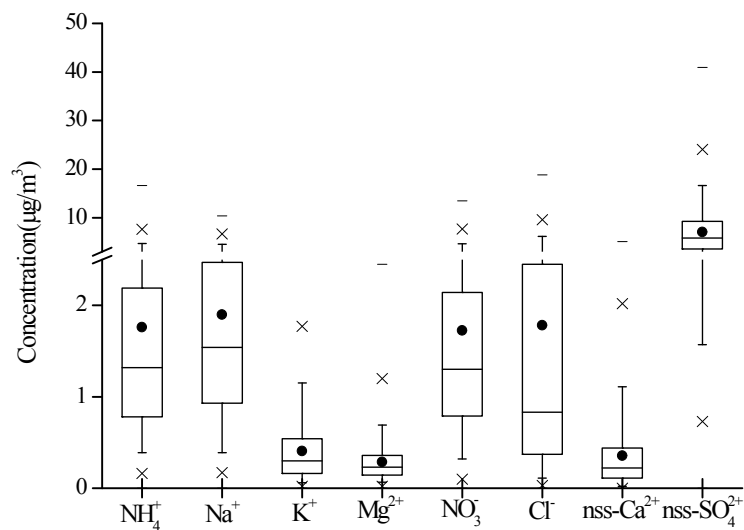


Figure 1. Concentration comparison of ionic components in TSP aerosols.

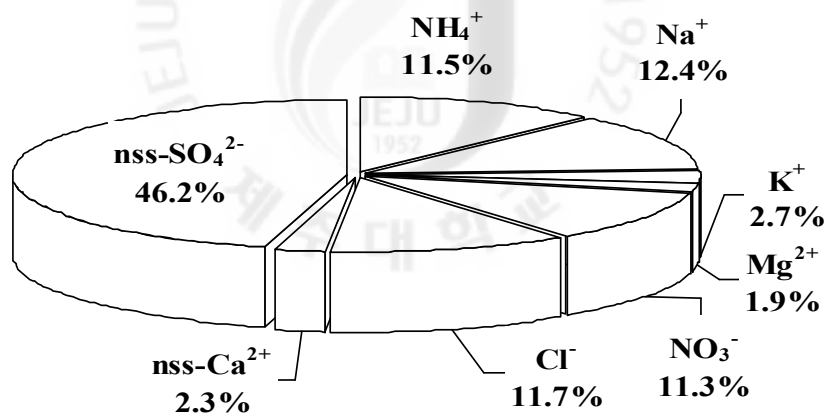


Figure 2. Composition ratio of ionic components in TSP aerosols.

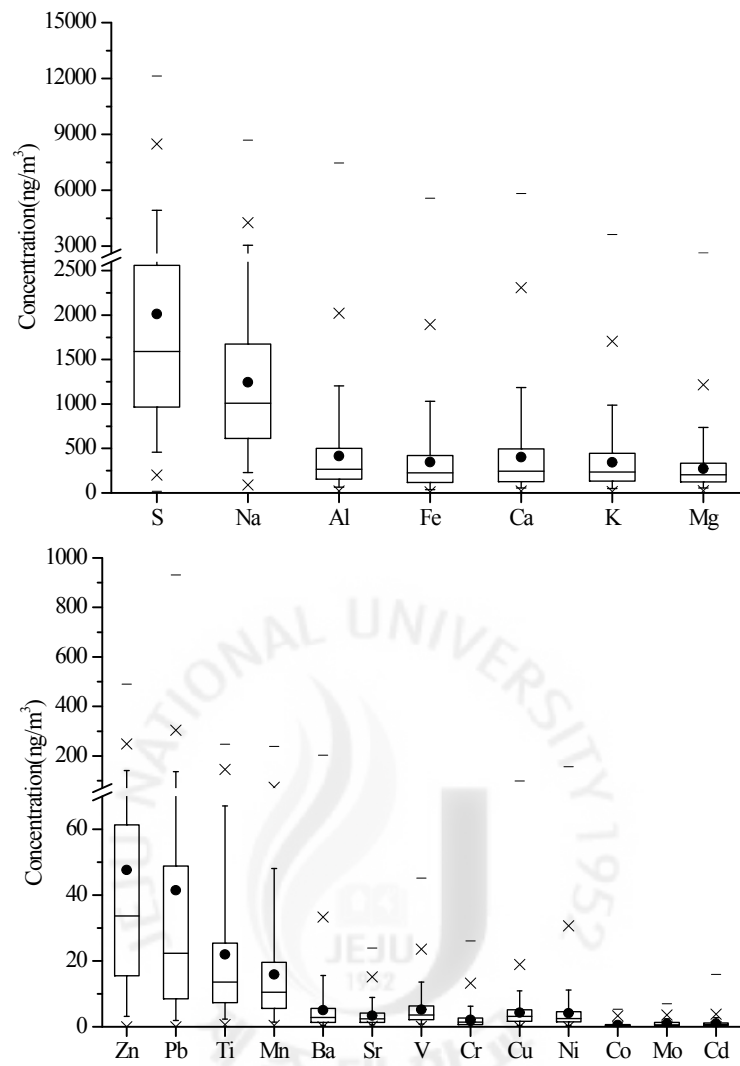


Figure 3. Concentration comparison of elemental components in TSP aerosols.

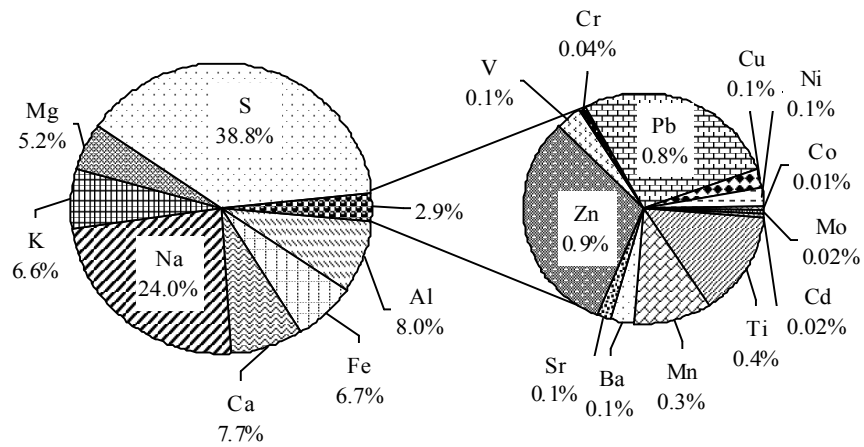


Figure 4. Composition ratio of elements in TSP aerosols.



## 2) 연도별 농도 비교

고산지역 대기 에어로졸 성분의 장기 변동 추세를 조사하기 위하여 1992년부터 2008년까지 17년 동안 측정된 총부유분진의 이온성분 농도를 연도별로 비교하였고, 그 결과를 Table 6~7과 Figure 5~8에 나타내었다. 먼저 Table 6과 Figure 5~8의 결과와 같이 연도별 평균농도를 성분별로 비교해 보면, 주요 수용성 성분들 중에서는  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 이 1992년부터 2008년까지 17년간 평균  $7.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 나타내었다. 연도별로는 2008년도에 가장 높고, 상대적으로 2003년에 낮은 경향을 보였다. 그리고 1992년부터 2002년까지는 거의 비슷한 농도를 보이고 있고, 2003년에 다소 낮아졌다가 다시 2004년부터 2008년에는 다시 상승하는 경향을 보였다. 또 Figure 7의 결과와 같이 17년간의 장기 변동 추이를 보면, 추세선의 기울기가 0.043으로 미소하게 증가하는 경향을 보이는 것으로 조사되었다. 또한  $\text{NO}_3^-$ 의 농도를 보면, 17년간의 평균 농도가  $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타내었고, 연도별로는 2006년에 가장 높고, 1992년에 낮은 값을 보여 대체적으로  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과 비슷한 변화 경향을 보이고 있는 것으로 조사되었다. 그러나 17년간의 전체적인 변동 추이를 보면, Figure 7의 결과와 같이 추세선의 기울기가 0.061로  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 보다 다소 큰 증가 추세를 나타내고 있다. 또  $\text{NH}_4^+$  성분은 17년간의 평균 농도가  $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 연도별로는 2006년에 가장 높고, 1995년에 가장 낮은 농도를 보였다. 그리고 이러한 변화는 농도가 낮았을 때 다소 차이가 있지만 대체적으로  $\text{NO}_3^-$ 과 유사한 변동 추이를 나타내고 있다. 17년간의 장기 변동 추이는 추세선의 기울기가 0.055로  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 에 비해 상대적으로 더 크고  $\text{NO}_3^-$ 보다는 조금 낮은 변화를 보이고 있는 것으로 조사되었다.

이들 성분들 중  $\text{NO}_3^-$ 과  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 은 대부분 전구물질인  $\text{NO}_x$ 와  $\text{SO}_2$ 의 산화과정을 거쳐 생성된 질산과 황산으로부터 유래되고 있다. 그러나 일반적으로 질소산화물은 자동차 등을 비롯한 각종 에너지 사용량과 관련이 크고, 황산화물은 주로 석탄, 경유 등과 같은 화석연료로부터 유래되고 있어서 다소 다른 발생기원을 나타낸다. 따라서 이들 두 성분의 비율을 비교하면 에너지 소비 패턴의 변화를 유추할 수 있다. 최근  $\text{SO}_2$  농도는 그 양이 점진적으로 감소하고 있는 추세이다. 동아시아 지역의  $\text{SO}_2$ 의 배출량은 1996년을 정점으로 그 증가 속도가 다소 완만

해진 것으로 조사되고 있다(한진석 등, 2004; Street *et al.*, 2003). 이러한 경향을 알아보기 위하여 본 연구에서는 연도별 이온성분 분석결과를 기초로  $\text{NO}_3^-$ 과  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 상대 비율을 비교해 보았다. Figure 8과 같이  $\text{NO}_3^-$ 과  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 연도별 농도를 당량비로 바꾸고 두 성분의  $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$  비율을 비교해 본 결과, 두 성분은 비교적 큰 상관성을 보였으며, 점차적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 1992년부터 2008년까지  $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$  당량농도비의 추세선은 기울기가 0.0311로,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 에 비해  $\text{NO}_3^-$  농도가 상대적으로 더 큰 증가 경향을 나타내었다. 이처럼 이들  $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$  당량비가 점차적으로 증가하는 것은 중국의 대기오염물질 배출 특성의 변화에 기인할 가능성이 있다. 즉, 중국의 에너지 사용 패턴이 점차적으로 변화하고 이에 기인하여 두 성분의 농도비가 달라지고 있는 것으로 추정된다. 최근에 중국의 에너지 소비 패턴을 보면, 석유 에너지 사용량은 급격히 증가하고 있는 반면에 석탄 사용량은 상대적으로 낮은 증가율을 보이고 있다. 따라서  $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$  농도비 증가는 석탄 사용량 증가에 비해 석유 에너지 사용량 변화가 크게 증가했기 때문인 것으로 추정된다(박민하 등, 2002). 이러한 경향은 Han 등(2006)의 연구에서도 비슷한 결과를 보이고 있다. 이 연구를 보면,  $\text{SO}_2$ 의 장거리 이동량은 1998년을 정점으로 감소하는 경향을 보였고,  $\text{SO}_2$ 는 유출량에 비해 유입량이 약 5배가량 많으며, 1997년을 제외하고 유출량이 매우 낮게 나타나고 있다. 반면에  $\text{NO}_x$ 의 유입량은 평균 0.189 톤/km/시간으로  $\text{SO}_2$ 의 평균값인 0.151 톤/km시간과 비슷한 수준이지만 유출량은 0.095 톤/km/시간으로  $\text{SO}_2$  보다 3배가량 높게 나타나고 있다. 이처럼 배경지역인 제주도 고산 지역에서 오염물질 측정결과가 중국의 에너지 소비 변화와 유사한 패턴을 보이는 것은 제주지역 대기질이 간접적으로 중국의 오염 영향을 받고 있음을 시사하는 결과이다.

한편  $\text{nss-Ca}^{2+}$  성분의 농도변화를 보면, 17년간의 측정기간에 평균  $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 보였고, 2002년에  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높고, 1992년에  $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 낮은 결과를 나타내었다. 그리고  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ 에 비해 연도별로 훨씬 큰 편차를 보였다. 이러한 원인은  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 이 주로 토양입자에서 기원되고 있고, 황사의 영향을 크게 받기 때문인 것으로 추정된다.

또한 1992~2008년의 연구기간 중에서 1992년과 1997년을 제외한 나머지 기

간에 총부유분진 시료의 원소성분을 분석하였고, 이를 연도별로 비교하여 Table 7과 Figure 9에 나타내었다. 그리고 원소성분들의 경우, 1992년부터 1996년까지는 전체 20가지 원소성분들 중 일부 성분만을 분석했기 때문에 이를 제외한 1998~2008년의 측정 결과를 중심으로 연도별 농도를 비교하였다. 이 기간의 원소성분 분석결과를 보면, S의 농도가 2013 ng/m<sup>3</sup>로 가장 높고, 2008년에 최대, 2005년에 최소 농도를 나타내었다. 반면에 대표적 토양 지표성분들인 Al, Fe, Ca은 연도별로 각각 2002년, 1996년, 2002년에 가장 높고 Al은 1993년, Fe은 2004년, Ca는 2005년에 상대적으로 낮은 경향을 보였고, 측정기간의 평균농도는 각각 416, 347, 402 ng/m<sup>3</sup>를 나타내었다. 또 해염의 주요 성분인 Na, Mg은 2002년, 2000년에 가장 높은 반면 2004년에 낮은 농도를 나타내었고 측정기간 평균은 각각 1244, 273 ng/m<sup>3</sup>의 값을 보였다. 그리고 주로 생체소각(biomass burning) 및 토양기원의 K 성분은 연도별로 2002년에 가장 높고 2005년에 낮았으며, 측정기간의 평균농도는 344 ng/m<sup>3</sup>의 수준을 나타내었다. 반면에 위해성 중금속 성분들의 농도는 이러한 다량 성분들에 비해 훨씬 더 낮은 농도를 나타내었다. 먼저 중금속 원소 중에서 가장 높은 Zn의 농도를 보면, 연도별로는 1996년에 높고 상대적으로 2001년에 낮은 경향을 보였다. 그리고 평균농도는 48 ng/m<sup>3</sup>로 나타내었다. 또한 Pb의 농도를 보면, 연도별로는 2007년에 높고 상대적으로 1995년에 낮은 경향을 보였다. 그리고 평균농도는 41 ng/m<sup>3</sup>로 도시지역에 비해서는 훨씬 낮은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다. Pb은 Cd, Hg와 더불어 EPA에서 유력한 발암물질로 규정하고 있고, WHO 권고기준은 0.005 µm/m<sup>3</sup>/년으로 지각에서 흔히 발견되는 금속원소이다. 그리고 석탄이나 석유와 같은 화석연료를 연소시키거나 쓰레기를 소각할 경우와 Zn Pb, Cu 광석을 녹일 때 생성되며 일반적으로 안정한 원소이나 산화된 상태에서는 작은 입자로 공기 중에 존재하기도 한다. 이러한 Pb는 1986년까지는 자동차 연료인 유연휘발유 중의 사엘틸납이 대기 중 Pb의 주요 배출원이었으나, 1986년부터 무연휘발유를 사용하면서 배출량이 감소하는 추세를 보이고 있다. 그리고 최근에는 금속공정(철제련공장, 비철제련공장, 배터리 제조업체 등)이 대기 중 Pb의 주요 배출원이 되고 있다. 또 Cr, Cd, Ni 등의 중금속은 측정기간의 평균농도가 각각 2.1, 0.9, 4.1 ng/m<sup>3</sup>로, 앞의 다량 성분들에 비해서는 물론 Pb보다도 훨씬 낮은 농도의 흔적량(trace)으로 존재하는 것으로

조사되었다.

Table 6. Annual mean concentrations of ionic components during the year of 1992 and 2008.

Year	Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )								No. Sample
	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{nss}_{\text{Ca}^{2+}}^-$	$\text{nss}_{\text{SO}_4^{2-}}^-$	
1992	1.9	1.2	0.4	0.2	0.8	1.2	0.2	7.3	124
1993	1.5	1.9	0.4	0.3	1.1	2.3	0.4	7.0	166
1994	1.9	2.0	0.5	0.3	1.3	1.9	0.5	8.1	147
1995	1.2	1.9	0.5	0.3	1.5	1.9	0.4	6.5	118
1996	1.5	2.1	0.4	0.3	2.1	2.3	0.4	7.2	75
1997	1.4	1.6	0.6	0.3	1.4	1.4	0.4	6.8	101
1998	1.6	1.9	0.5	0.3	1.9	1.6	0.4	6.6	111
1999	1.3	2.0	0.4	0.3	2.1	2.0	0.5	6.5	88
2000	1.7	1.9	0.4	0.3	2.1	1.7	0.4	6.8	87
2001	1.5	2.4	0.3	0.3	1.7	1.9	0.4	6.0	79
2002	1.7	2.0	0.4	0.3	2.2	2.0	0.5	6.7	101
2003	1.4	1.8	0.3	0.2	1.8	1.5	0.2	5.0	104
2004	1.4	1.9	0.4	0.3	2.1	1.5	0.2	5.8	104
2005	2.4	2.9	0.4	0.3	1.8	2.3	0.4	8.5	68
2006	2.8	2.1	0.4	0.3	2.5	1.7	0.3	8.4	92
2007	2.5	2.0	0.4	0.4	2.2	1.6	0.2	8.1	119
2008	2.5	1.6	0.4	0.2	1.9	1.5	0.3	8.6	110
Mean	1.8	1.9	0.4	0.3	1.7	1.8	0.4	7.1	



Table 7. Annual mean concentrations of element components during the study.

Year	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )																				No. Sample
	S	Na	Al	Fe	Ca	K	Mg	Zn	Pb	Ti	Mn	Ba	Sr	V	Cr	Cu	Ni	Co	Mo	Cd	
1993	-	-	148	346	431	-	-	66	20	14	7.8	-	-	5.4	2.1	4.6	3.7	-	-	1.0	15
1994	-	-	215	330	515	-	-	42	20	12	14	-	-	9.9	2.6	5.0	8.4	-	-	3.2	28
1995	-	-	409	355	477	-	-	49	13	14	8.9	-	-	3.0	4.5	6.2	6.9	-	-	0.9	13
1996	-	-	624	689	614	-	-	86	32	25	18	-	-	3.3	3.5	8.2	14	-	-	1.5	21
1998	1981	1411	528	468	334	461	284	55	45	37	19	5.8	4.4	6.6	1.6	3.7	3.1	0.6	1.4	0.7	32
1999	1989	1465	480	462	634	334	380	47	55	37	20	5.4	4.3	8.2	3.2	4.4	3.2	0.7	1.2	0.7	63
2000	2199	1408	470	430	543	367	452	44	42	26	16	5.5	4.6	6.5	2.3	4.6	4.6	0.5	0.9	1.3	86
2001	1647	1328	591	450	479	332	318	35	30	36	18	5.1	4.2	7.2	2.1	3.4	3.8	0.4	0.7	0.8	79
2002	2365	1850	637	533	678	513	397	57	52	27	23	5.6	4.1	5.8	2.8	4.4	4.8	0.7	0.8	0.9	101
2003	1715	1375	284	242	278	395	231	50	31	16	11	3.7	2.5	4.0	1.5	4.3	3.7	0.2	1.1	0.8	104
2004	1663	760	303	189	256	235	148	37	19	11	12	2.9	2.1	3.7	0.8	3.6	2.5	0.1	1.4	0.6	104
2005	1647	1270	299	217	205	202	162	55	18	33	17	3.0	2.3	6.3	1.5	4.6	7.3	0.7	0.7	0.8	68
2006	2236	1025	538	297	289	331	249	45	44	18	15	6.0	3.0	6.0	2.0	5.2	2.9	1.1	0.7	0.9	92
2007	2110	1114	339	322	422	333	246	52	102	16	16	8.4	3.1	3.0	2.8	4.1	2.9	0.4	0.9	0.9	119
2008	2381	965	314	269	242	321	194	41	23	13	13	3.8	3.1	2.4	1.7	2.7	2.6	0.6	0.5	0.8	110
Mean	2031	1244	416	347	402	344	273	48	41	22	16	5.0	3.3	5.1	2.1	4.2	4.1	0.5	0.9	0.9	

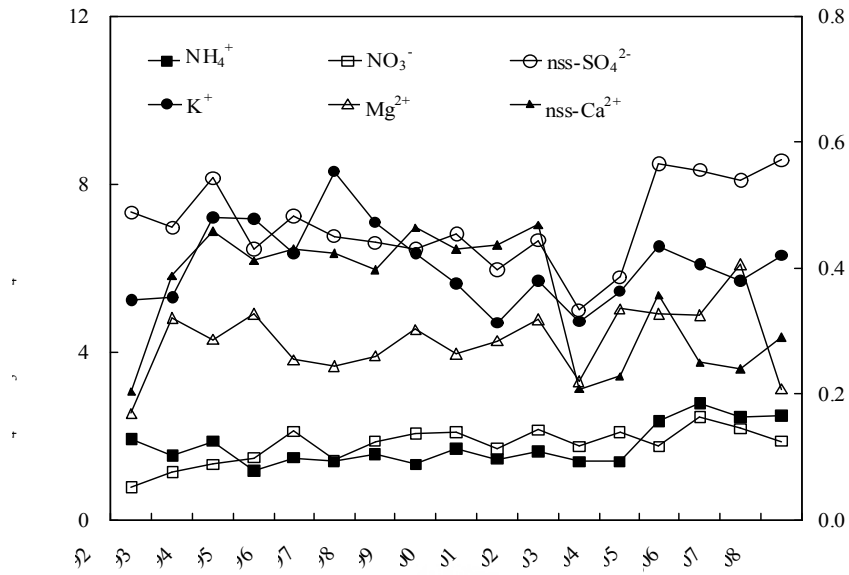
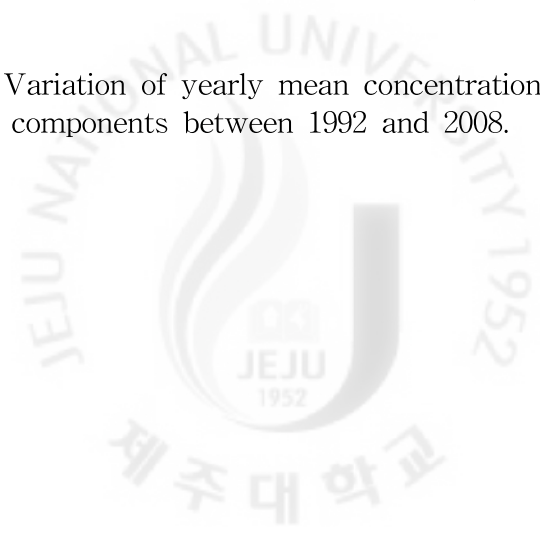


Figure 5. Variation of yearly mean concentrations of ionic components between 1992 and 2008.



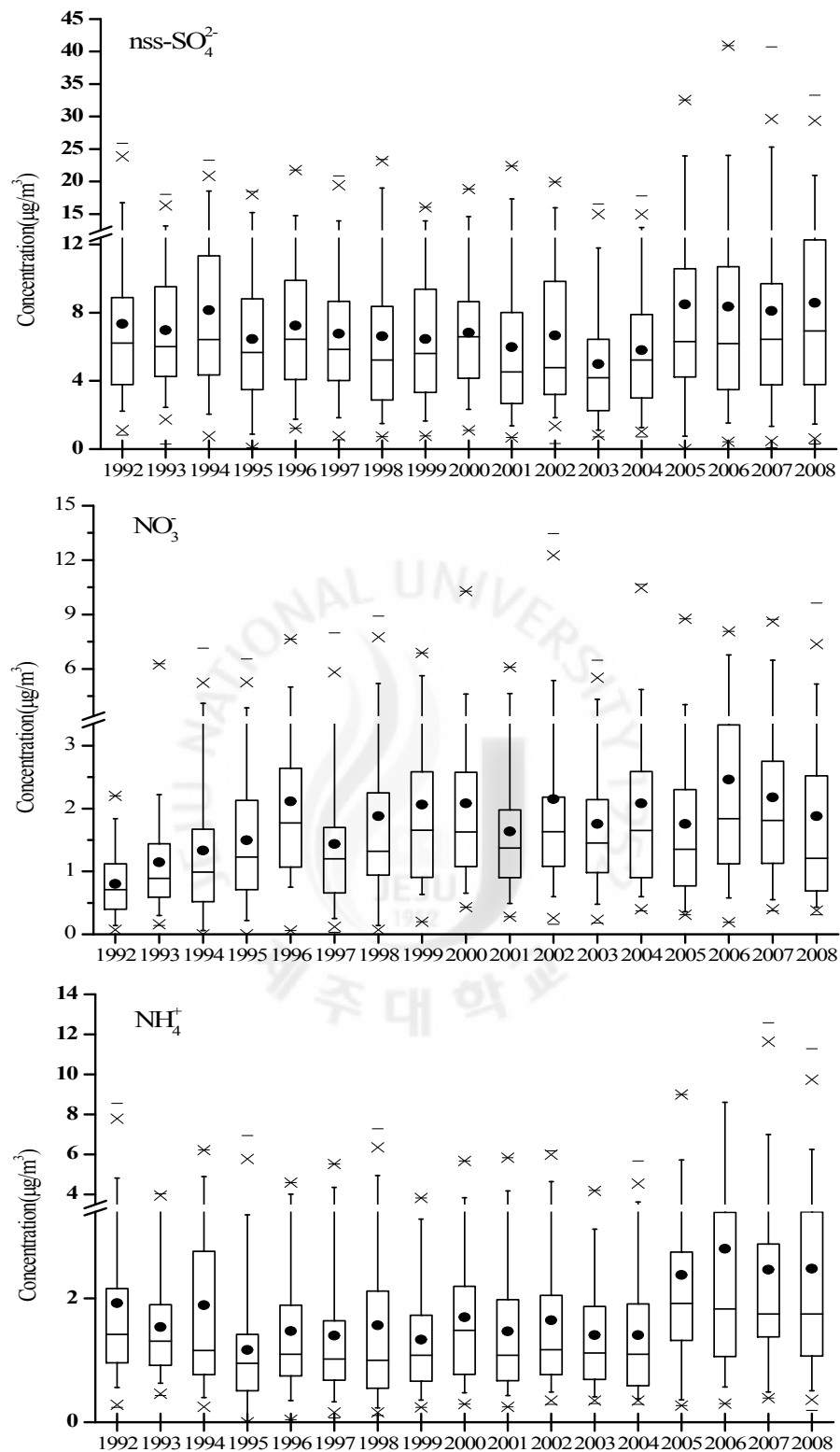


Figure 6. Long-term variations of nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentrations between 1992 and 2008.

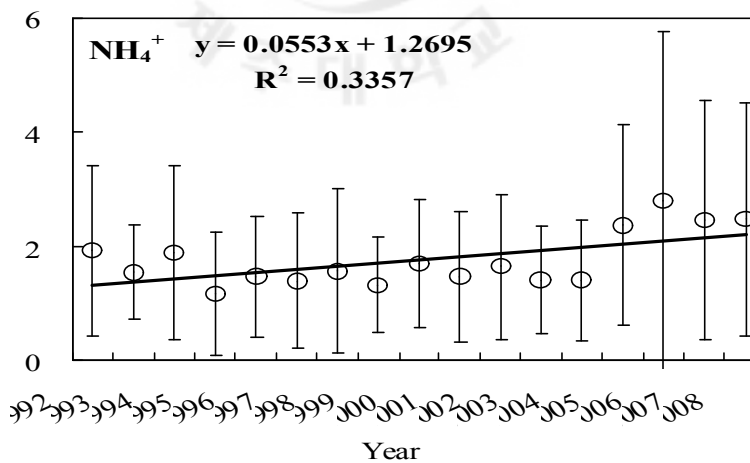
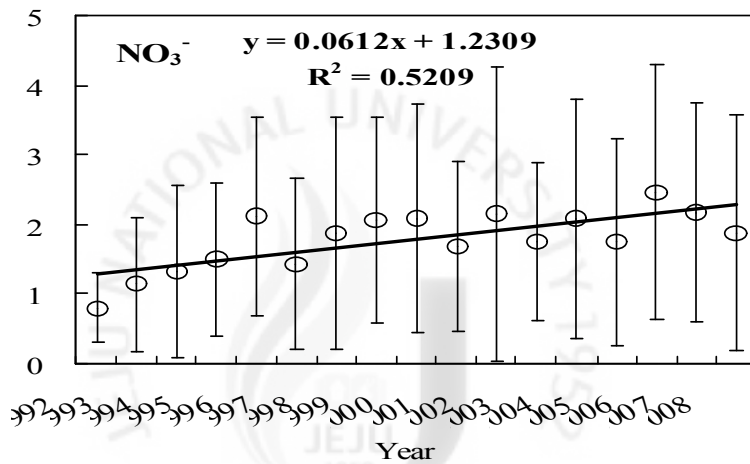
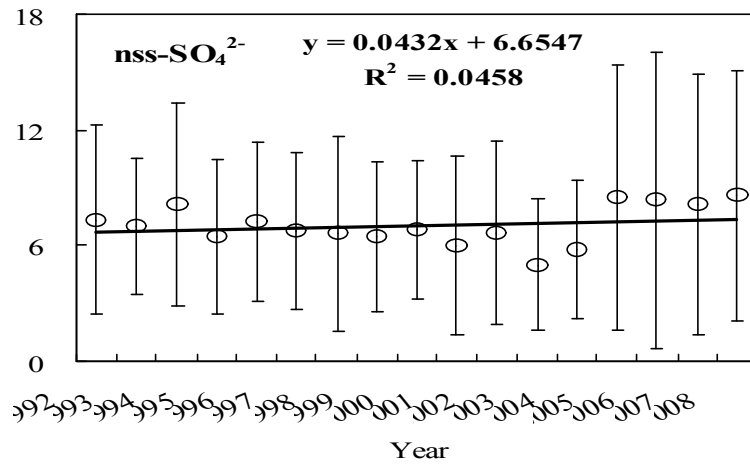


Figure 7. Long-term variations of nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentrations between 1992 and 2008.

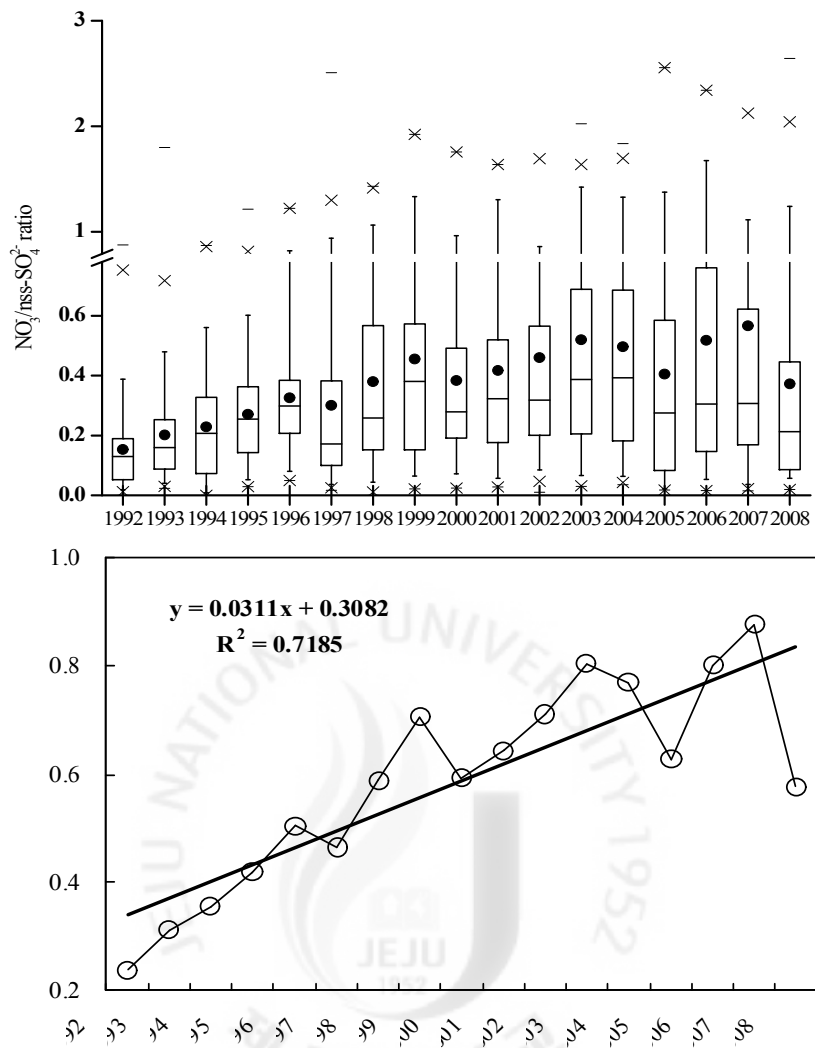


Figure 8. Long-term variation of  $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$  equivalent ratios between 1992 and 2008.

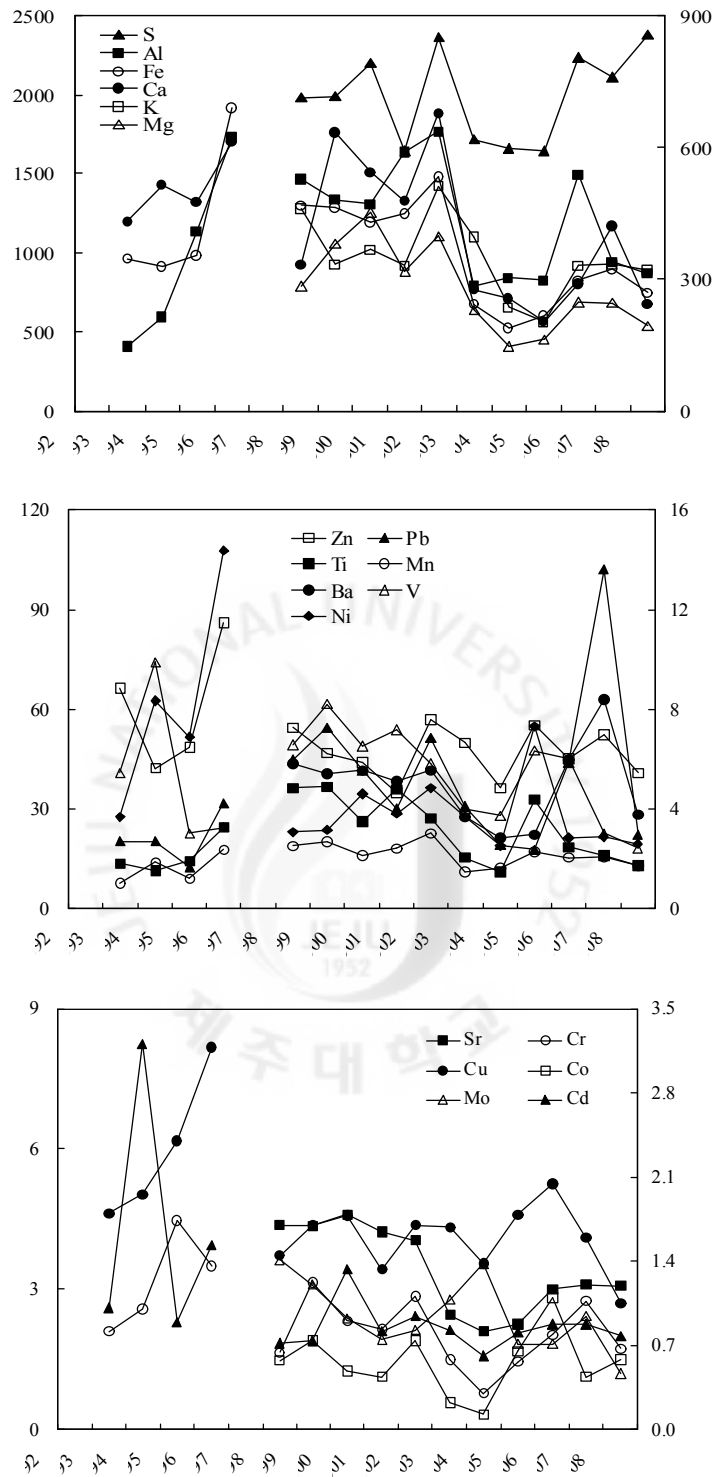


Figure 9. Comparison of yearly mean concentrations of elemental components during the study.

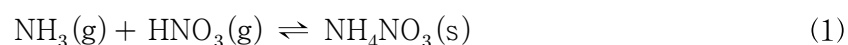
### 3) 계절별 농도 비교

대기에어로졸의 화학조성은 배출원과 기상조건에 따라 차이를 보인다. 특히 제주도 고산측정소는 국지적인 오염원이 거의 없고 외부에서 유입되는 오염물질의 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있어서 기상상태에 따라 에어로졸의 화학조성이 큰 차이를 나타낼 것으로 보이며, 이를 확인하기 위해 그 조성을 계절별로 비교해 보는 것은 의미가 있다. 본 연구에서는 고산지역 에어로졸 성분의 계절별 특성을 알아보기 위하여 수용성 성분의 농도를 4계절로 나누어 비교하였고, 그 결과를 Table 8과 Figure 10~12에 수록하였다. 또한 이들 이온 조성을 계절별로 비교해 본 결과, Figure 12와 같이 인위적인 기원 성분들( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ )의 조성비는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 71.7, 76.0, 67.6, 61.4%로, 여름철에 높고, 상대적으로 겨울에 낮은 경향을 나타내었다. 그리고 해양기원 성분들( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )들의 조성비는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 22.3, 21.0, 27.4, 33.3%를 보였고, 오히려 겨울철이 가장 높은 상반된 경향을 보였다. 그리고 토양기원의  $\text{nss-Ca}^{2+}$  조성비는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 3.1, 1.0, 2.2, 2.4%를 보여 봄철이 가장 높은 것으로 조사되었다.

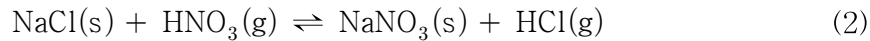
이온 성분들 중에서 가장 농도가 높은  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 계절별 농도를 비교해 보면, 표와 그림의 결과와 같이 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각  $8.2 \pm 5.5$ ,  $7.0 \pm 5.5$ ,  $6.4 \pm 4.8$ ,  $6.4 \pm 3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄에 가장 높고, 다음으로 여름, 그리고 가을과 겨울철에 더 낮은 농도를 보이는 것으로 조사되었다.  $\text{SO}_4^{2-}$ 은 일반적으로 화석연료의 사용량과 관련이 크고, 도시 지역에서는 연료 사용량이 많은 겨울철에 농도가 상승하는 경향을 보인다. 그러나 본 연구가 수행된 고산 지역의 대기에어로졸에서는 봄 다음으로 여름철에 더 높은 농도를 나타내어 도시지역과는 크게 다른 경향을 보이고 있다. 고산지역 에어로졸에서 봄철에  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 농도가 높은 것은 편서풍이 우세한 봄철에 외부에서 유입되는 오염물질의 영향을 많이 받았기 때문인 것으로 추정된다. 제주지역의 계절별 주 풍향을 보면 대체적으로 봄철에는 북서 계열의 풍향이 주류를 이루고 있고, 여름철에는 남동 계열, 가을철에는 북동 계열, 그리고 겨울철에는 북풍이 주류를 이루고 있다. 주로 북서 계열의 풍향이 우세한 봄철에  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  농도가 상승하는 것은 아시아 대륙에서 이동하는

대기오염물질이 고산지역 대기질에 크게 영향을 미치고 있음을 의미하는 결과이다. 그러나 겨울보다도 여름철에  $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도가 더 높은 것은 해안에 근접한 고산지역의 특징인 것으로 판단된다. 해수 중에는 DMS (dimethyl sulfide)가 상당량 함유되어 있어서 자연적 발생원에 의해 방출되는 전체 황의 약 90~95%를 차지하고 있고, 해수면에서 배출된 DMS는 광화학반응을 통해  $SO_4^{2-}$ 로 산화되는 과정을 거친다. 특히 이러한 광산화반응은 자외선 양이 많은 시기에 활발하게 일어나는 것으로 보고되고 있다(Pio *et al.*, 1999; 김기현 등, 1997). 본 연구에서 고산지역 에어로졸의  $nss-SO_4^{2-}$  농도가 여름철에 높게 나타나는 것은 이러한 원인으로 추정된다. 그리고 기온 상승에 따른 빠른 2차입자로의 전환과도 관계가 있는 것으로 보인다.  $SO_4^{2-}$ 의 생성메커니즘을 살펴보면, 연소과정에서 대기로 배출된 가스상  $SO_2$ 는 시간이 경과함에 따라  $SO_4^{2-}$  형태로 산화되며, 이 때  $SO_2$ 에서  $SO_4^{2-}$ 로의 반응과정이 태양광의 강도( $SO_2 + hv \rightarrow SO_2^*$ ,  $SO_2^* + O_3^* \rightarrow SO_3$ )나 대기 중의 수분( $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ )에 크게 영향을 받는다. 고산지역에서 봄과 여름철에  $SO_4^{2-}$  농도가 높은 것은 이처럼 기온상승에 따라  $SO_4^{2-}$ 의 생성반응이 활발하게 일어나기 때문인 것으로 추정된다(김영덕 등, 2002). 특히 여름철 중에서도 6월에  $nss-SO_4^{2-}$  농도가 아주 높고 호우기인 7월과 8월로 접어들면서 농도가 크게 감소하는 경향을 보였다. 이처럼 6월에 농도가 높은 것은 온도 상승과 이러한 광화학 반응에 의해 대기 중의  $SO_2$ 가 활발히 2차 입자로 전환되었고, 또 이 시기에 빈번히 발생한 박무(mist) 현상에 기인한 것으로 판단된다.

또  $NO_3^-$ 의 계절별 농도를 비교해 보면, 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각  $2.3 \pm 1.8$ ,  $1.1 \pm 0.9$ ,  $1.5 \pm 1.0$ ,  $1.9 \pm 1.7 \mu g/m^3$ 로, 봄철이 가장 높고, 다음으로 겨울, 가을, 여름 순으로 낮은 농도를 나타냈다.  $NO_3^-$  역시  $nss-SO_4^{2-}$ 과 마찬가지로 전구물질인 질소산화물이 산화반응을 거쳐 생성된 이차오염물질이며, 질소산화물은 주로 자동차와 에너지 사용량과 상관성이 큰 물질이다. 이러한  $NO_3^-$ 은 다음과 같은 반응을 거쳐 에어로졸 중에는 주로 질산염 상태로 존재한다(강공언 등, 2008).







일반적으로  $\text{NO}_3^-$ 은 에너지 사용량과 관련이 크기 때문에 봄보다는 겨울철에 더 높은 농도를 보이고 있다. 그러나 본 연구에서는  $\text{NO}_3^-$ 의 농도가 겨울보다 봄에 더 높은 경향을 보이고 있다. 이처럼 도시지역과는 달리 봄철에 농도가 상승하는 것은  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 경우와 마찬가지로 편서풍이 우세한 봄철에 외부에서 유입된 오염물질이 대기 에어로졸에 영향을 미쳤기 때문인 것으로 판단된다. 봄철보다는 다소 낮지만 다음으로 겨울철에  $\text{NO}_3^-$ 의 농도가 높은 것은 난방 연료 등과 같은 에너지 사용량 증가와 관련이 큰 것으로 보인다.

$\text{NH}_4^+$ 의 경우, 다른 성분들에 비해 비교적 편차가 작지만 봄( $2.0 \pm 1.6 \mu\text{g/m}^3$ ), 여름( $1.9 \pm 1.7 \mu\text{g/m}^3$ ), 가을( $1.6 \pm 1.7 \mu\text{g/m}^3$ ), 겨울( $1.5 \pm 1.1 \mu\text{g/m}^3$ ) 순으로 높은 농도를 나타내었다. 그리고 앞의  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 과 유사하게 봄과 여름철에 높은 농도를 보이는 것은  $\text{NH}_4^+$ 의 전구물질인  $\text{NH}_3$ 의 발생과 관련이 큰 것으로 보인다. 일반적으로  $\text{NH}_3$ 의 주요 배출원은 동물의 배설물, 비료, 연료의 불완전 연소, 토양, 슬러지 등이며, 유기체의 혐기성 분해에 의해 발생된다, 따라서 온도가 상승하고 비료 사용, 식물 성장이 활발한 봄과 여름철에 농도가 상승하며, 이러한 경향은 본 연구를 수행한 고산지역에서도 동일한 것으로 조사되었다. 반면에 기온이 낮은 늦가을부터 초봄까지는 봄, 여름에 비해 상대적으로 낮은 농도를 보이는 것으로 확인되었다.

$\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 농도는 봄철에  $0.5 \mu\text{g/m}^3$ 로 다른 계절에 비해 훨씬 더 높고, 여름철의  $0.1 \mu\text{g/m}^3$ 에 비해서 4.1배 정도 더 상승하였다. 그리고 그 다음으로 겨울철에  $0.4 \mu\text{g/m}^3$ 로 비교적 높은 농도를 나타내었다. 이처럼 봄과 겨울철에 토양기원의  $\text{nss-Ca}^{2+}$  농도가 높은 것은 제주지역의 계절별 주 풍향과 관련이 큰 것으로 보인다. 계절별로 봄철에는 북서 계열, 겨울에는 북풍이 주류를 이루고 있고, 이 시기에  $\text{nss-Ca}^{2+}$  농도가 높은 것은 대륙에서 이동한 토양입자들이 고산지역 대기 에어로졸에 유입되어 그 구성에 영향을 미친 것으로 추정된다. 특히 황사가 집중되는 봄철에 이와 같이 토양 지표물질의 농도가 상승하는 것은 중국에서 발생

한 황사가 다량으로 제주 지역 대기에 유입되고 있음을 의미한다. 그리고 편서풍 풍하측에 위치한 제주지역의 대기질이 중국의 오염영향을 많이 받고 있음을 입증해 주는 결과이다(박민하 등, 2001; Chun *et al.*, 2001; Husar *et al.*, 2001).

또한 총부유분진 성분 중에서 원소성분에 대한 계절별 평균농도를 Table 9와 Figure 13~15에 수록을 하였다. 그리고 각 원소성분들을 발생기원별로 분류하여 그 조성비를 Figure 15에 비교하였다. 이렇게 비교한 조성비는 화석연료의 연소, 쓰레기 소각 등 주로 인위적 오염원으로부터 배출되는 것으로 보고된 S, Pb, Zn의 조성비가 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 37.6, 48.8, 41.9, 39.3%로 다른 성분들에 비해 높은 조성을 나타내었다. 특히 계절별로는 여름철에 이들 성분들의 조성비가 더 큰 것으로 조사되었다. 반면에 토양의 주요 지표성분인 Al, Fe, Ca의 조성비는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 26.5, 16.4, 19.5, 21.1%를 나타내었고, 이들 성분들은 이온 성분들과 마찬가지로 봄철에 조성비가 가장 높게 나타나는 특징을 보였다.

먼저 원소성분들 중에서 인위적 기원의 주요 성분들의 농도를 계절별로 비교해 보면, S의 농도가 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각  $2294 \pm 1792$ ,  $1993 \pm 1490$ ,  $1724 \pm 1561$ ,  $2016 \pm 1239$  ng/m<sup>3</sup>로, 봄에 가장 높고, 가을에 낮은 것으로 조사되었다. K은 봄철에  $430 \pm 426$  ng/m<sup>3</sup>로 가장 높고, 여름철에  $239 \pm 293$  ng/m<sup>3</sup>로 낮은 농도를 나타내었다. 또 Pb의 농도는 겨울철에  $57 \pm 76$  ng/m<sup>3</sup>로 가장 높고, 여름철에  $21 \pm 25$  ng/m<sup>3</sup>로 낮은 농도를 보였다. 또한 부분적으로 인위적 영향을 받는 것으로 알려진 Zn의 농도는 Pb와 마찬가지로 겨울철에  $57 \pm 62$  ng/m<sup>3</sup>로 높은 농도를 나타내었다. 반면에 V은 다른 인위적인 성분과는 다르게 봄철에 가장 높고 가을철에 가장 낮은 농도를 보였다. 이처럼 인위적 기원의 성분들은 대체적으로 4계절 중 봄철과 겨울철에 가장 높은 경향을 보였다. S는 연료의 연소과정에서 배출되는 대표적인 인위적 오염성분이며, Pb는 보통 유연회발유 사용이 가장 중요한 배출원이다. 그러나 우리나라에서는 1986년에, 중국은 2000년부터 사용이 금지되었기 때문에 무연회발유로부터 발생한 납의 농도는 점차적으로 감소하는 추세에 있다(Liu, 2002). 이러한 점을 감안하면 납 성분은 금속 산업, 소각, 석탄연소, 그밖에 브레이크 타이어 마모 등 차량에 의해 발생한 성분이 대기에어로졸에 영향을 미쳤을 가능성도 있어 보인다(Watson *et al.*, 1998). Zn은 차량 이용과 각종 연소,

소각 과정에서 가장 광범위하게 배출되는 성분 중 하나이다(Chow, 1995). 또한 V는 소각이나 유류 연소과정에서 배출된다고 알려져 있다(한진석 등, 2003).

한편 토양의 지표 성분인 Al은 봄철에  $586 \pm 751 \text{ ng/m}^3$ 로 가장 높고, 가을철에 가장 낮은 농도를 보였다. 그리고 Fe, Ca 성분 역시 계절별로 비교해 본 결과, Fe은 봄철에  $519 \pm 605 \text{ ng/m}^3$ 로 여름철에 비해 약 2.8배정도 높은 농도를 보였다. Ca의 농도는 봄철에  $582 \pm 699 \text{ ng/m}^3$ 로 여름에 비해 봄철에 약 3.2배 정도 더 큰 농도를 보였다. 또 이들에 비해 비교적 농도가 낮은 토양기원의 Ti 역시 봄철에  $32 \pm 37 \text{ ng/m}^3$ 로 가장 높고 여름철에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 봄철에 이러한 토양기원의 성분들이 높은 농도를 나타내는 것은 황사의 영향이 큰 요인인 것으로 보인다. 황사입자를 구성하고 있는 황토입자의 주성분은 장석, 석영 등으로 주로  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , FeO, MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$  등을 포함하고 있고, 이중 가장 많이 분포되어 있는 원소는  $\text{Si} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{Fe}$ 의 순인 것으로 알려져 있다. 특히 토양의 지표성분인 Al, Ca, Fe, Ti, Ba, Sr 등이 황사가 집중된 봄철에 이와 같이 농도가 증가하는 것은 대기 에어로졸에 토양입자가 다량으로 유입되고 있음을 잘 뒷받침해 주고 있다. 그리고 황사를 비롯한 중국 기원의 오염물질이 한반도 대기질에 상당 부분 영향을 미치고 있음을 반증하는 결과이다(국립환경연구원, 2005).

또 위해성 중금속 성분인 Cr, Cd의 계절별 농도 보면, Cr, Cd은 봄철에  $2.9 \pm 3.2$ ,  $1.2 \pm 1.0 \text{ ng/m}^3$ 로 가장 높고 여름철에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 그리고 여름철에 비해 봄철에 각각 1.9배, 2.0배 더 높은 농도를 나타내었다. Cr의 주요 오염원은 건축자재, 철관련 금속산업, 비철관련 금속산업 등을 들 수 있다. 또한 자동차 브레이크 라이닝 마모 역시 Cr의 오염원으로 알려지고 있다. 대기 중 Cd 농도에 큰 영향을 미치는 오염원은 비철금속 산업과 철강산업 등을 들 수 있으며, 또한 석탄연료의 사용, 기름연료의 사용, 쓰레기 소각 등도 커다란 영향을 미친다(Hopke., 1985). 그러나 이들 두 성분은 토양, 광석을 구성하는 미량 성분이기 때문에 인위적 기원과 자연적 기원을 동시에 나타낸다. 따라서 이러한 봄철의 농도 상승이 순수하게 황사입자로부터 유래되었는지 아니면 장거리 이동 과정에서 에어로졸 입자에 유입된 것인지 이를 규명할 필요가 있으며 이에 대한 추가적인 연구가 필요한 것으로 보인다.

Table 8. Seasonal comparison of mean concentrations of ionic components in TSP aerosols.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Mean $\pm$ S.D.)			
	Spring	Summer	Fall	Winter
$\text{NH}_4^+$	2.0 $\pm$ 1.6	1.9 $\pm$ 1.7	1.6 $\pm$ 1.7	1.5 $\pm$ 1.1
$\text{Na}^+$	1.9 $\pm$ 1.3	1.5 $\pm$ 1.2	1.9 $\pm$ 1.3	2.3 $\pm$ 1.5
$\text{K}^+$	0.5 $\pm$ 0.4	0.3 $\pm$ 0.3	0.4 $\pm$ 0.3	0.4 $\pm$ 0.4
$\text{Mg}^{2+}$	0.3 $\pm$ 0.3	0.2 $\pm$ 0.1	0.3 $\pm$ 0.2	0.3 $\pm$ 0.3
$\text{NO}_3^-$	2.3 $\pm$ 1.8	1.1 $\pm$ 0.9	1.5 $\pm$ 1.0	1.9 $\pm$ 1.7
$\text{Cl}^-$	1.7 $\pm$ 2.0	1.1 $\pm$ 1.5	1.7 $\pm$ 2.1	2.6 $\pm$ 2.6
nss- $\text{Ca}^{2+}$	0.5 $\pm$ 0.6	0.1 $\pm$ 0.2	0.3 $\pm$ 0.3	0.4 $\pm$ 0.4
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	8.2 $\pm$ 5.5	7.0 $\pm$ 5.5	6.4 $\pm$ 4.8	6.4 $\pm$ 3.9

Table 9. Seasonal comparison of mean concentrations of elemental components in TSP aerosols.

Species	Concentration ( $\text{ng}/\text{m}^3$ , Mean $\pm$ S.D.)			
	Spring	Summer	Fall	Winter
S	2294 $\pm$ 1792	1993 $\pm$ 1490	1724 $\pm$ 1561	2016 $\pm$ 1239
Na	1403 $\pm$ 996	999 $\pm$ 597	1088 $\pm$ 817	1431 $\pm$ 1084
Al	586 $\pm$ 751	321 $\pm$ 316	309 $\pm$ 232	353 $\pm$ 356
Fe	519 $\pm$ 605	185 $\pm$ 234	239 $\pm$ 200	336 $\pm$ 287
Ca	582 $\pm$ 699	181 $\pm$ 173	289 $\pm$ 252	438 $\pm$ 422
K	430 $\pm$ 426	239 $\pm$ 293	305 $\pm$ 279	373 $\pm$ 336
Mg	363 $\pm$ 339	178 $\pm$ 120	223 $\pm$ 182	297 $\pm$ 222
Zn	56 $\pm$ 59	31 $\pm$ 31	40 $\pm$ 36	57 $\pm$ 62
Pb	45 $\pm$ 79	21 $\pm$ 25	38 $\pm$ 44	57 $\pm$ 76
Ti	32 $\pm$ 37	13 $\pm$ 14	17 $\pm$ 14	20 $\pm$ 22
Mn	201 $\pm$ 21	7.5 $\pm$ 7.5	13 $\pm$ 14	19 $\pm$ 22
Ba	8.0 $\pm$ 16	2.6 $\pm$ 4.2	3.1 $\pm$ 2.6	5.6 $\pm$ 7.2
Sr	4.5 $\pm$ 4.0	1.8 $\pm$ 1.5	2.6 $\pm$ 1.7	4.0 $\pm$ 3.2
V	7.5 $\pm$ 6.7	4.6 $\pm$ 3.1	3.1 $\pm$ 2.4	4.3 $\pm$ 3.4
Cr	2.9 $\pm$ 3.2	1.5 $\pm$ 1.6	1.5 $\pm$ 1.8	2.1 $\pm$ 2.1
Cu	4.7 $\pm$ 5.1	3.2 $\pm$ 3.1	4.4 $\pm$ 7.2	4.0 $\pm$ 3.4
Ni	5.2 $\pm$ 7.6	4.9 $\pm$ 13	2.6 $\pm$ 2.2	3.3 $\pm$ 3.0
Co	0.8 $\pm$ 0.8	0.4 $\pm$ 0.4	0.4 $\pm$ 0.5	0.4 $\pm$ 0.4
Mo	1.1 $\pm$ 0.9	0.8 $\pm$ 0.8	0.7 $\pm$ 0.6	0.9 $\pm$ 0.7
Cd	1.2 $\pm$ 1.0	0.6 $\pm$ 0.6	0.7 $\pm$ 1.1	1.0 $\pm$ 0.8

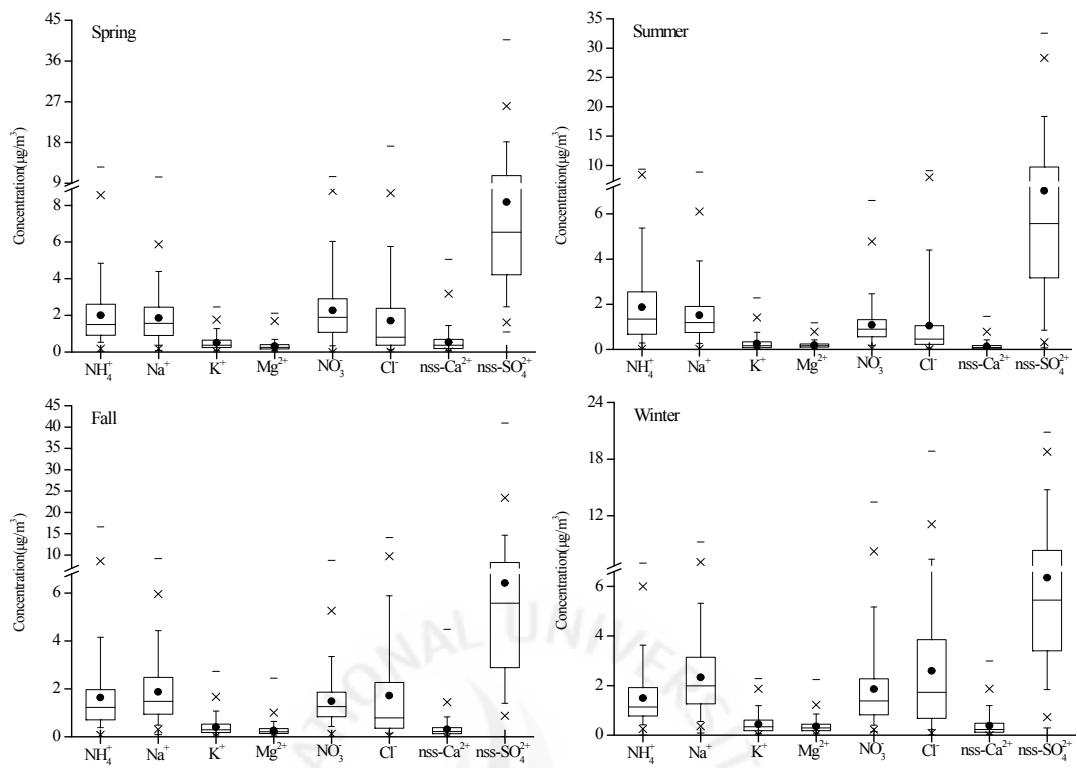


Figure 10. Ionic concentrations of TSP aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.

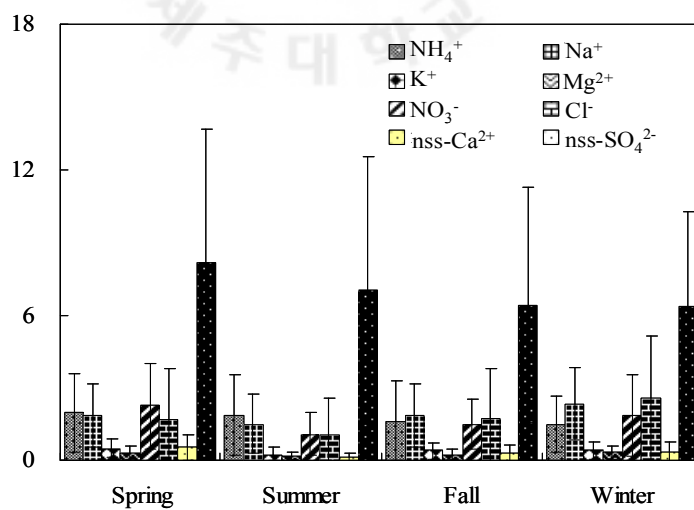


Figure 11. Seasonal comparison of mean concentrations of ionic components in TSP aerosols.

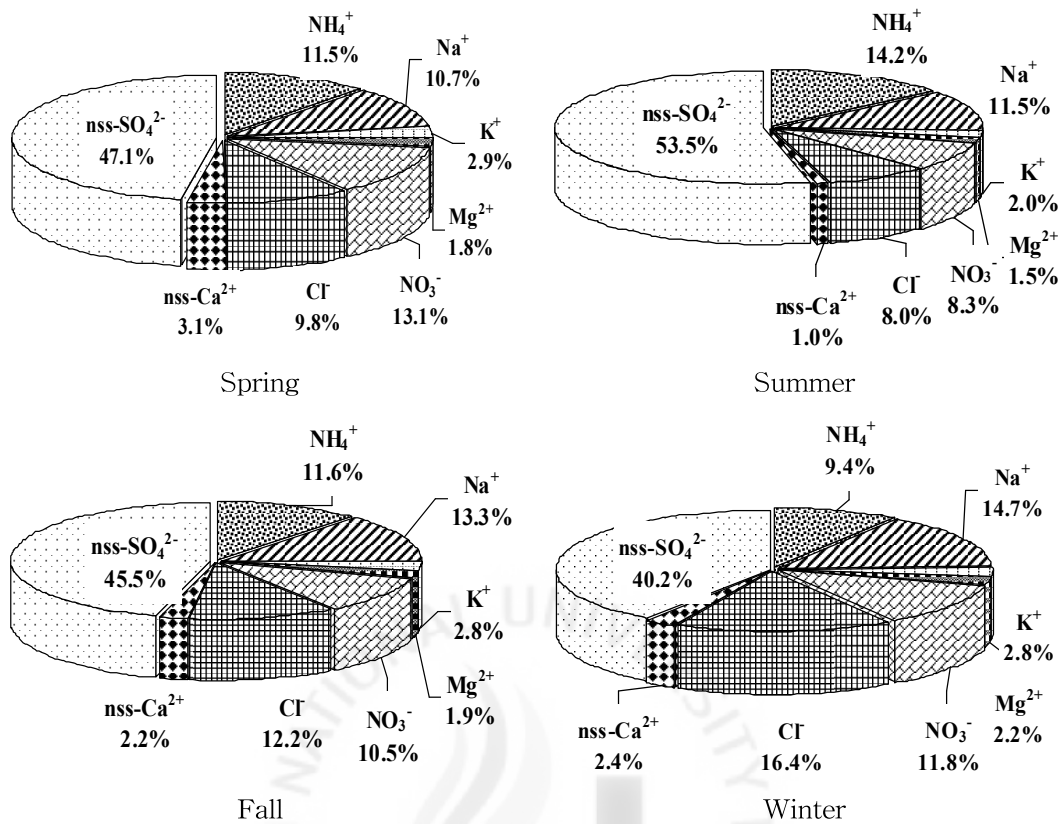


Figure 12. Composition ratios of ionic components in TSP aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.

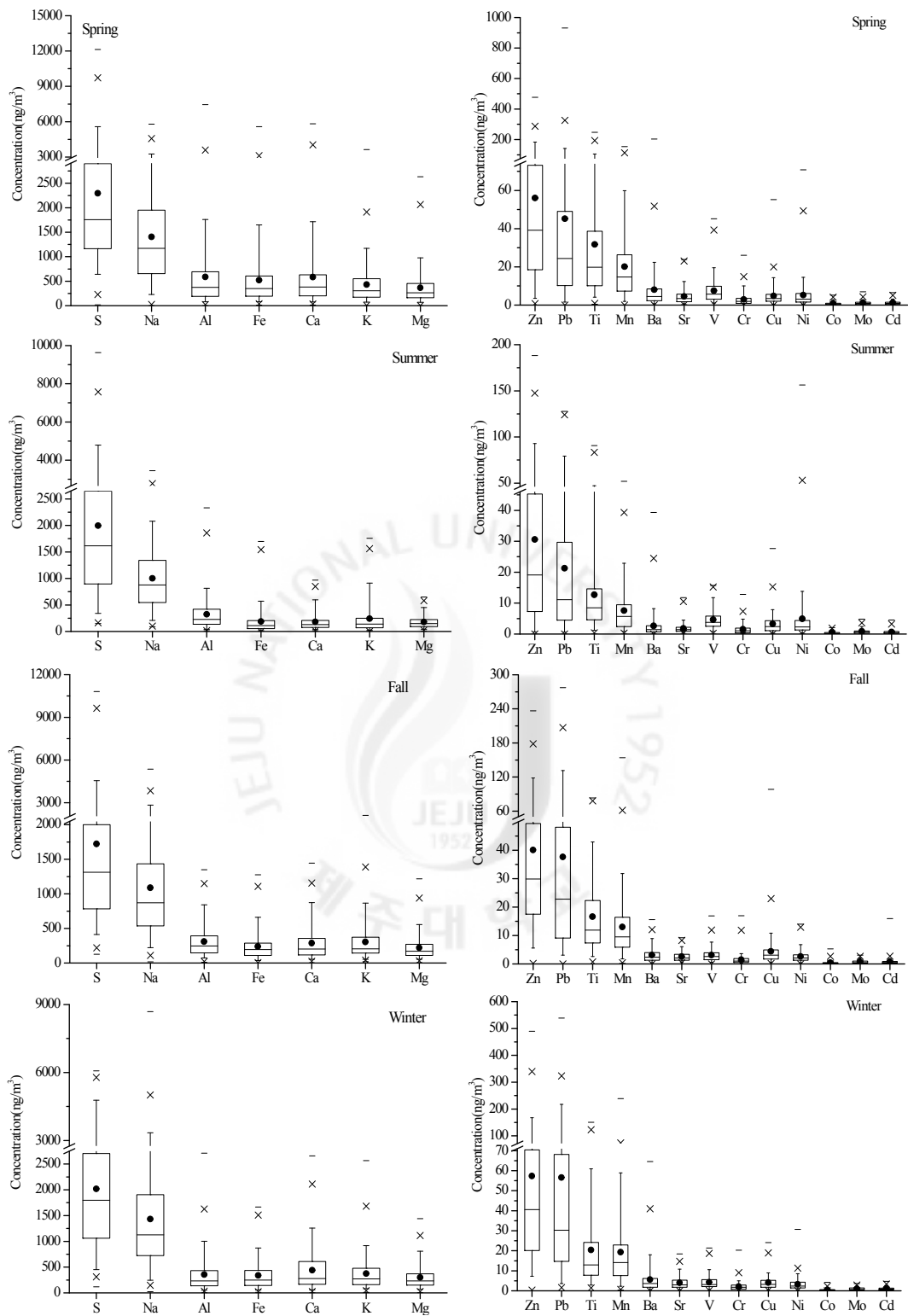


Figure 13. Element concentrations of TSP aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.

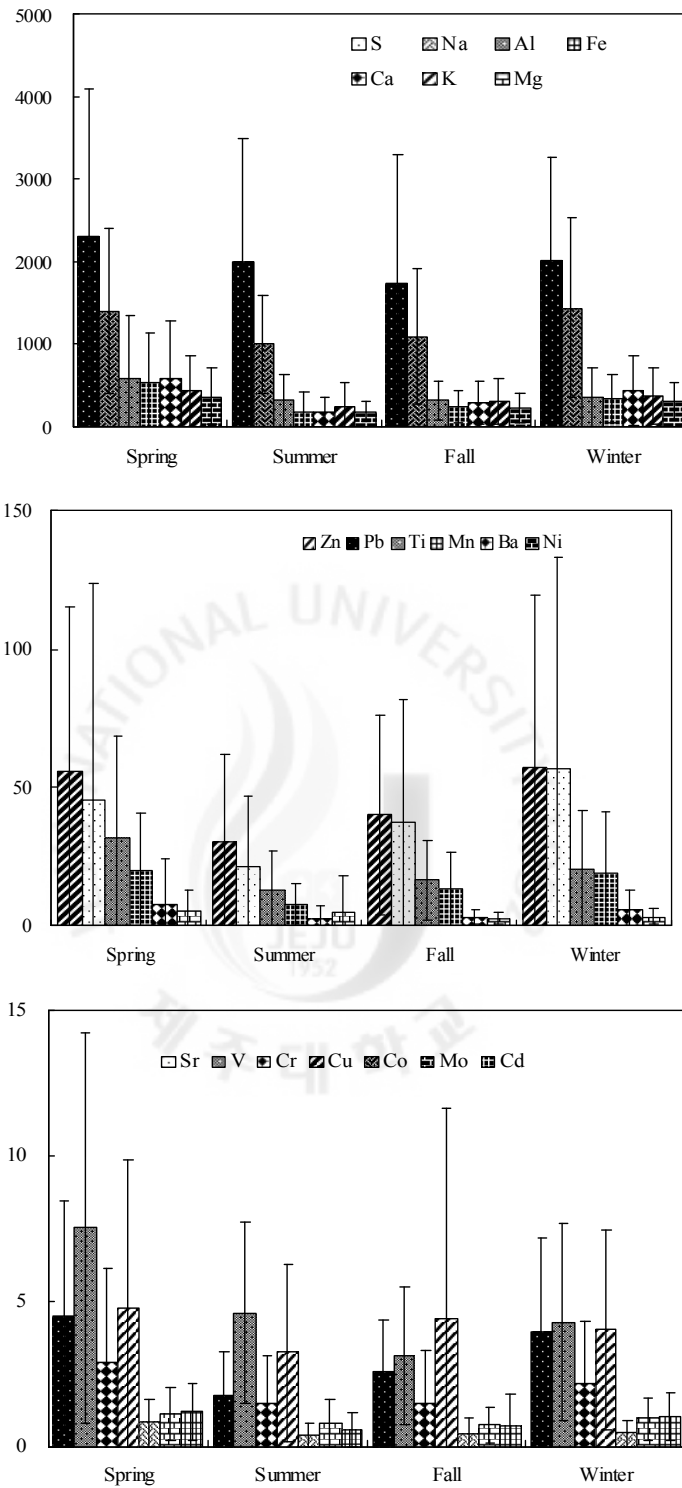


Figure 14. Seasonal comparison of mean concentrations of elemental components in TSP aerosols.



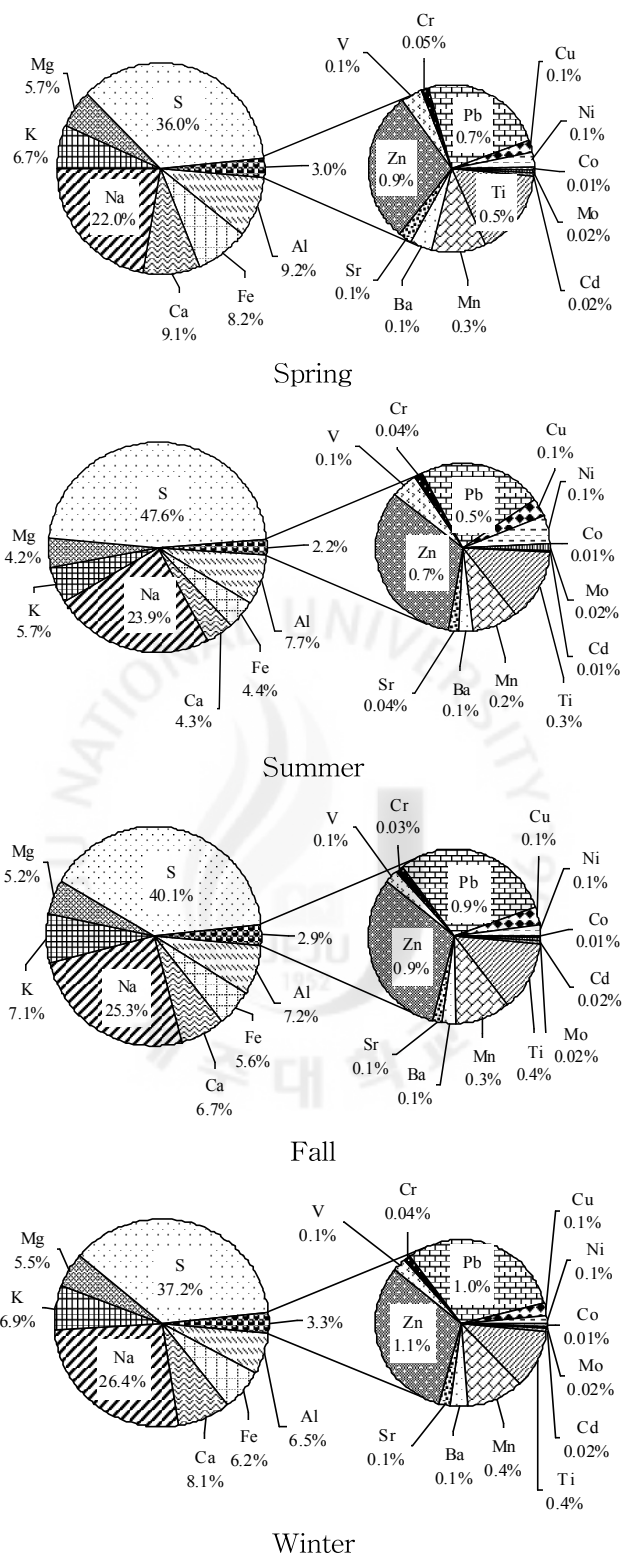


Figure 15. Composition ratios of elemental components in TSP aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.

#### 4) 월별 농도 비교

총부유분진의 주요 수용성 성분의 농도를 월별 특성 및 변화를 비교하기 위하여 연구기간 동안 측정된 각 성분의 농도를 월별로 평균하였고, 그 결과를 Table 10과 Figure 16~17에 나타내었다. 비교 결과, 수용성 이온성분들 중에서는  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 이 가장 높은 농도를 보였다. 그리고  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 농도는 월별로 Apr > Mar > May > Jun > Jul > Oct > Feb > Jan > Nov > Sep > Dec > Aug 순으로, 4월( $8.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 가장 높고, 8월( $5.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 가장 낮은 농도를 보였다. 특히 봄철인 3, 4, 5월에 각각  $8.1, 8.4, 8.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 월별로는 가장 높은 농도를 나타내었고, 다음으로는 6월과 7월에 각각  $7.9, 7.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높은 수준을 보였다. 일반적으로  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 이 겨울철에 높은 농도를 나타내나 본 연구에서 이처럼 3~5월에 농도가 높은 것은 봄철에 우세한 편서풍의 영향으로 중국의 오염영향을 많이 받은 것으로 추정된다. 그리고 이 경우, 황사의 영향으로  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 상당량이  $\text{CaSO}_4$  형태로 전환되어 조대입자에 분포될 가능성이 있으며 이에 대한 면밀한 조사가 더 필요한 것으로 보인다. 또한 봄철을 제외한 6, 7월에  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  농도가 높은 원인은 앞의 계절별 비교에서 이미 언급된 바와 같이 해양에서 발생한 황화합물의 영향과 전구물질인  $\text{SO}_2$ 의 빠른 이차입자로의 전환과 연관이 큰 것으로 보인다. 일반적으로 기온이 높은 여름철에는 광화학 반응이 활발하여  $\text{SO}_4^{2-}$  입자의 생성이 다른 계절에 비해 빠르게 진행된다. 그리고 승화성이 높은  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  등의 물질이 가스상으로 휘산된 후, 가스 상의  $\text{NH}_3$ 은 결합력이 강한  $\text{SO}_4^{2-}$ 와 결합하여 미세입자에서  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  등과 같은 염을 생성하는 경향을 보인다(Sirois and Fricke, 1992). 이 외에도 6월에  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  농도가 높은 요인으로 6월 중에 빈도가 높았던 박무 현상과 관련이 커 보인다(고희정 2008). 반면에 8월에 농도가 낮은 것은 호우기의 강우에 의한 세정효과(wash-out effect)가 크게 영향을 미쳤기 때문인 것으로 판단된다.

$\text{NO}_3^-$  농도는 월별로 Mar > Apr > Feb > Jan > May > Nov > Dec > Oct > Jun > Sep > Jul > Aug 순으로, 3월( $2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 가장 높고 8월( $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 가장 낮은 농도를 보였다.  $\text{NO}_3^-$ 이 3월에 높은 농도를 나타내는 현상 역시 편서풍에 의한 월경성 대기오염물질의 장거리 이동과 관련 있어 보인다. Park 등이

1992년부터 2002년까지 제주도 고산지역에서 수행한 연구에 의하면,  $\text{NO}_3^-$  농도가 서서히 증가하는 추세를 보이고,  $\text{NO}_3^-$  농도 증가가 편서풍이 지배적인 봄철에 대륙으로부터 이동하는 대기오염물질의 영향이 크게 나타났기 때문인 것으로 추정하고 있다(Park et al., 2004).

$\text{NH}_4^+$  농도는 월별로 Jun > Apr > May > Mar > Oct > Jul > Jan > Feb > Nov > Sep > Aug > Dec 순으로, 6월( $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 가장 높고, 12월( $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 가장 낮은 농도를 나타내었다.  $\text{NH}_4^+$ 은 비료 사용, 동물의 배설물이나 식물의 부패 등에 의한  $\text{NH}_3$  발생량 증가로 봄철과 여름철에 농도가 상승하는 것으로 알려져 있다. 본 연구의 결과에서도  $\text{NH}_4^+$  농도는 6월에 가장 높게 나타났고, 월별 농도편차는 다른 성분들에 비해 더 작은 결과를 나타내었다. 이 시기에  $\text{NH}_4^+$  농도가 크게 상승하는 것은 기온 상승에 따른 생물학적 활성과 관련이 큰 것으로 추측된다.

이상과 같은 인위적 기원의 이온성분에 대한 월별 농도를 기초로 고산지역에서의 질산염과 황산염의 농도비를 조사하였다. 이를 위해  $\text{NO}_3^-$ 과  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 농도를 당량농도로 환산하여 그 비율을 월별로 Table 10과 Figure 17에 비교하였다. 월별  $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$  당량비는 0.46~0.71의 범위를 나타내었고, 이러한 비율은 앞의 '1. 대기 에어로졸의 조성' 부분에서 기술한 바와 같이 다른 도시지역에 비해 훨씬 더 낮은 결과이다. 그리고 이는 에너지 소비에 의한 인위적 오염물질의 발생 비율이 도시지역에 비해 고산이 훨씬 낮기 때문이다. 월별 농도를 보면,  $\text{NO}_3^-$ 은 3월과 4월의 주로 봄철에 가장 높은 농도를 나타내고, 6월부터 8월에 낮은 농도를 보이다가 10월 이후로 다시 높아지는 경향을 보였다. 반면에  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 은 3월부터 6월까지 높은 농도를 보이고 8월에 가장 낮았다가 다시 10월 이후에 높아지는 경향을 보이고 있다. 그러나  $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$  당량농도비는 1월부터 3월까지 높은 값을 보이다가 4월부터 감소하여 6월에 최소값을 나타내었다가 다시 7월부터는 증가하는 경향을 보이고 있다. 그리고 월별로는 8월이 가장 높고 5월과 6월이 오히려 낮은 비율을 나타내어  $\text{NO}_3^-$ 과  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 농도 변화와는 서로 상반된 월별 경향을 보이고 있다.

한편  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 월별 농도는 Mar > Apr > Jan > May > Feb > Nov > Dec > Oct > Sep > Jun > Aug > Jul의 순으로, 3월( $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 가장 높고 7월( $0.1 \mu$

g/m<sup>3</sup>)에 가장 낮았으며, 약 6.3배 이상의 큰 편차를 보이고 있다. 이처럼 nss-Ca<sup>2+</sup> 농도가 3, 4월의 봄철에 크게 증가하는 것은 이 시기의 주 풍향이 북서계열이고, 대륙에서 이동하는 토양 입자의 영향에 기인하는 것으로 판단된다. 특히 이 시기에 황사가 집중적으로 발생했기 때문에 이에 의한 영향이 크게 나타났기 때문이다. 또 해염 성분인 Na<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup>의 월평균 농도는 Na<sup>+</sup>의 경우 Jan > Feb > Mar > Dec > Oct > Aug > Nov > Apr > Sep > Jul > May > Jun, Cl<sup>-</sup>는 Jan > Feb > Mar > Dec > Nov > Oct > Aug > Sep > Apr > Jul > May > Jun 순으로 나타났으며, Na<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup> 성분 모두 1월(2.6, 3.0 µg/m<sup>3</sup>)에 가장 높고, 6월(1.6, 0.6 µg/m<sup>3</sup>)에 가장 낮은 경향을 보였다.

또한 총부유분진의 주요 원소성분에 대한 월평균 농도를 월별로 비교하였고, 그 결과를 Table 11과 Figure 18에 수록하였다. 이러한 원소성분들의 농도를 보면, 인위적 기원 성분들의 농도는 S가 Mar > Apr > Feb > Jun > May > Jan > Oct > Aug > Jul > Dec > Sep > Nov 순으로, S는 3월(2376 ng/m<sup>3</sup>)에 가장 높은 농도를 보이고, 11월(1569 ng/m<sup>3</sup>)에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 또 Pb의 월별 농도는 Jan > Mar > Feb > Dec > Apr > Oct > Nov > May > Sep > Jun > Jul > Aug 순으로, 1월(71 ng/m<sup>3</sup>)에 가장 높았고, 8월(17 ng/m<sup>3</sup>)에 낮은 농도를 보였다. 또한 Zn의 농도는 Feb > Mar > Jan > Apr > Dec > May > Nov > Oct > Jun > Sep > Jul > Aug의 순으로, Pb와 마찬가지로 겨울철인 2월(66 ng/m<sup>3</sup>)에 높은 농도를 나타내었다. 이처럼 인위적 기원의 성분들은 대체적으로 4계절 중 봄철인 3월과 4월, 그리고 겨울철인 1, 2월에 가장 높은 경향을 보였다. 그러나 이러한 인위적 기원의 원소 성분들은 봄철 외의 나머지 기간에는 수용성 성분들과 달리 뚜렷한 계절적 특징을 보이지 않는 것으로 조사되었다.

토양기원의 주요 성분인 Al, Fe, Ca, Ti의 월별 농도를 보면, 이 중에서 Al은 Mar > Apr > May > Feb > Jun > Jan > Oct > Sep > Jul > Dec > Aug > Nov 순으로, 3월(698 ng/m<sup>3</sup>)에 가장 높은 농도를 나타내었다. 그리고 Fe, Ca, Ti의 농도도 Al과 거의 유사한 월별 변화 경향을 보였으며, 3월에 각각 617, 660, 43 ng/m<sup>3</sup>로 가장 높고, 7월과 8월에 가장 낮은 농도 수준을 나타내었다. 이처럼 토양 지표 성분들이 봄철인 3월에 농도가 높게 나타나는 것은 편서풍의 영향으로 중국대륙에서 이동한 황사와 토양입자가 제주지역 대기에 유입되기 때문인

것으로 추정된다. 그리고 주요 중금속 성분인 Cr과 Cd의 월별 농도 역시 4월에 각각 3.2, 1.3 ng/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내어 봄철에 상승하는 경향을 보였다.

Table 10. Monthly mean concentrations of ionic components in TSP aerosols between 1992 and 2008.

	Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )									$\frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{nss}^- \text{SO}_4^{2-}]}$
	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{nss}^-_{\text{Ca}^{2+}}$	$\text{nss}^-_{\text{SO}_4^{2-}}$	# of samples	
Jan	1.6	2.6	0.4	0.4	1.9	3.0	0.4	6.5	144	0.55
Fed	1.6	2.4	0.5	0.4	2.1	2.7	0.4	7.0	131	0.58
Mar	1.9	2.2	0.5	0.4	2.6	2.5	0.6	8.1	197	0.61
Apr	2.1	1.8	0.5	0.4	2.3	1.6	0.5	8.4	197	0.61
May	2.0	1.1	0.5	0.5	1.8	0.9	0.4	8.0	149	0.48
Jun	2.2	1.2	0.4	0.2	1.4	0.6	0.2	7.9	144	0.46
Jul	1.9	1.6	0.2	0.2	1.0	1.1	0.1	7.2	131	0.53
Aug	1.4	1.9	0.2	0.2	0.8	1.6	0.1	5.7	103	0.71
Sep	1.5	1.8	0.3	0.3	1.0	1.6	0.2	6.0	119	0.50
Oct	1.9	1.9	0.4	0.3	1.6	1.7	0.3	7.1	160	0.62
Nov	1.5	1.9	0.5	0.3	1.7	1.9	0.3	6.1	164	0.58
Dec	1.3	2.0	0.4	0.3	1.6	2.1	0.3	5.7	154	0.57

Table 11. Monthly mean concentrations of elemental components in TSP aerosols during the study.

	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )																			
	S	Na	Al	Fe	Ca	K	Mg	Zn	Pb	Ti	Mn	Ba	Sr	V	Cr	Cu	Ni	Co	Mo	Cd
Jan	2080	1618	359	332	421	384	308	60	71	21	23	4.7	3.9	4.4	2.3	4.1	3.4	0.5	1.0	1.1
Feb	2263	1389	465	409	533	427	306	66	50	25	21	8.9	5.0	5.9	2.4	3.9	3.7	0.5	0.9	1.1
Mar	2376	1594	698	617	660	523	434	65	51	43	25	7.5	5.5	7.9	2.7	5.1	4.4	0.8	1.2	1.0
Apr	2330	1463	574	524	636	439	384	57	47	30	19	7.0	4.6	8.2	3.2	5.1	5.3	0.9	1.0	1.3
May	2118	1035	490	404	393	283	229	47	36	23	16	10.4	2.9	5.7	2.6	3.8	5.9	0.7	1.1	1.3
Jun	2255	855	389	264	203	345	193	38	26	16	10	3.9	2.0	5.3	2.2	4.3	8.8	0.5	1.0	0.9
Jul	1803	1083	289	144	161	151	172	28	19	10	5.9	1.8	1.5	4.5	1.1	2.6	2.7	0.3	0.7	0.4
Aug	1858	1098	268	126	174	202	165	24	17	12	5.9	1.6	1.8	3.7	1.0	2.4	2.1	0.3	0.8	0.5
Sep	1629	1023	300	173	214	221	181	29	30	12	9.8	2.3	1.9	3.4	1.6	3.4	2.5	0.3	0.8	0.5
Oct	1916	1049	356	278	328	346	219	42	43	19	15	3.6	2.7	3.2	1.4	5.6	2.9	0.4	0.7	0.9
Nov	1569	1177	263	240	297	318	257	46	37	17	13	3.1	2.9	2.9	1.5	3.7	2.4	0.4	0.7	0.7
Dec	1795	1301	271	290	387	330	282	50	49	17	15	4.2	3.3	3.0	1.8	4.0	2.8	0.4	0.9	0.9

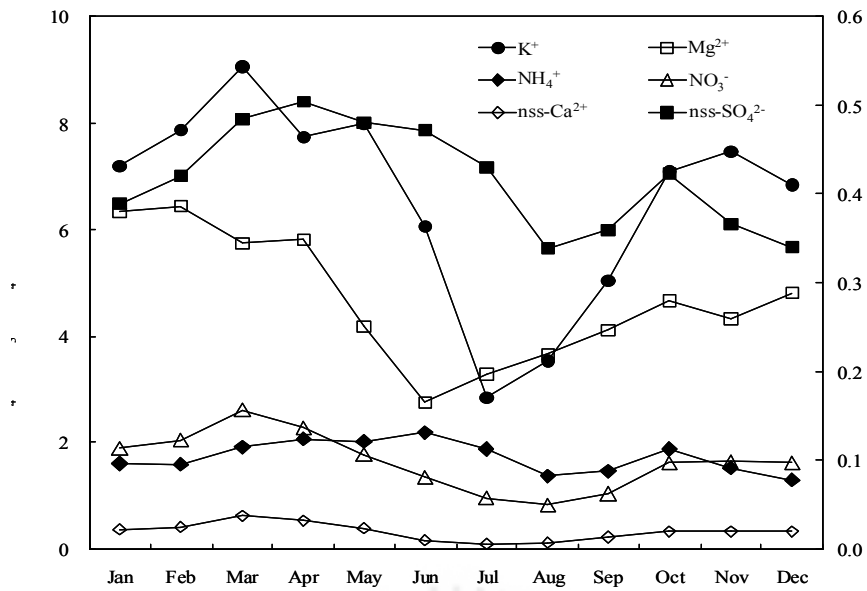


Figure 16. Monthly variations of major ionic components in TSP aerosols.

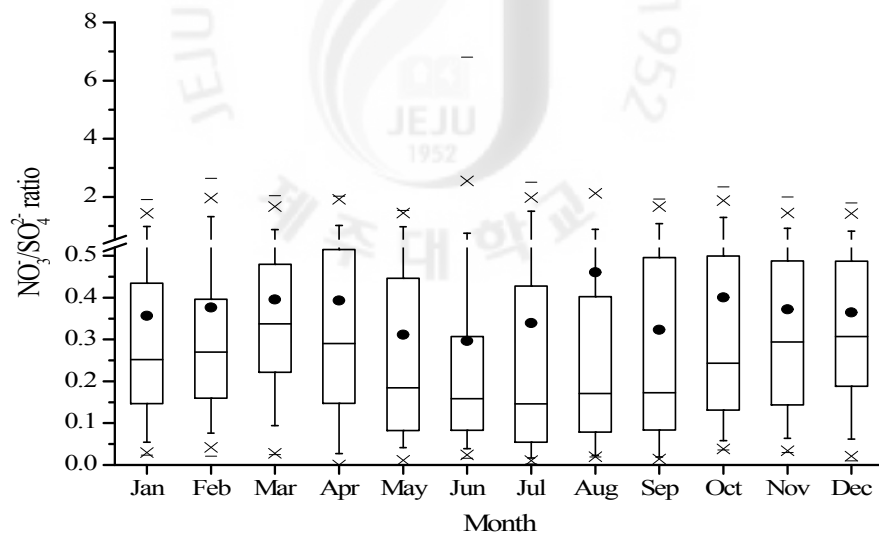


Figure 17. Monthly comparison of  $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  equivalent ratio.

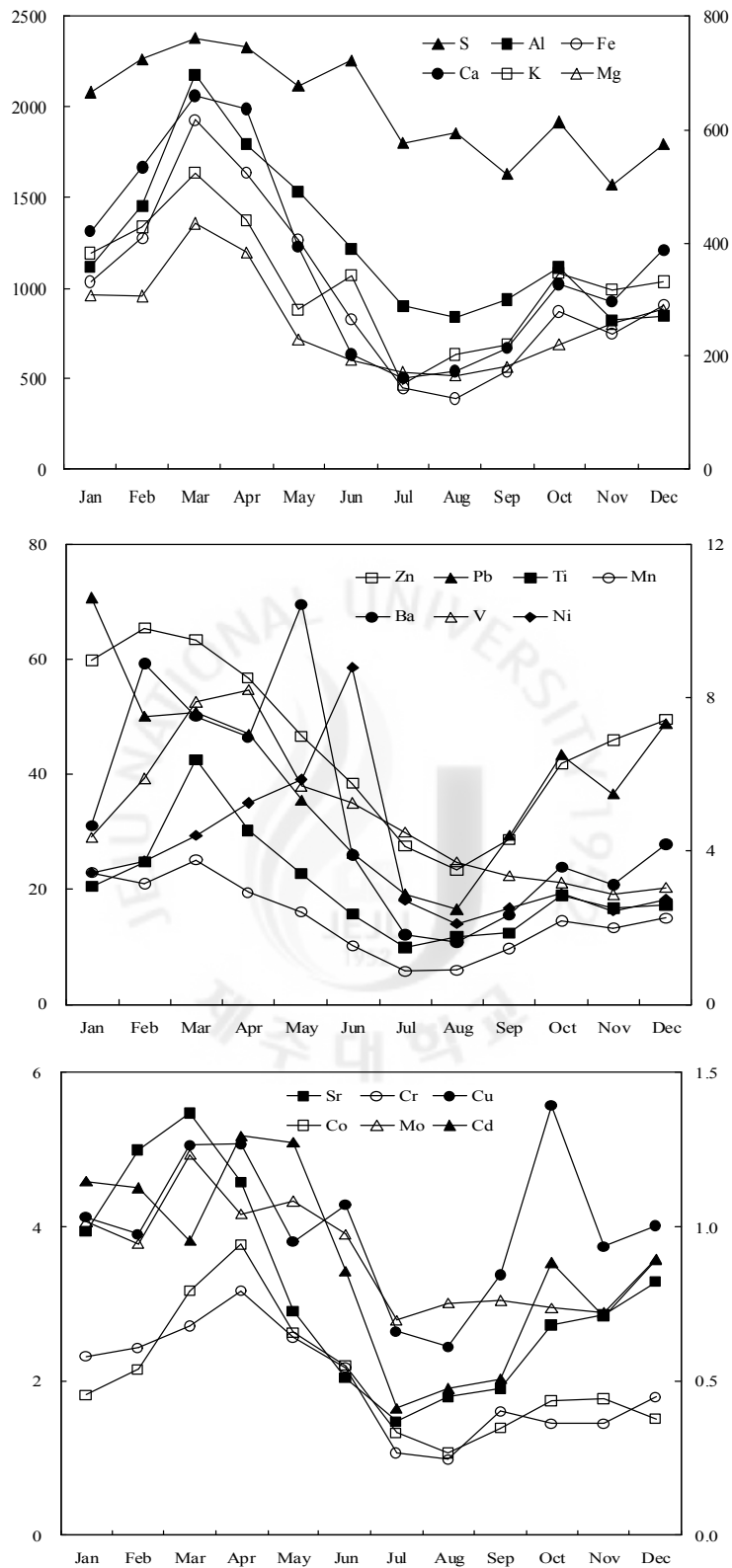


Figure 18. Monthly variations of major elemental components in TSP aerosols.



## 5) 해양 및 토양의 영향

대기에어로졸의 구성 성분은 발생기원에 따라 차이가 있지만 크게 해양, 토양, 오염 기원의 성분들을 포함하고 있다. 그리고 이러한 입자들이 어떤 기원으로부터 유입되는지를 판단하는 방법 중의 하나로 농축인자(EF, enrichment factor)를 이용한다. 농축인자는 각 기원에 대해 상대적인 농축 정도를 판단하는 방법으로, 지표 성분을 중심으로 다른 성분의 상대 농도비를 비교하여 산출할 수 있다. 대기에어로졸의 주성분은 토양, 해양, 검댕, 비산재 등이며, 이외에도 다양한 성분들이 흡착 또는 반응된 상태로 대기 중에 부유된다. 제주지역 에어로졸의 경우 일반적으로 해양과 토양 성분이 상당량 함유되어 있으며, 특히 고산측정소는 해안가에 위치하고 있어서 해양의 영향이 크게 나타나고 있다. 본 연구에서도 이러한 해양 영향과 토양 영향을 확인하기 위하여  $\text{Na}^+$ 과 Al을 지표성분으로 다음의 식에 의해 농축인자를 구하였다(김원형 등, 2003).

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

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

식 (1)에서  $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ 는 해수 중의  $\text{Na}^+$ 과 각 성분의 농도비를 나타내며,  $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}}$ 는 분석한 대기에어로졸 중의  $\text{Na}^+$ 과 각 성분의 농도비를 나타낸다. 또한 식 (2)에서  $(C_x/C_{\text{Al}})_{\text{Crust}}$ 는 토양 중 Al과 각 성분의 농도비로 Taylor와 Mc Lennan (1985)이 분석한 지각 성분의 조성을 기준으로 계산할 수 있고,  $(C_x/C_{\text{Al}})_{\text{Aerosol}}$ 은 대기에어로졸 중 Al과 각 성분의 농도비이다. 두 식에 의해 농축인자를 구했을 때 그 값이 1에 가까울수록 각 기원(해양 및 토양)에 따른 유입이 큼을 의미한다. 그리고 농축계수가 1보다 커질수록 각 기원보다는 다른 요인에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다. 그러나 최만식 등(1989)에 의하면 일반적으로 각 성분들에 대해 구한 EF 값은 지표성분에 따라 다소 차이를 보이기 때문에 일반적으로 EF값이 3~5 이하의 성분들은 지표성분과 같은 기원을 갖고, 그 이상의 값을 나타내면 다른 발생기원에 의해 유입된 것으로 추정하고 있다. 또한 Kaya와 Tuncel(1997)은 지각 농축인자가 10보다 적을 때 지역별 토양

성분과 Mason's Compilation 간의 화학조성에 차이가 존재하므로 그 기원을 분명하게 나타내지는 못한다고 지적한 바 있다.

본 연구에서는 고산측정소에서 장기간 측정된 각 성분들의 전체 평균농도와 계절 평균농도로부터 농축인자를 구하였고, 그 결과를 Table 12~13에 수록하였다. 먼저 본 연구의 해염 농축인자를 보면,  $\text{Cl}^-$ 의 농축인자는 0.4,  $\text{Mg}^{2+}$ 은 1.5의 범위를 나타내고 있어서 이들 성분들은 주로 해양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다. 반면에  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 의 EF 값은 각각 26.4, 7.8, 8.1로 비교적 큰 값을 나타내어 이러한 성분들은 해염이 아닌 다른 요인들에 의해 대기 에어로졸에 유입되고 있음을 알 수 있다. 특히 이를 계절별로 비교한 결과에서 다른 계절에 비해 봄과 여름철에  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 EF 값이 각각 31.2, 36.1로 큰 값을 보이고 있는데, 이는  $\text{SO}_4^{2-}$ 이 해염보다는 다른 요인들에 의해 대기 에어로졸에 유입되었음을 의미한다. 또한  $\text{Ca}^{2+}$ 은 봄철에 EF 값이 12.5로 다른 계절에 비해 높은 값을 나타내고 있는데, 이는 봄철에  $\text{Ca}^{2+}$ 이 해염보다는 다른 요인으로 대기 에어로졸에 많이 유입되었음을 나타낸다.

또한 토양 농축인자를 계산해 본 결과, K, Fe, Ca이 각각 2.9, 2.2, 3.2의 값을 나타내어 이들 세 성분들은 대체적으로 토양에서 유래된 것으로 추정된다. 반면에 Mg, Ti, Mn, Cd, Cu의 EF 값은 4.2~6.5의 범위를 나타내어 Kaya와 Tuncel (1997)의 주장과 같이 토양과 다른 요인이 혼합되어 유입된 것으로 보이며 어느 한 요인만으로 분류하기는 어려운 수준이다. 그러나 Na, Co, Ni, V, Pb, Zn 등은 EF 값이 13.5~704.7의 큰 값을 나타내어 이들 성분들은 토양보다는 다른 요인들에 의해 대기 에어로졸에 유입되었을 가능성이 큰 것으로 추정된다. 이러한 결과를 타 지역의 경우와 비교해 보면,  $\text{PM}_{10}$ 을 대상으로 조사한 결과에서 Cd 성분이 대구지역에서 3696.2(최성우 등, 2000), 부산지역에서 1455.3(전병일, 2003), 소백산지역에서 827(최만식 등, 1995)로 나타나 제주지역 총부유분진의 4.2보다 훨씬 높은 값을 보이고 있다. 또 Ni은 고산지역의 EF 값이 79.6으로 대구지역의 106.7보다 1.3배 낮고, 부산지역의 12.3보다 6.5배 높아 Cd와는 다소 다른 수준을 나타내었다.

Table 12. Seasonal comparison of seawater enrichment factors for ionic components.

Species (X)	Seawater ratio	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$				
		Overall	Spring	Summer	Fall	Winter
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.26	26.4	31.2	36.1	22.1	16.1
Ca <sup>2+</sup>	0.04	7.8	12.5	4.6	6.6	6.0
K <sup>+</sup>	0.04	8.1	11.0	6.9	7.6	6.1
Mg <sup>2+</sup>	0.13	1.5	1.6	1.8	1.3	1.3
Cl <sup>-</sup>	1.80	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6

Table 13. Seasonal comparison of soil enrichment factors for elemental components.

Species (X)	Crust ratio	$(C_x/C_{Al})_{Aerosol}/(C_x/C_{Al})_{Crust}$				
		Overall	Spring	Summer	Fall	Winter
K	0.3483	2.9	1.9	3.0	3.4	4.0
Na	0.3595	13.5	8.0	16.9	15.0	17.7
Mg	0.1654	5.4	3.4	5.9	6.1	7.1
Fe	0.4353	2.2	2.6	1.5	1.9	2.6
Ca	0.3731	3.2	4.0	2.0	2.7	3.5
Co	0.0001	21.5	22.3	25.3	19.4	18.1
Ti	0.0093	6.5	7.2	5.0	6.2	6.9
Mn	0.0075	6.0	6.0	3.5	5.9	8.4
Ni	0.0002	79.6	90.3	102.6	52.6	74.1
V	0.0007	33.0	48.7	32.8	19.2	24.0
Pb	0.0002	704.7	647.0	448.4	657.3	1060.9
Zn	0.0009	201.8	199.0	146.6	185.9	269.8
Cd	0.0012	4.2	6.0	2.5	2.5	4.8
Cu	0.0003	5.6	6.0	4.4	5.5	6.0

## 2. 기상현상에 따른 대기 에어로졸 농도 특성

### 1) 황사 시의 대기 에어로졸 농도 특성

#### (1) 황사와 비황사 농도 비교

최근에 지구온난화가 가속화되면서 중국, 몽골 지역을 비롯한 동북아시아의 사막화도 급진전되는 것으로 조사되고 있다. 그리고 이러한 사막화는 이 지역의 황사 발생을 가중시키고 있다. 특히 중국의 급속한 산업화와 산림개발로 사막화가 급속히 진행되면서 황사의 발생빈도가 점진적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 중국의 사막화 속도는 60년대 이전에는 매년 1,560 km<sup>2</sup>이었으나 1990년 중반 이후 매년 3,436 km<sup>2</sup>의 규모로 가속화되고 있으며(추장민 등, 2003; 국립환경연구원, 2002), 타클라마칸과 고비사막, 그리고 황토고원을 포함한 지역에서 발생하는 PM<sub>10</sub> 양은 연간 각각 0.38, 0.24, 0.05 t/ha에 달하고 있다(Jie *et al.*, 2002). 이렇게 발생한 황사분진은 20 m/s 이상의 서풍을 타고 이동하며, 매년 대략 800 Tg 정도의 분진이 대기 중으로 유입되고 있다. 이 중 30% 정도는 발원지 주변에서 재침적되고, 20% 정도는 발원지에서 국지적인 규모로 이동하지만 나머지 50% 정도는 동북아시아 지역을 비롯한 북태평양 지역으로 장거리 이동되어 광역 환경오염을 일으킨다(Husar *et al.*, 2001; Xiao, 1998; Zhang, 1995). 또한 황사 발생 빈도는 황사 발원지인 중국 북서부 사막지대에 가까울수록 잦아지며, 그 시기는 4월에 30~50%를 차지한다. 따라서 우리나라에서 시각적으로 관측되는 황사현상은 4월에 30~50%, 5월에 20~30%를 차지하며 주로 이 시기에 집중되고 있다(신은상, 2002).

이처럼 중국과 몽골의 사막, 황토고원에서 발생한 황사는 바람을 타고 장거리 이동하여 중국, 우리나라, 일본까지 직접적인 영향을 주며 최근에는 북미대륙까지 이동하는 것으로 밝혀져 범지구적인 문제로 부각되고 있다(최순호 등, 2009; Husar, 2001). 그리고 황사의 발생과 그 피해에 대한 관심이 고조되면서 황사의 장거리 이동현상을 체계적으로 규명하기 위한 연구들이 우리나라를 비롯한 여러 국가에서 집중적으로 이루어지고 있다(최규훈 등, 2003; Fang *et al.*, 2002; Chun *et al.*, 2001; Lin, 2001; Chung *et al.*, 1996). 2002년 3월에는 매우 강한 황사가 발생하여 초등학교 휴교, 항공기 결항, 호흡기 질환자 급증, 반도체 등 정밀산업

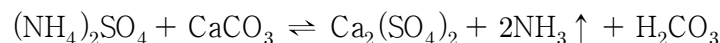
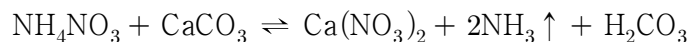
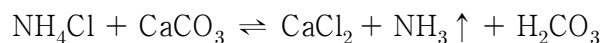
체의 공장 휴업 등 심각한 피해가 발생하였고, 기상청에서는 2002년 4월에 황사 특보제를 신설하여 시행하고 있다. 황사의 예보 기준은 약한 황사( $400 \mu\text{m}/\text{m}^3$  미만), 강한 황사( $400\sim 800 \mu\text{m}/\text{m}^3$ ), 매우 강한 황사( $800 \mu\text{m}/\text{m}^3$  이상)로 구분하고 있다. 그리고 1시간 평균  $\text{PM}_{10}$  미세먼지농도가  $400 \mu\text{m}/\text{m}^3$  이상으로 2 시간 이상 지속되면 황사 주의보,  $800 \mu\text{m}/\text{m}^3$  이상으로 2시간 이상 지속되면 황사경보 등의 특보를 발령하고 있다(Asian dust center, 2009). 특히 2010년 3월에는 수도권에서 20일 오후 19시에  $\text{PM}_{10}$  미세먼지의 시간 최고농도가  $523 \mu\text{m}/\text{m}^3$ , 남부권에서는 20일 오후 22시에  $1,865 \mu\text{m}/\text{m}^3$ 까지 증가하여 최근 들어 가장 강한 황사현상이 나타나기도 하였다(국립환경과학원, 2010).

최근 50년간 중국에서 발생한 황사일수를 분석한 Wang *et al* (2004)의 연구에 의하면, 황사일수가 1950년대의 연 5회에서 1990년대에 연 23회로 급증하였다. 우리나라에서도 황사 일수가 꾸준히 증가하고 있으며, 특히 중부 지방에서 강한 황사의 빈도 뚜렷한 증가세를 나타내고 있다(김선영 등, 2009; 이승호 등, 2006). 2007년 IPCC 보고서에 의하면 최근 100년간 북반구 고위도 지역의 기온 상승이 두드러진 것으로 나타나고 있고(IPCC, 2007), 지구 온난화로 인한 황사의 발생 빈도는 더욱 증가 할 수 있을 것으로 예측되고 있다 (김선영 등, 2009).

본 연구에서는 제주도 고산지역에서 17년간 측정된 총부유분진 성분의 농도를 기초로 황사일과 비황사일의 농도를 비교함으로써 이러한 황사의 영향을 조사하였다. 1992년부터 2008년까지 17년간의 측정 결과 중에서 정도관리를 거친 데이터를 중심으로 기상청에서 황사일로 분류된 시기와 정상일로 분류된 시기를 각각 황사일과 비황사일로 분류하였다. 이 결과, 전체 시료 중에서 황사(Asian dust) 일의 시료 수는 총 109이었고, 이를 제외한 비황사(Non-Asian dust) 일의 시료는 총 1,793개이었다. 이렇게 분류한 황사와 비황사 일의 총부유분진 성분 농도를 Table 14~15와 Figure 19~25에 나타내었다. 먼저 Figure 19는 황사와 비황사 시 수용성 이온성분들의 이온균형(ion balance)을 나타낸 그림으로, 양이온 성분의 당량농도 합( $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ )과 음이온 성분의 당량농도 합( $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ )간의 상관관계를 나타낸 결과이다. 그림에서 보듯이 두 양간의 상관성을 나타낸 추세선의 기울기는 황사와 비황사 기간에 각각 0.73, 0.95를 나타내어 황사기간에 양이온 농도 합이 더 큰 결과를 보이고 있다. 이러한 현상은 황사의 주요 성분인

CaCO<sub>3</sub>에서 양이온인 Ca<sup>2+</sup>은 분석 대상에 포함되었으나 음이온인 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 분석에서 제외되었기 때문에 나타나는 결과로 대체적으로 황사의 농도가 커질수록 더 큰 편차를 나타내고 있다(Park and Lim, 2006; Wang et al., 2005b).

Table 14의 결과와 같이 수용성 성분들의 농도는 황사 시에 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> >> NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> >> nss-Ca<sup>2+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup>의 순서를 보였고, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>을 제외한 나머지 성분들의 농도가 비황사 시보다 1.2~5.6배 더 상승하였다. 그러나 비황사 시에는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> >> Na<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> >> K<sup>+</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup>의 순서를 보여 황사 시와는 다소 다른 순서를 나타내었다. 그리고 황사 시에는 다른 성분들에 비해 상대적으로 nss-Ca<sup>2+</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 더 많이 상승하고, 반면에 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도는 오히려 감소하는 특징을 보이고 있다. 특히 토양기원의 nss-Ca<sup>2+</sup>과 Mg<sup>2+</sup>에 대한 황사/비황사 농도비가 각각 5.6, 2.2로 이들 성분들의 농도가 황사 시에 현저하게 증가하는 경향을 보였다. 반면에 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도는 황사 시에 8.3 µg/m<sup>3</sup>, 비황사 시에 7.1 µg/m<sup>3</sup>로 황사 시에 1.2배 정도 더 높게 나타났고, 앞의 토양 성분들보다는 훨씬 더 낮은 증가율을 나타내었다. 또 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 황사 시에 3.6 µg/m<sup>3</sup>, 비황사 시에 1.7 µg/m<sup>3</sup>로 황사 시에 2.1배 정도 더 증가하여 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>보다는 높지만 토양 성분들보다는 낮은 증가율을 보였다. 그러나 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 황사/비황사 농도비가 0.9로 황사 시에 오히려 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이 에어로졸에서 산성염 상태((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 등)로 존재하고 있고, 이러한 산성염이 다음의 반응 예와 같이 황사입자의 염기성 물질(CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> 등)과 중화반응을 일으키면서 이 때 생성된 NH<sub>3</sub>가 기화되기 때문인 것으로 판단된다.



이처럼 황사 시에 토양기원의 성분들의 농도는 크게 증가하나 이에 비해 인위적 기원 성분들은 상대적으로 더 낮은 농도 증가율을 나타내었다. 또한 황사 시에 nss-Ca<sup>2+</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 동시에 증가하는 이유는 질소산화물이 에어로졸

표면에서 화학반응을 일으키거나 흡착된 상태로 장거리 이동된 결과로 보이며, 탄산칼슘과 질산이 서로 중화반응을 일으켜  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  등의 염을 생성하기 때문인 것으로 추정 된다(김나경 등, 2004; Park *et al.*, 2003; Arimoto *et al.*, 1996). 또 이들 이온성분들의 조성비는 Figure 22와 같이 황사와 비황사 시에 인위적 기원이 성분( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ )들이 각각 59.3, 69.0%, 해양기원의 성분( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )들이 29.4, 16.0%, 토양기원 성분( $\text{nss-Ca}^{2+}$ )이 각각 8.8, 2.3%의 비율을 보였다. 그리고 황사 시에 토양성분의 조성비가 증가하고, 상대적으로 비황사 시에 인위적 성분들의 조성비가 증가하는 특징을 나타내었다.

한편 총부유분진의 원소성분은 황사 시료 96개와 비황사 시료 1,035개의 농도를 비교하였고, 그 결과를 Table 15와 Figure 23~25에 나타내었다. 이러한 원소 성분 분석 결과를 보면, 황사 시에는  $\text{S} \gg \text{Al} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Fe} > \text{Mg} > \text{K} \gg \text{Zn} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Ba} > \text{V} > \text{Sr} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Mo}$ 의 농도 순을 보였다. 그리고 비황사 시에는  $\text{S} \gg \text{Na} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Mg} \gg \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Ba} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Sr} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Mo} > \text{Co}$ 의 순으로 높은 농도를 나타내었다.

주요 성분들의 농도를 보면, 황사 시에는 토양의 지표 성분인 Al, Fe, Ca의 농도가 현저하게 증가하는 경향을 보였다. Al, Fe, Ca의 황사/비황사 농도비는 각각 7.1, 7.0, 6.5로 황사 시에 크게 상승하는 결과를 나타내었다. 또 해양과 토양의 기원을 동시에 나타내는 것으로 알려진 Na는 황사/비황사 농도비가 2.0, Mg는 5.5 정도로 Na에 비해 Mg가 더 큰 증가율을 나타내었다. 그리고 절대농도는 낮지만 주로 토양으로부터 유래되는 것으로 알려진 Ti, Mn, Ba, Sr 등은 황사/비황사 농도비가 각각 3.9, 4.2, 5.0, 4.9의 증가율을 보였다.

반면에 S의 농도는 황사 시에  $3155 \text{ ng/m}^3$ , 비황사 시에  $2013 \text{ ng/m}^3$ 로 황사 시에 1.6배 정도 더 증가하여 토양성분들보다는 낮은 증가율을 나타내었다. S은 대표적인 인위적 기원의 성분으로 황사와는 발생기원이 전혀 다르다. 그러나 황사 시에 S의 농도가 증가하는 것은 황산화물이 에어로졸 입자에 흡착 또는 반응한 황산염이 황사와 함께 장거리 이동한 것으로 판단된다(김원형 등, 2008). 타 연구 결과를 보면, 황사기간에 인위적 기원의  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , S 등의 농도가 조대입자(coarse particle) 영역에서 증가하는 것으로 나타나고 있다. 국내

다른 배경농도 지역인 서해안의 덕적도와 제주도 고산 지역에서 측정된 선행 연구 결과를 보면,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , S 등이 황사기간에 조대입자 영역에서 농도가 증가하는 것으로 보고되고 있다(국립환경과학원, 2007). 이는 황사 때  $\text{NH}_3$ 가 조대입자에서 산성 물질과 반응을 일으키거나  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  등이 응고, 배기와 같은 물리적 과정을 통해 조대입자로 이동되기 때문인 것으로 추정되고 있다(Yeatman et al., 2001). 또한 산성 물질이 토양 성분인  $\text{CaCO}_3$ 과 반응하여 황산염 또는 질산염을 생성하기 때문에 황사입자에서는 토양 성분과 함께 조대입자에서 이들의 농도가 증가하는 것으로 보인다(김원형 등, 2008).

또한 Figure 25의 결과와 같이 황사, 비황사 기간에 원소 성분의 발생원별 조성비는 인위적 기원의 S, Pb, Zn이 각각 19.6, 40.5%, 대표적 토양기원 성분인 Al, Fe, Ca, Ti, Mn이 각각 46.9, 23.1%, 해염 기원인 Na, Mg이 각각 23.4, 29.2%를 나타내는 것으로 조사되었다. 이러한 원소성분 분석 결과 역시 이온성분들의 경우와 유사하게 황사 시에 토양기원의 성분들의 조성비가 현저하게 증가하는 경향을 보이고 있다.

Table 14. Concentrations and their ratios of ionic components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Mean $\pm$ S.D.)		AD/ NAD
	Asian Dust (AD)	Non-Asian Dust (NAD)	
$\text{NH}_4^+$	1.6 $\pm$ 1.4	1.8 $\pm$ 1.5	0.9
$\text{Na}^+$	2.6 $\pm$ 1.9	1.9 $\pm$ 1.4	1.4
$\text{K}^+$	0.6 $\pm$ 0.4	0.4 $\pm$ 0.4	1.4
$\text{Mg}^{2+}$	0.6 $\pm$ 0.7	0.3 $\pm$ 0.2	2.2
$\text{NO}_3^-$	3.6 $\pm$ 2.5	1.7 $\pm$ 1.5	2.1
$\text{Cl}^-$	3.5 $\pm$ 3.4	1.8 $\pm$ 2.2	2.0
$\text{nss-Ca}^{2+}$	2.0 $\pm$ 2.1	0.4 $\pm$ 0.4	5.6
$\text{nss-SO}_4^{2-}$	8.3 $\pm$ 5.2	7.1 $\pm$ 5.0	1.2



Table 15. Concentrations and their ratios of elemental components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods.

Species	Concentration (ng/m <sup>3</sup> , Mean±S.D.)		AD/ NAD
	Asian Dust (AD)	Non-Asian Dust (NAD)	
S	3155±2151	2013±1562	1.6
Na	2463±1923	1244±924	2.0
Al	2964±4801	416±518	7.1
Fe	2438±3861	347±426	7.0
Ca	2608±4117	402±502	6.5
K	1452±1768	344±350	4.2
Mg	1510±2030	273±249	5.5
Zn	96±90	48±52	2.0
Pb	60±80	41±64	1.4
Ti	86±99	22±27	3.9
Mn	67±86	16±18	4.2
Ba	25±29	5.0±9.9	5.0
Sr	16±17	3.3±3.1	4.9
V	22±30	5.1±4.9	4.2
Cr	7.4±8.9	2.1±2.5	3.5
Cu	8.6±9.0	4.2±5.1	2.0
Ni	9.8±13	4.1±7.4	2.4
Co	2.6±3.0	0.5±0.6	4.8
Mo	1.3±1.6	0.9±0.8	1.4
Cd	1.7±1.4	0.9±1.0	1.8

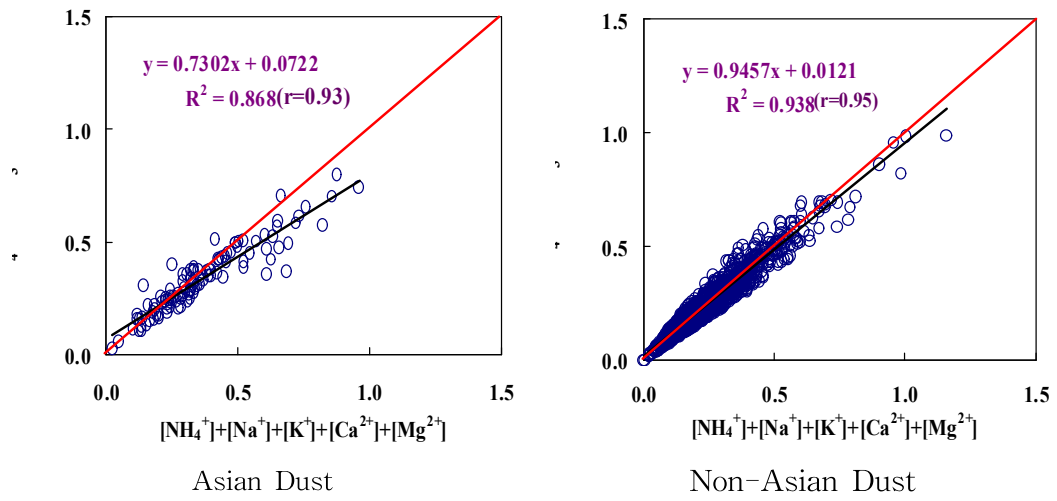


Figure 19. Ion balance between Asian Dust and Non-Asian Dust events.



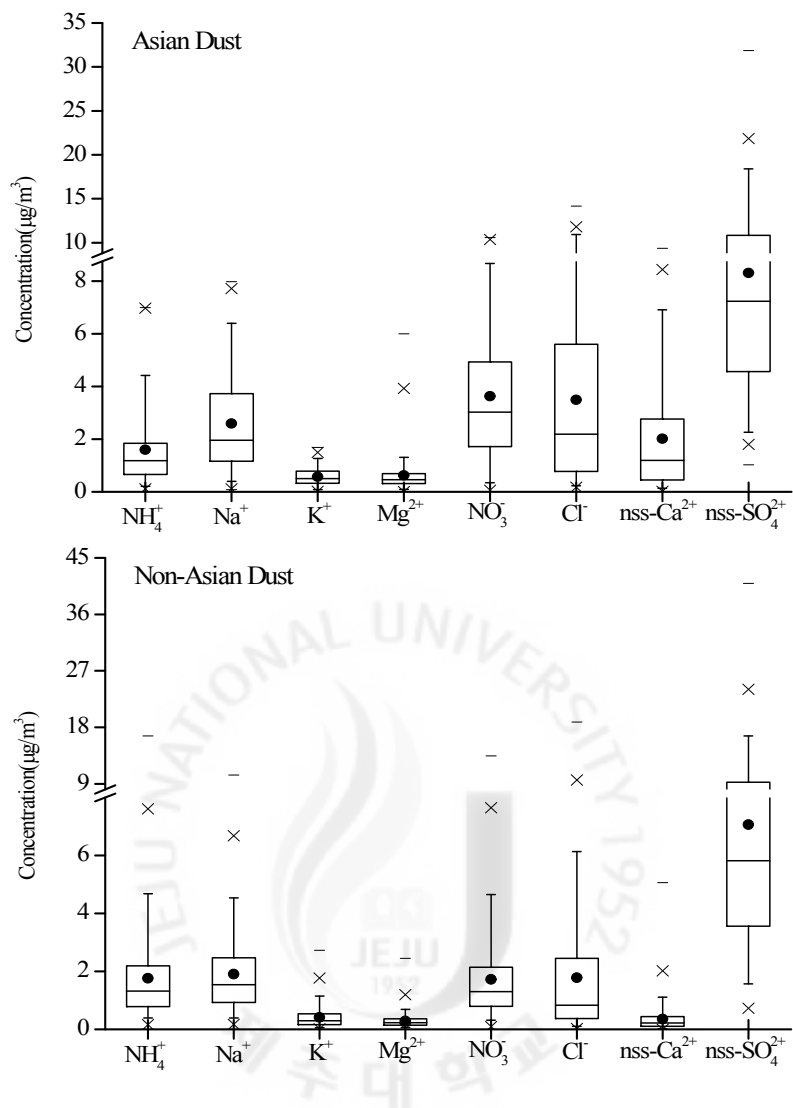


Figure 20. Ionic concentrations of TSP aerosols during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods.

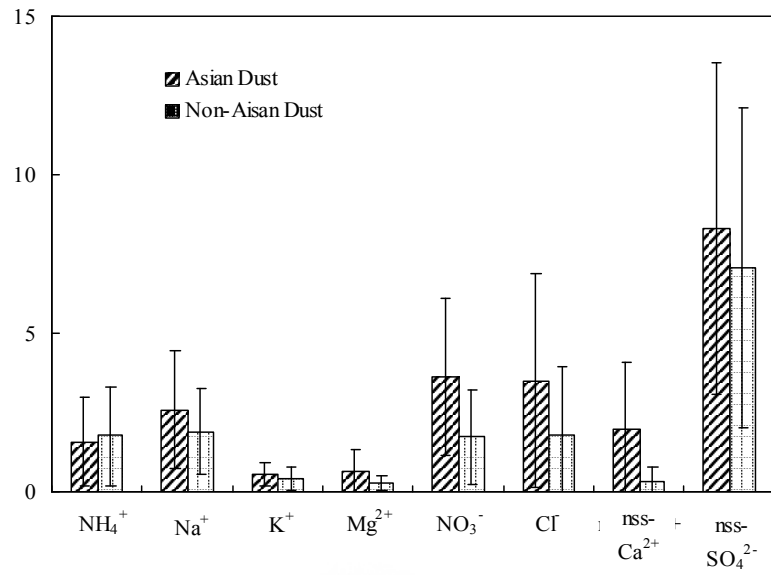
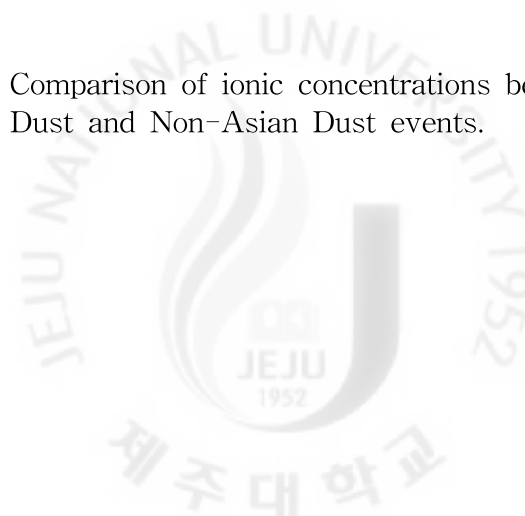


Figure 21. Comparison of ionic concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust events.



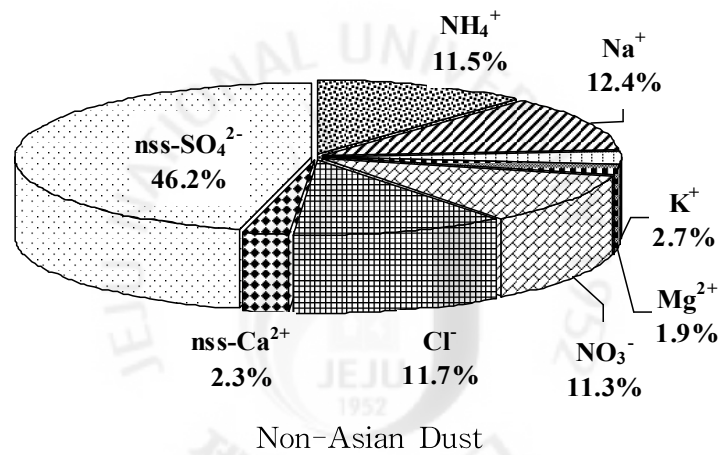
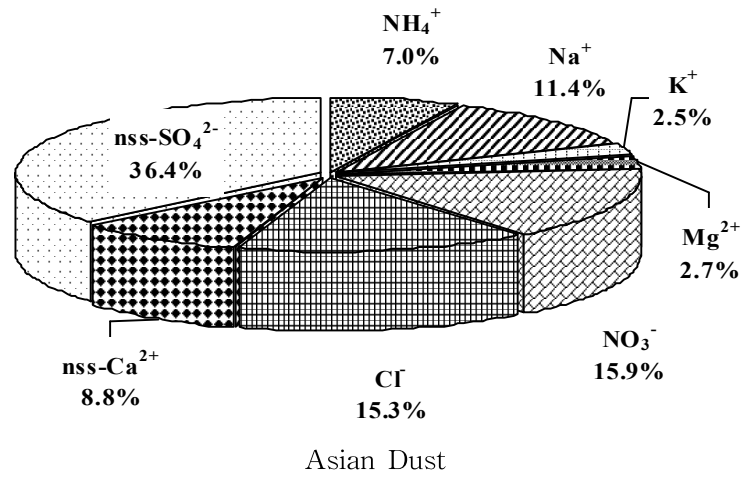


Figure 22. Composition ratios of ionic aerosol components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods.

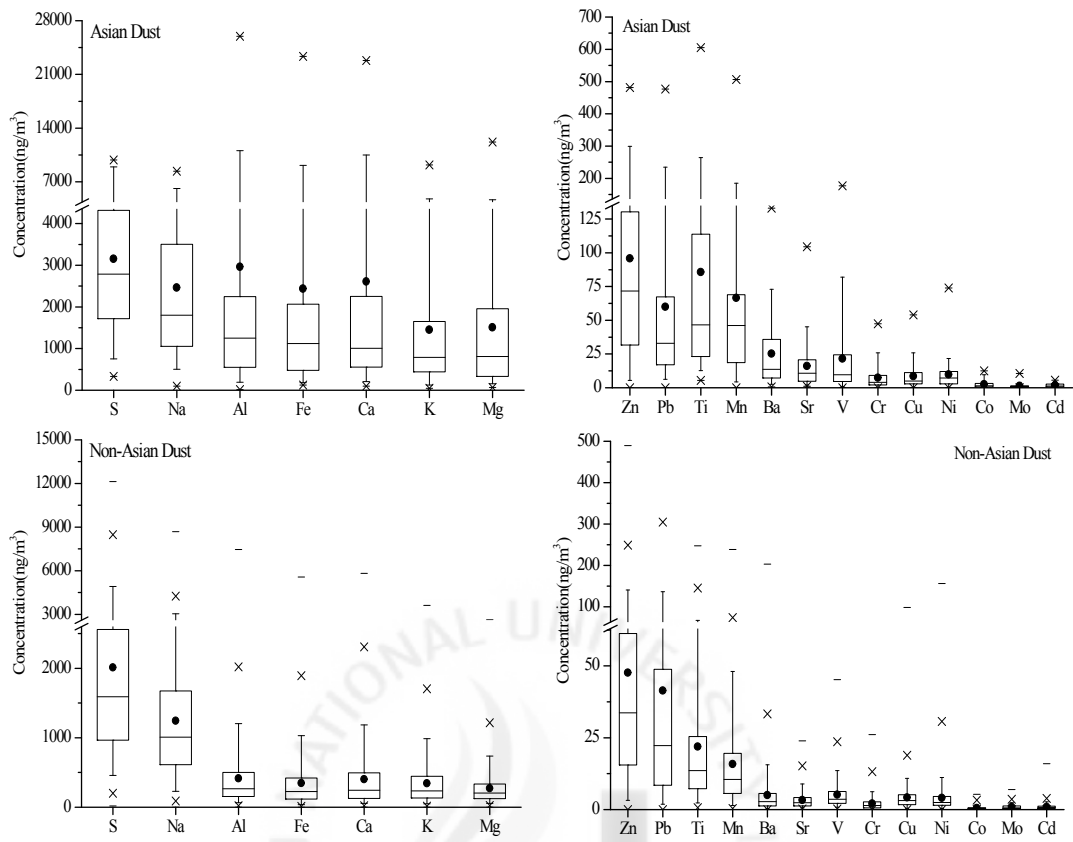


Figure 23. Element concentrations of TSP aerosols during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods.

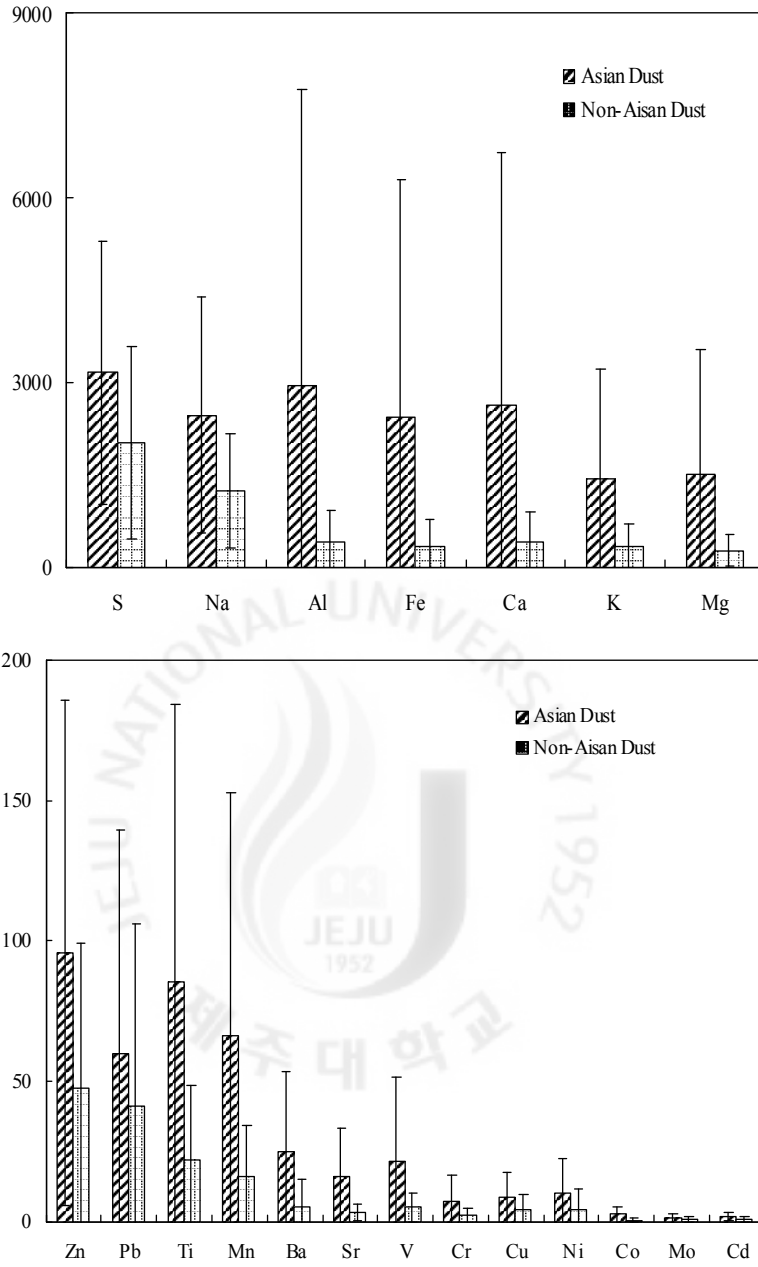


Figure 24. Comparison of element concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust events.

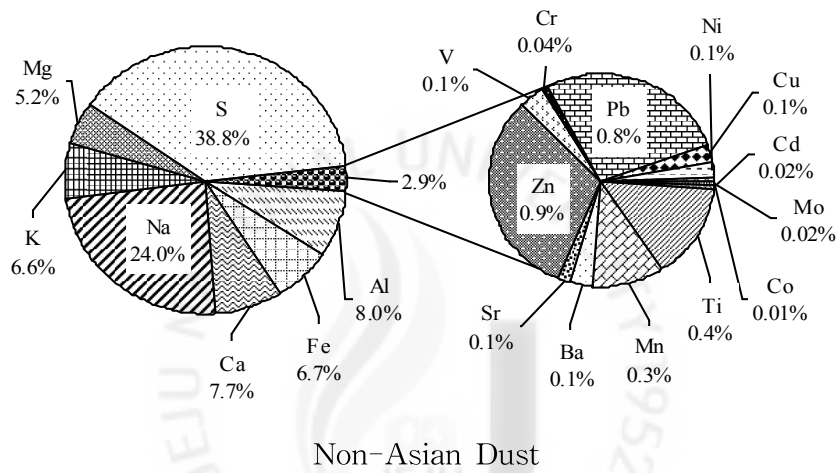
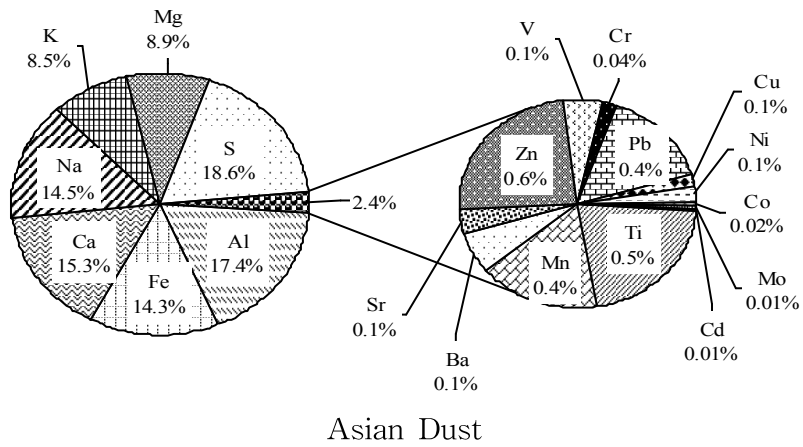


Figure 25. Composition ratios of elemental aerosol components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods.



## (2) 황사와 비황사 입자 성분들 간의 상관성

황사와 비황사 기간에 총부유분진 성분의 발생기원과 특징을 살펴보기 위하여 각 성분들의 상관계수를 구하였다. 통계프로그램(SPSS 12.0)을 이용하여 연구기간에 측정된 총부유분진의 수용성 성분과 원소 성분들 간의 상관계수( $r$ )를 구하고, 그 결과를 Table 16~17에 나타내었다. 먼저 황사 시 총부유분진의 주요 수용성 성분들 간 상관성을 보면,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NH}_4^+$ 의 상관계수( $r$ )가 0.76으로 가장 높은 상관성을 보여, 이들 두 성분은  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  등과 같은 염 상태로 대기 에어로졸에 존재하고 있는 것으로 추정된다. 그리고  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{K}^+$ 의 상관계수 역시 0.72로 높은 값을 보여 이들 두 성분은  $\text{K}_2\text{SO}_4$  등의 염 형태로 존재하고 있을 것으로 추정된다. 또  $\text{NO}_3^-$ 은  $\text{K}^+$ 과 상관계수가 0.51,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 과의 상관계수가 0.63으로 나타났다. 일반적으로  $\text{NO}_3^-$ 은 주로 인간 활동에 기인한 인위적 기원 성분이다. 반면에  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은 대표적인 토양 기원의 성분으로 두 물질의 발생기원은 전혀 다르다. 그러나 이처럼 발생기원이 전혀 다른 두 성분이 비교적 큰 상관성을 나타내는 것은 두 성분이 동일한 경로로 대기 중에 유입되고 있음을 의미한다. 따라서 이는 중국에서 발생한 질소산화물이 산화과정을 거쳐 생성된 산성물질이 염기성 토양성분과 반응하여  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 과 같은 질산염을 생성했을 가능성이 큰 것으로 추정된다(Ro *et al.*, 2001). 또한 해양 기원의  $\text{Na}^+$ 은  $\text{Cl}^-$ 과 0.89의 큰 상관계수를 보였고, 이들 성분들은 대체적으로 해염의 영향에 의해 에어로졸 입자에 유입된 것으로 판단된다.

한편 원소 성분들 간의 상관성을 살펴보면, 토양의 주요 성분들인 Al이 Fe, Ca, K, Mg과의 상관계수가 각각 0.95, 0.96, 0.94, 0.95로 높은 상관성을 나타내었다. 그리고 Fe은 Ca, Na, K, Mg와의 상관계수가 각각 0.97, 0.62, 0.92, 0.97로, 이 역시 토양기원의 성분들과 높은 상관성을 보였다. 그러나 이들 중 Mg은 토양과 해염 기원을 동시에 나타내기 때문에 그 기여도를 상호 비교해 볼 필요가 있다. 이를 위해 Mg과 대표적 토양기원 성분인 Al, Fe, Ca과의 상관관계를 비교해 본 결과, 상관계수는 0.95, 0.97, 0.97로 나타났고, 해염 기원의 Na과의 상관계수는 0.66으로 상대적으로 낮은 상관성을 보였다. 이러한 결과로 보아 Mg은 황사 시에 주로 토양 입자에서 유래되고 있고, 상대적으로 해염기원에 의한 유입은 토양보다 낮은 것으로 추정된다. 한편 S은  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , Zn, Pb 성분들과의 상관계수가

0.60, 0.65, 0.55로 인위적인 발생기원을 나타내는 성분들끼리 상호 비교적 높은 상관성을 보이고 있는 것으로 조사되었다.

또한 비황사 기간에 수용성 성분들에 대한 상관관계를 보면,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 은  $\text{NH}_4^+$ 과의 상관계수( $r$ )가 0.92로 가장 큰 상관성을 보여, 이들 두 성분은  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  등과 같은 염 상태로 대기에어로졸에 존재하고 있는 것으로 추정되고,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와  $\text{K}^+$ 의 상관성 역시 0.70으로 높은 값을 보여 이들 두 성분은  $\text{K}_2\text{SO}_4$  등의 염 형태로 대기에어로졸에 존재하고 있을 것으로 추정된다. 또  $\text{NO}_3^-$ 은  $\text{K}^+$ 과 상관계수가 0.53,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 과의 상관계수가 0.49로 나타났다. 일반적으로  $\text{NO}_3^-$ 은 주로 인간 활동에 기인한 인위적 기원 성분이다. 반면에  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은 대표적인 토양 기원의 성분으로 두 물질의 발생기원은 전혀 다르다. 그러나 이처럼 발생기원이 전혀 다른 두 성분이 상관성을 나타내는 것은 두 성분이 동일한 경로로 대기 중에 유입되고 있고, 앞에서 기술한 바와 같이 질소산화물이 산성물질로 전환된 후 염기성 토양성분과 반응하여  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 과 같은 질산염을 생성했을 가능성이 큰 것으로 추정된다(Ro *et al.*, 2001). 또 해양 기원의  $\text{Na}^+$ 은  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 과 각각 0.59, 0.83의 상관성을 보였고, 이들 성분들은 대체적으로 해염의 영향에 의해 유입된 것으로 판단된다.

한편 원소 성분들 간의 상관성을 살펴보면, 토양의 주요 성분들인 Al이 Fe, Ca, K, Mg와의 상관계수가 각각 0.90, 0.84, 0.72, 0.76으로 나타났다. 그리고 토양의 지표성분인 Fe역시 Ca, K, Mg와의 상관계수가 각각 0.91, 0.75, 0.79로 높은 상관성을 나타내었다. 그러나 이들 중 토양과 해염 기원을 동시에 나타내는 Mg은 Al, Fe, Ca와의 상관계수가 각각 0.76, 0.79, 0.80, Na와의 상관계수가 0.70로 나타났다. 이러한 결과로 보아 Mg은 토양 입자에서 유래되는 경향이 다소 더 크고, 일부는 해염에서부터 유래된 것으로 추정된다. 반면에 S은  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , K, Zn, Pb 성분들과의 상관계수가 각각 0.73, 0.59, 0.79, 0.71, 0.67, 0.63으로 인위적인 발생기원을 나타내는 성분들끼리 상호 높은 상관성을 보여 이들 성분들은 서로 유사한 발생기원을 나타내는 것으로 추정된다.

Table 16. Cross correlation between aerosol components during Asian Dust event periods.

Species	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S	Zn	Pb
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.00																
Na <sup>+</sup>	-0.23	1.00															
K <sup>+</sup>	0.49	0.14	1.00														
Mg <sup>2+</sup>	0.17	0.26	0.17	1.00													
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.08	0.26	0.51	0.22	1.00												
Cl <sup>-</sup>	-0.38	0.89	0.10	0.19	0.28	1.00											
nss-Ca <sup>2+</sup>	-0.21	0.26	0.52	0.10	0.63	0.42	1.00										
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.76	-0.14	0.72	0.37	0.21	-0.25	0.26	1.00									
Al	-0.13	0.06	0.13	0.28	0.43	0.17	0.56	0.08	1.00								
Fe	-0.13	0.12	0.17	0.28	0.44	0.21	0.56	0.07	0.95	1.00							
Ca	-0.18	0.08	0.16	0.25	0.41	0.20	0.61	0.08	0.96	0.97	1.00						
Na	-0.20	0.49	0.06	0.18	0.33	0.47	0.40	-0.10	0.57	0.62	0.62	1.00					
K	-0.07	0.11	0.25	0.30	0.48	0.22	0.65	0.17	0.94	0.92	0.94	0.64	1.00				
Mg	-0.16	0.18	0.16	0.26	0.39	0.27	0.58	0.08	0.95	0.97	0.97	0.66	0.91	1.00			
S	0.45	0.02	0.37	0.49	0.25	-0.06	0.23	0.60	0.32	0.33	0.30	0.46	0.42	0.36	1.00		
Zn	0.51	0.01	0.55	0.32	0.36	0.03	0.31	0.56	0.28	0.31	0.28	0.24	0.35	0.30	0.65	1.00	
Pb	0.44	-0.12	0.47	0.37	0.01	-0.10	0.13	0.61	-0.01	0.03	0.04	0.01	0.10	0.03	0.55	0.73	1.00

Table 17. Cross correlation between aerosol components during Non-Asian Dust event periods.

Species	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S	Zn	Pb
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.00																
Na <sup>+</sup>	-0.08	1.00															
K <sup>+</sup>	0.62	0.18	1.00														
Mg <sup>2+</sup>	0.21	0.59	0.39	1.00													
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.25	0.38	0.53	0.51	1.00												
Cl <sup>-</sup>	-0.19	0.83	0.01	0.46	0.27	1.00											
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.20	0.16	0.51	0.27	0.49	0.12	1.00										
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.92	-0.01	0.70	0.29	0.23	-0.24	0.33	1.00									
Al	0.18	0.12	0.28	0.32	0.35	0.09	0.53	0.25	1.00								
Fe	0.17	0.09	0.33	0.28	0.36	0.09	0.62	0.25	0.90	1.00							
Ca	0.17	0.14	0.37	0.39	0.41	0.11	0.67	0.27	0.84	0.91	1.00						
Na	-0.02	0.63	0.15	0.49	0.36	0.59	0.19	0.03	0.40	0.40	0.44	1.00					
K	0.39	0.14	0.62	0.36	0.47	0.05	0.51	0.46	0.72	0.75	0.76	0.45	1.00				
Mg	0.09	0.37	0.29	0.41	0.42	0.35	0.50	0.16	0.76	0.79	0.80	0.70	0.69	1.00			
S	0.73	0.02	0.59	0.35	0.28	-0.14	0.32	0.79	0.48	0.47	0.50	0.30	0.71	0.43	1.00		
Zn	0.51	0.08	0.59	0.36	0.43	-0.08	0.32	0.56	0.35	0.39	0.45	0.28	0.62	0.35	0.67	1.00	
Pb	0.51	0.05	0.49	0.44	0.37	-0.07	0.23	0.54	0.30	0.32	0.42	0.24	0.55	0.31	0.63	0.69	1.00

### (3) 황사와 비황사 성분의 배출원 특성

황사와 비황사 시에 고산지역 총부유분진 성분들이 주로 어떠한 배출원과 연계되어 있는지를 확인하기 위하여 통계 프로그램(SPSS 12)을 이용하여 요인분석(factor analysis)을 실시하였다. 요인분석은 변수들 간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 총부유분진 성분들의 기원을 분별하고 유추하는데 유용하게 이용될 수 있다(Oravisjärvi *et al.*, 2003; 강창희 등, 2003). 요인분석은 일련의 관측된 변수에 근거하여 직접 관찰할 수 없는 요인을 확인하기 위한 것이다. 또한 요인 분석은 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하는 것이 그 목적이며 구체적으로 다음과 같은 목적으로 이용된다. 첫째, 변수들의 축소로써 여러 개의 관련 있는 변수들이 하나의 요인으로 묶여지므로 많은 변수들이 적은 수의 요인으로 줄어들게 된다. 둘째, 불필요한 변수들을 제거하여 요인에서 배제하거나 포함되더라도 중요도가 낮은 변수들을 찾을 수 있으므로 불필요한 변수를 제거한다. 셋째, 변수들의 특성 파악으로써, 관련된 변수들이 묶여져 요인을 이루고 이들 요인들은 상호 독립적인 특성을 가지게 되므로 변수들의 특성이 밝혀진다. 넷째, 측정도구의 타당성 판정으로써, 하나의 특성을 측정하기 위해 관측된 변수들은 하나의 요인으로 묶을 수 있다. 따라서 이 같은 특성을 이용하여 묶여지지 않는 변수들은 다른 특성을 가진다고 판단된다(김나경 등, 2004; 김나경, 2003). 그리고 대개 여러 변수들 간의 상관 matrix에서 인자 적재치가 클수록 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론 할 수 있다.

본 연구에서는 총부유분진 성분 분석결과를 이용하여 요인분석을 실시하였다. 요인분석 시 최적인자의 수는 고유값(eigenvalue) 1 이상으로 각각에 대해 3개의 인자를 추출하였고 베리맥스(varimax) 회전법을 이용하여 산출하였다. 이러한 방법으로 황사와 비황사 기간의 에어로졸 성분에 대해 요인분석을 실시한 결과를 Table 18에 수록하였다.

먼저 황사 시의 요인분석 결과를 보면, 3개의 인자를 추출했을 때 전체적으로 74.3%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자는 34.6%의 설명력을 보였고,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Fe, Ca, Na, K, Mg 등이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 주로 토양 기원의 성분들로 황사 시에 토양 기원 성분들이 제주지역 총부유분진에 영향

을 크게 미치는 것으로 추정된다. 두 번째 인자는 24.6%의 설명력을 보였고,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , S, Zn, Pb 성분들이 비교적 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 대체적으로 자동차, 난방연료, 산업체, 비료 등 대부분이 인위적 오염기원 성분들이다. 그리고 세번째 인자는 15.1%의 설명력을 보였고, 대표적인 해염성분들인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 이 큰 적재값을 나타내었다. 이러한 결과를 기초로 이들 성분들의 배출원을 추정해 보면, 황사 시에 고산지역 총부유분진은 토양의 영향을 가장 많이 받고, 다음으로 인위적인 영향, 그 다음으로 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다.

또한 비황사 시에도 3개의 인자를 추출했을 때 전체적으로 74.5%의 설명력을 보였고, 첫 번째 인자는 28.2%의 설명력을 보였으며,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Fe, Ca, K, Mg 등이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 주로 발생기원이 토양인 성분들로 이들 성분들이 총부유분진에 큰 영향을 크게 미치는 것으로 추정된다. 두 번째 인자는 27.5%의 설명력을 보였고,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , K, S, Zn, Pb 성분들이 비교적 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 대체적으로 자동차, 난방연료, 산업체, 비료 등이 기원인 인위적 오염기원 성분들이다. 그리고 세번째 인자는 18.8%의 설명력을 보였고, 대표적인 해염성분들인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , Na이 큰 적재값을 나타내었다. 이러한 결과를 기초로 이들 성분들의 배출원을 추정해 보면, 비황사 기간에 고산지역 총부유분진은 토양의 영향을 주로 받고, 다음으로 인위적인 영향, 그 다음으로 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다. 이러한 요인분석 결과를 종합해 보면 황사, 비황사 시의 고산지역 총부유분진은 대체적으로 토양 발생기원의 성분들의 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적인 영향과 해양 기원의 성분들이 크게 영향을 미치고 있는 것으로 추정된다. 그러나 황사, 비황사시 각각의 인자에 설명력은 첫 번째 인자에서 황사 시에 34.6, 비황사 시에 28.2로 큰 차이를 보였다. 그리고 두 번째 인자에서 황사와 비황사 시에 각각 24.6, 27.5의 설명력을 보여 비황사 시에 그 기여도가 큰 것으로 나타났다. 또 세 번째 인자에서는 황사와 비황사 시에 각각 15.1, 18.8의 설명력을 보여 비황사 시에 더 큰 기여율을 나타내었다. 이를 종합적으로 비교해 보면, 황사 시에는 토양입자의 영향의 큰 반면, 비황사 시에는 황사 시에 비해 상대적으로 토양의 영향이 적은 반면 인위적 기원과 해염 기원 성분들의 기여율은 더 커지는 차

이점을 보이고 있다.

Table 18. Factor analysis for atmospheric aerosol components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods.

Species	Asian Dust			Non-Asian Dust		
	fator 1	fator 2	fator 3	fator 1	fator 2	fator 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.21	0.77	-0.30	0.00	0.89	-0.10
Na <sup>+</sup>	0.03	-0.04	0.94	0.02	-0.01	0.93
K <sup>+</sup>	0.08	0.76	0.24	0.21	0.78	0.18
Mg <sup>2+</sup>	0.21	0.45	0.22	0.17	0.37	0.70
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.42	0.33	0.41	0.31	0.38	0.48
Cl <sup>-</sup>	0.14	-0.12	0.93	0.04	-0.22	0.88
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.59	0.24	0.43	0.63	0.26	0.13
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.02	0.90	-0.14	0.09	0.91	-0.08
Al	0.97	0.06	0.02	0.90	0.15	0.08
Fe	0.97	0.08	0.07	0.95	0.16	0.06
Ca	0.98	0.05	0.05	0.92	0.22	0.13
Na	0.64	0.02	0.45	0.41	0.04	0.72
K	0.94	0.18	0.10	0.73	0.51	0.14
Mg	0.96	0.07	0.12	0.82	0.10	0.40
S	0.32	0.72	0.00	0.38	0.80	0.00
Zn	0.25	0.80	0.05	0.31	0.73	0.11
Pb	-0.03	0.79	-0.06	0.23	0.72	0.12
Eigenvalue	5.9	4.2	2.6	4.8	4.7	3.2
Variance(%)	34.6	24.6	15.1	28.2	27.5	18.8
Cumulative(%)	34.6	59.2	74.3	28.2	55.8	74.5

#### (4) 황사와 비황사 성분의 풍향별 농도 비교

대기오염물질은 대기 중에서 기류를 따라 확산과 이동이 가능하기 때문에 장거리 이동 영향이 크게 나타난다. 특히 우리나라는 아시아 대륙의 동쪽 끝 지점에 위치하고 있고, 편서풍 풍하 측에 자리 잡고 있어서 이처럼 장거리 이동된 오염물질의 영향을 크게 받는 것으로 나타나고 있다. 이러한 대기오염물질의 이동 영향을 확인하기 위하여 제주도 고산지역을 기점으로 풍향별 대기에어로졸 성분의 농도변화를 비교하는 것은 의미가 있어 보인다. 이를 위해 본 연구에서는 제주도 고산지역에서 1992년부터 2008년까지 채취한 총 109개의 황사와 총 1,793개의 비황사 총부유분진 시료의 수용성 성분 및 원소 성분의 농도 변화를 풍향에 따라 분류하여 비교하였다. 그리고 풍향별 수용성 성분의 농도변화를 Figure 26~27, 원소성분의 농도변화를 Figure 28~29에 비교하였다. 이 때 풍향은 제주도 고층레이다기상대에서 측정한 고층기상자료를 이용하였고, 00 UTC, 850 hPa (고도 1,500 m 내외)의 풍향을 이용하여 나타내었다. 제주 지역의 연간 풍향은 대체적으로 봄철에 북서 계열, 여름에 남동 계열이 우세한 것으로 나타나고 있다. 또 가을에 북동 계열, 겨울에는 북풍 계열로 전체적으로는 북서 계열이 가장 큰 빈도를 나타내고 있다(Carmichael *et al.*, 1997). 그리고 연간 전체적으로 편서풍의 영향으로 북서 계열의 풍향이 가장 많은 빈도를 나타내고 있다.

Figure 26~27의 결과와 같이 이온 성분의 농도를 풍향별로 비교해 본 결과, 황사 시에는 풍향이 모두 서풍계열이었고 반면에 비황사 시에는 대체적으로 북서계열 풍향의 빈도가 우세한 경향을 나타낸 것으로 조사되었다. 그리고 황사 시에는 대상 성분인 수용성 이온성분 8종과 원소성분 20종이 모두 비황사 시에 비해 높은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. 또한 비황사 시 수용성 성분들의 농도를 풍향별로 비교해 본 결과,  $Mg^{2+}$ ,  $nss-Ca^{2+}$ ,  $K^+$  성분은 대부분  $220^{\circ}\sim 340^{\circ}$ 의 서풍 계열일 때 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 이와 비슷하게  $NO_3^-$  성분 역시 서풍 계열의 바람이 불 때 농도가 훨씬 높은 것으로 조사되었다. 그러나  $nss-SO_4^{2-}$  성분은 황사 시에  $220^{\circ}\sim 10^{\circ}$ , 비황사 시에는  $250^{\circ}\sim 310^{\circ}$ 의 북서풍 또는 북풍 계열일 때 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 또 주요 원소성분들의 풍향별 농도를 비교해 본 결과, 토양의 주요 성분인 Al, Fe, Ca, Ti 등이 대부분  $210^{\circ}\sim 330^{\circ}$ 의 서풍 계열의 풍향일 때 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 그리



고 인위적 기원의 Pb, Zn, V 등, 그리고 K, Mn 성분들 역시 대체적으로 서풍 계열일 때 높은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다.

이러한 풍향별 농도변화를 보면 전체적으로 토양기원 성분들을 비롯한 대부분의 성분들이 대체적으로 북서계열의 풍향일 때 농도가 높은 경향을 나타내었다. 그리고 중국과 한반도를 포함한 아시아 대륙에서 바람이 불 때 그 농도가 상승하고, 북태평양에서 바람이 불 때 상대적으로 농도가 감소하는 경향을 보여 제주도 고산 지역 대기 에어로졸은 자체적인 오염보다는 타 지역에서 장거리 이동된 오염물질들의 영향이 크고, 이들 성분들이 상당량 대기 중에 유입되고 있는 것으로 추정된다.

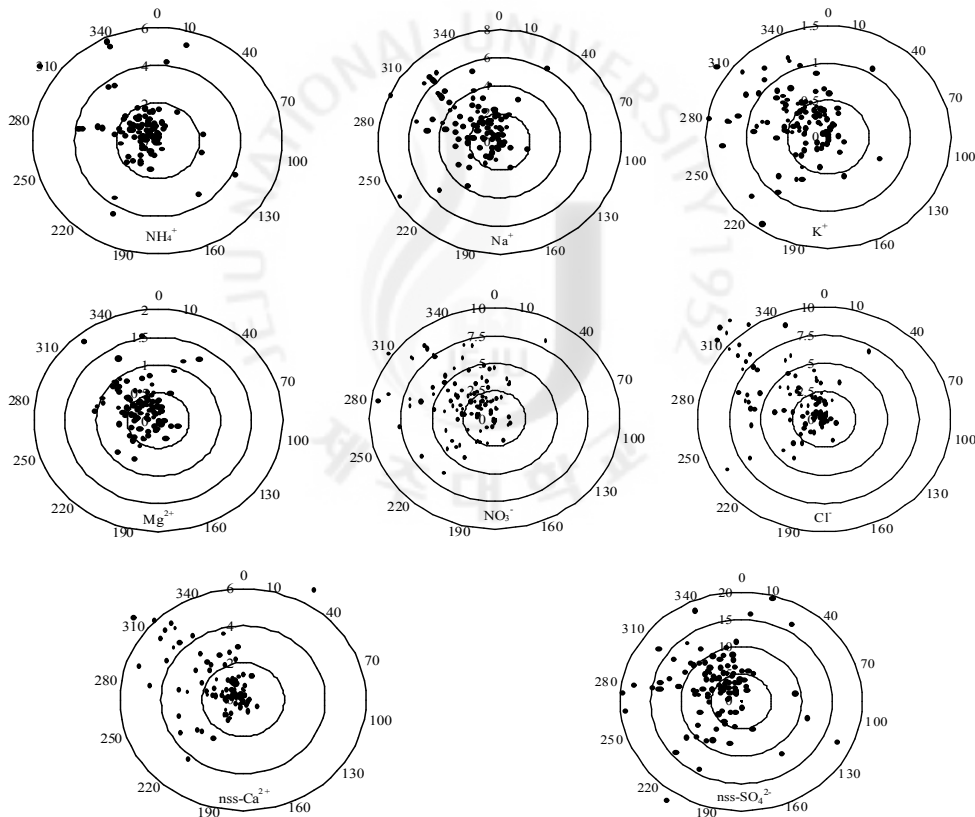


Figure 26. Variations of ionic concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) as a function of wind direction during Asian dust event period.

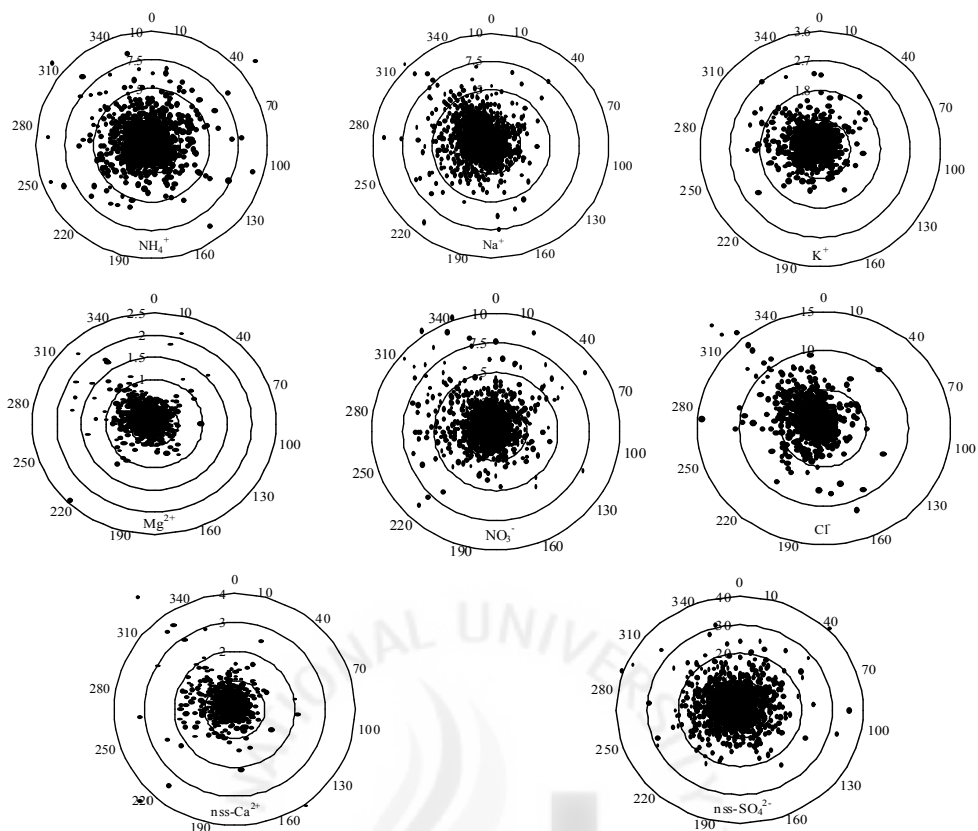


Figure 27. Variations of ionic concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) as a function of wind direction during Non-Asian dust event period.

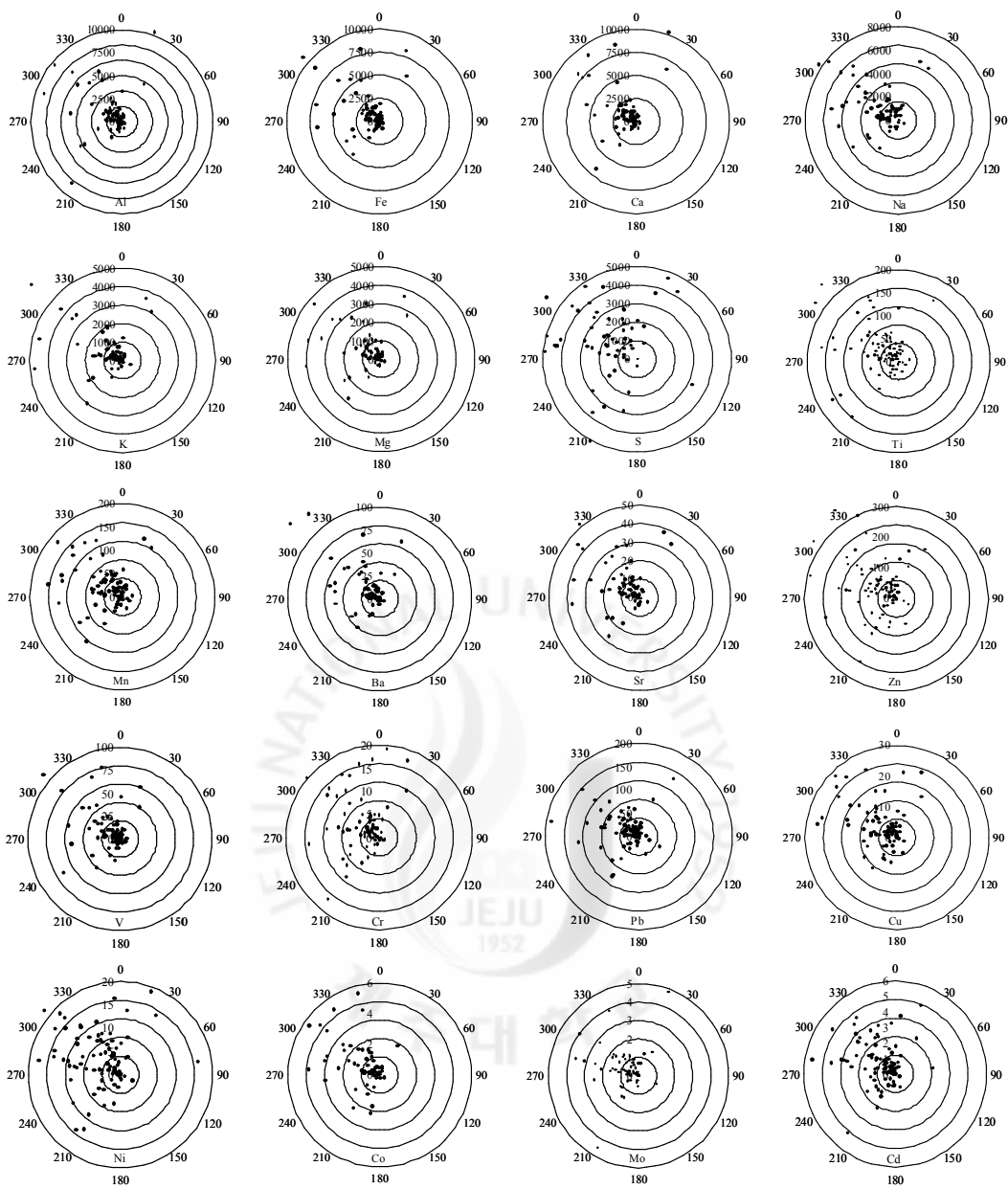


Figure 28. Variations of element concentrations ( $\text{ng/m}^3$ ) as a function of wind direction during Asian dust event period.

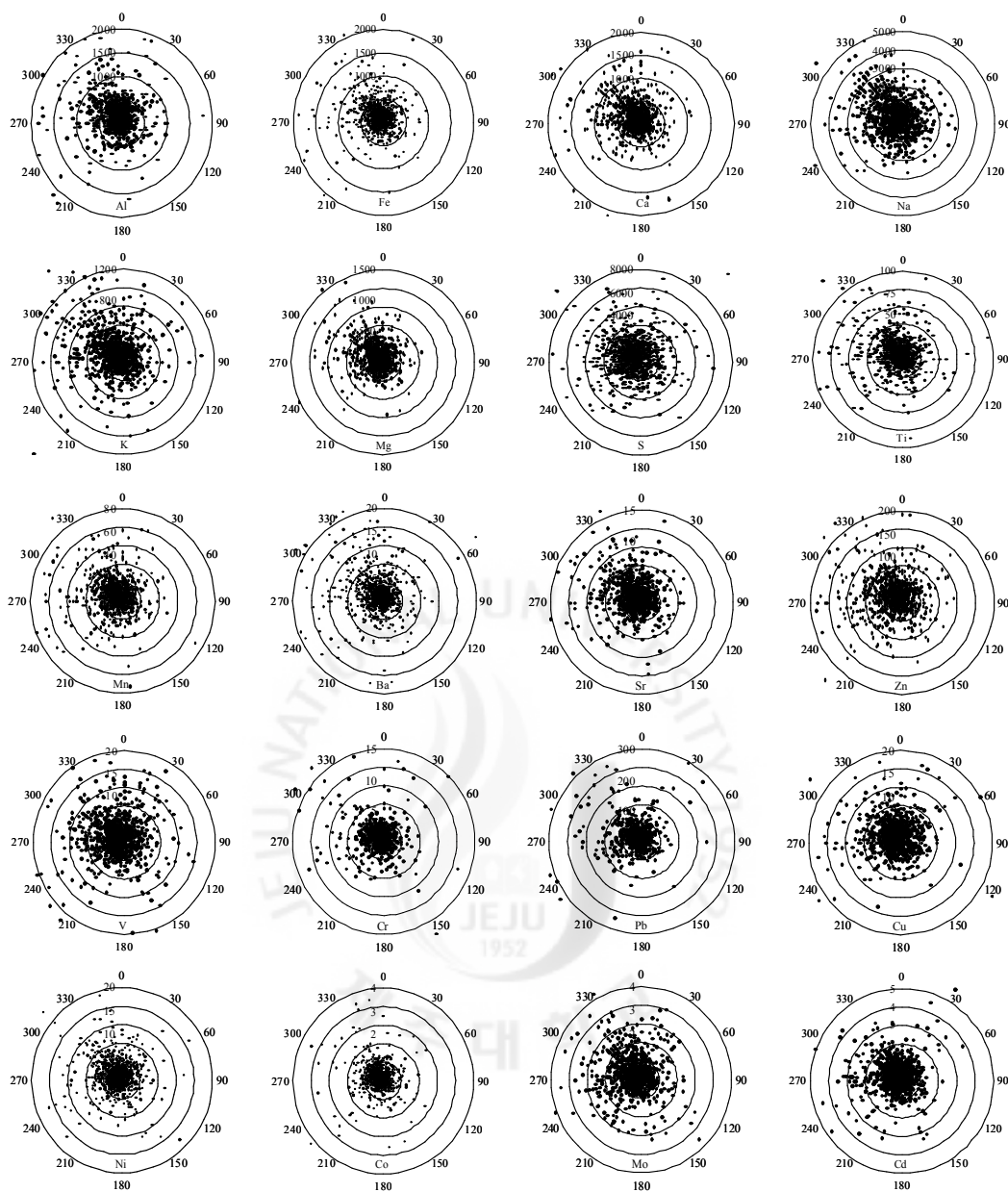


Figure 29. Variations of elemental concentrations ( $\text{ng/m}^3$ ) as a function of wind direction during Non-Asian dust event period.

## 2) 기상인자에 따른 대기 에어로졸 조성

### (1) 연무, 박무, 안개 시의 조성 비교

풍속, 강수량, 대기안정도, 기온, 습도 등과 같은 기상인자는 대기 에어로졸 조성에 중요한 역할을 하는 변수로 작용할 수 있다. 따라서 이러한 기상인자들이 에어로졸 조성에 미치는 영향을 다각적으로 조사하는 것은 의미가 있다. 특히 연무, 박무, 안개 같은 기상 현상은 대기에어로졸의 조성에 지대한 영향을 미치고 있어서 이러한 기상인자들에 의한 영향을 집중적으로 검토할 필요가 있다. 본 연구에서는 여러 기상 현상 중에서 이러한 연무, 박무, 안개 현상이 에어로졸 조성에 미치는 영향을 집중적으로 조사해 보았다.

이러한 기상현상은 시정거리에 따라 10 km 이내의 가시거리를 나타낼 때 연무, 박무, 안개로 구분하고 있다. 이 중 연무는 습도가 75% 이하 일 때 대기 중에 연기, 먼지 등 미세하고 건조한 고체입자가 떠 있는 현상을 의미하며, 이 때 공기의 색은 우유빛으로 흐린 상태를 나타낸다. 또한 연무현상은 화산분출물이나 바람에 날린 먼지, 황사 등 천연의 먼지가 공기 중에 섞여 발생하고, 도시나 공업지대 등의 오염 지역에서는 공장과 주택으로부터의 연기, 자동차 배기가스 등 인공적 오염물질에 의해 발생한다(김광식 등 1992). 그리고 박무는 2.5  $\mu\text{m}$  이하의 미세한 물방울이나 황산염, 질산염과 같은 흡습성 입자가 대기 중에 떠 있어서 먼 곳의 물체가 흐려 보이는 현상이다. 이 때 공기는 회색빛을 띠며, 일반적으로 시정거리 1 km 이상, 상대습도가 80~90% 이상인 경우를 의미한다(전영신 등 2003). 또한 안개는 매우 작은 물방울이 대기 중에 떠다니고 있는 현상을 말하며, 수평시정이 1 km 미만이고 상대습도는 100%에 가까운 상태를 의미한다. 그리고 측정 빈도로 살펴 본 안개 알갱이의 크기는 복사안개가 1~2  $\mu\text{m}$ , 이류안개는 2~4  $\mu\text{m}$  정도이다(김광식 등, 1992). 이러한 현상들은 기상 관측자에 의해 목측으로 관측되고 있으며, 현상의 세기를 나타내는 강도는 시정거리로 구분하고 있다. 연무와 박무의 경우, 강도 0은 시정이 4~10 km이고, 강도 1은 2~4 km, 강도 2는 2 km 이하의 시정이 관측되는 경우이다. 그리고 안개는 수평시정거리가 1 km 미만인 경우로 연무와 박무 현상보다 시정이 더 악화되는 경향을 보인다(기상청, 2002).

안개, 박무, 연무, 황사, 스모그 등은 수평 시야거리인 시정을 감소시키고, 향

공기의 비행장애를 일으키는데 이들 시정 장애물 속에 독성의 대기오염물질이 섞이면 건강에 해로울 뿐만 아니라 호흡기 질환의 유발과 악화를 초래할 수 있다. 또한 시정장애물은 대기의 혼탁도를 증가시키고, 태양복사를 차단하여 지면의 일사량을 감소시킨다. 특히 도시의 대기에는 먼지와 각종 대기오염물질이 많이 떠 있고, 기후의 온난화를 초래시키는 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 등 온실기체가 포함되어 있어서 깨끗한 농촌의 대기보다 태양복사량이 적게 투과된다(윤마병 등, 1995).

본 연구에서는 이러한 기상인자들이 제주도 고산지역 총부유분진 조성에 어떠한 영향을 미치고 있고, 또 이들 기상현상에 따라 에어로졸의 화학조성이 어떻게 달라지는지를 다각도로 조사하였다. 이를 위해 고산지역 총부유분진 채취 시기의 기상현상을 기상청 자료를 이용하여 조사하였고, 이를 연무(haze event), 박무(mist event), 안개(fog event), 정상(non-event) 일자로 구분하였다. 이러한 방법으로 기상조건을 조사하여 본 연구에서 채취한 시료를 전체적으로 연무일 7개, 박무일 432개, 안개일 99개, 정상일 1253개로 분류하였다. 그리고 이렇게 분류한 연무, 박무, 안개 시 고산지역 총부유분진의 이온성분 농도를 서로 비교하였고, 그 결과를 Table 19와 Figure 30~33에 나타내었다.

Table 19의 결과와 같이 총부유분진의 이온성분 농도를 연무, 박무, 안개, 정상일로 분류하여 비교해 본 결과, 인위적 기원의 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 대체적으로 연무 시에 가장 높고, 다음으로 박무, 안개 순으로 높은 농도를 나타내었다. 그리고 연무일과 정상일의 농도비(H/N)는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이 각각 3.2, 2.5, 4.3, 박무와 정상일의 농도비(M/N)는 이들 성분들이 각각 1.7, 1.2, 1.7, 안개와 정상일의 농도비(F/N)는 각각 1.2, 0.6, 1.3로, 연무 시 이들 성분들의 농도가 크게 상승하는 경향을 나타내었다. 그리고 토양의 지표성분인 nss-Ca<sup>2+</sup> 역시 연무와 정상일의 농도비(H/N)는 4.3, 박무와 정상일의 농도비(M/N)는 1.3으로 인위적 기원의 성분들과 유사하게 연무일에 농도가 상승하는 결과를 나타내었다. 그러나 nss-Ca<sup>2+</sup>의 경우 안개와 정상일의 농도비(F/N)는 0.6으로 오히려 안개 발생 시에 더 낮은 농도비를 보였다.

또한 Figure 33의 결과와 같이 기상인자별로 이들 이온성분들의 조성을 비교해 본 결과, 인위적인 기원의 성분들(nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)은 연무, 박무, 안개, 정상일에 각각 80.3, 75.3, 81.5, 65.0%의 조성비를 나타내었다. 그리고 연무와 안

개 현상이 나타났을 때 이들 성분들의 조성비가 훨씬 높고, 안개, 박무 일에도 정상일에 비해 조성비가 다소 높은 특징을 나타내었다. 반면에 해염기원의 성분들( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )은 앞의 인위적 성분들과는 반대로 연무, 박무, 안개, 정상일에 각각 12.6, 19.6, 14.5, 30.0%의 조성비를 보여 오히려 연무, 박무, 안개일이 정상일에 비해 낮은 결과를 나타내었다. 또한 토양기원의  $\text{nss-Ca}^{2+}$  성분은 연무, 박무, 안개, 정상일에 각각 4.0, 2.3, 1.6, 2.4%의 조성비를 보여 기상인자에 따른 변화가 거의 없었으나, 연무 시 약간 높은 경향을 나타내었다.

이러한 결과들을 종합해 보면, 이온성분은 특히 연무 발생 시 다른 성분들에 비해 인위적 기원의 성분들의 농도가 크게 상승하였고, 대체적으로 연무, 안개, 박무 발생 시에 이들 인위적 기원의 성분들의 조성비가 다른 성분들에 비해 증가하는 것으로 확인되었다.

또한 원소 성분의 농도를 기상조건에 따라 비교하였고, 그 결과를 Table 20과 Figure 34~37에 나타내었다. 기상조건에 따라 각 원소성분들의 농도비를 비교해 보면, S, Pb, Zn의 연무와 정상일의 농도비(H/N)는 각각 3.8, 3.2, 3.7, 박무와 정상일의 농도비(M/N)는 각각 1.7, 2.0, 1.8, 안개와 정상일의 농도비(F/N)는 각각 1.1, 0.8, 0.8로, 연무 시 이들 성분들의 농도가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 연무 시 이온성분과 원소성분의 인위적 기원 성분들은 농도가 크게 상승하는 것으로 나타났다. 그리고 Al, Fe, Ca 등의 토양성분들 역시 연무와 정상일의 농도비(H/N)가 각각 2.1, 2.5, 2.3, 박무와 정상일의 농도비(M/N)는 각각 1.4, 1.4, 1.5, 안개와 정상일의 농도비(F/N)는 각각 0.9, 0.7, 0.8로, 대체적으로 연무 시에 토양입자들의 기여도가 증가하는 경향을 보이는 것으로 조사되었다.

그리고 Figure 37과 같이 원소성분들의 조성비를 비교해 본 결과, 화석연료의 연소, 쓰레기 소각 등 주로 인위적 오염원으로부터 배출되는 것으로 보고된 S, Pb, Zn의 조성비는 연무, 박무, 안개, 정상일에 각각 58.0, 44.0, 46.1, 37.7%로 높은 조성을 나타내었고, 특히 연무 시에 그 조성비가 증가하는 것으로 조사되었다. 반면에 토양의 지표성분인 Al, Fe, Ca의 조성비는 연무, 박무, 안개, 정상일에 각각 21.2, 22.0, 19.9, 22.9%를 나타내었고, 이들 성분들은 기상조건에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 이러한 결과들로 보아 연무현상 시 대기 미세입자들은 인위적 오염원에 기인한 대기오염물질들이 함유되어 연무입자를 구성하고 있음을 확

인할 수 있었다(고희정 등, 2009; 임주연 등, 2004).

Table 19. Concentrations of ionic aerosol components according to the variation of meteorological factors.

Species	Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				H/N	M/N	F/N
	Haze(H)	Mist(M)	Fog(F)	Non-event(N)			
$\text{NH}_4^+$	6.3	2.5	1.9	1.5	4.3	1.7	1.3
$\text{Na}^+$	1.9	2.0	1.0	1.9	1.0	1.0	0.5
$\text{K}^+$	1.1	0.6	0.3	0.4	3.1	1.5	0.8
$\text{Mg}^{2+}$	0.3	0.3	0.2	0.3	1.2	1.2	0.6
$\text{NO}_3^-$	4.1	2.0	1.0	1.7	2.5	1.2	0.6
$\text{Cl}^-$	2.3	1.5	0.6	2.0	1.2	0.8	0.3
nss- $\text{Ca}^{2+}$	1.4	0.4	0.2	0.3	4.3	1.3	0.6
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	18.9	10.1	7.0	6.0	3.2	1.7	1.2

Table 20. Concentrations of elemental aerosol components according to the variation of meteorological factors.

Species	Concentrations ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )				H/N	M/N	F/N
	Haze(H)	Mist(M)	Fog(F)	Non-event(N)			
S	6373	2858	1868	1661	3.8	1.7	1.1
Na	1037	1429	945	1199	0.9	1.2	0.8
Al	808	528	331	377	2.1	1.4	0.9
Fe	792	442	227	316	2.5	1.4	0.7
Ca	822	525	274	362	2.3	1.5	0.8
K	861	483	238	295	2.9	1.6	0.8
Mg	359	326	194	258	1.4	1.3	0.8
Zn	142	71	33	39	3.7	1.8	0.8
Pb	105	66	25	33	3.2	2.0	0.8
Ti	21	24	12	22	1.0	1.1	0.5
Mn	44	20	8.7	14	3.1	1.4	0.6
Ba	11	6.7	3.0	4.5	2.5	1.5	0.7
Sr	8.2	4.0	2.2	3.1	2.7	1.3	0.7
V	2.4	6.5	6.0	4.6	0.5	1.4	1.3
Cr	3.7	2.6	2.0	1.9	1.9	1.4	1.1
Cu	8.5	5.2	2.8	3.9	2.2	1.4	0.7
Ni	2.8	5.9	4.8	3.3	0.8	1.8	1.5
Co	0.8	0.6	0.5	0.5	1.6	1.3	1.1
Mo	1.6	1.1	0.8	0.8	1.9	1.3	0.9
Cd	1.9	1.2	1.0	0.8	2.3	1.4	1.2



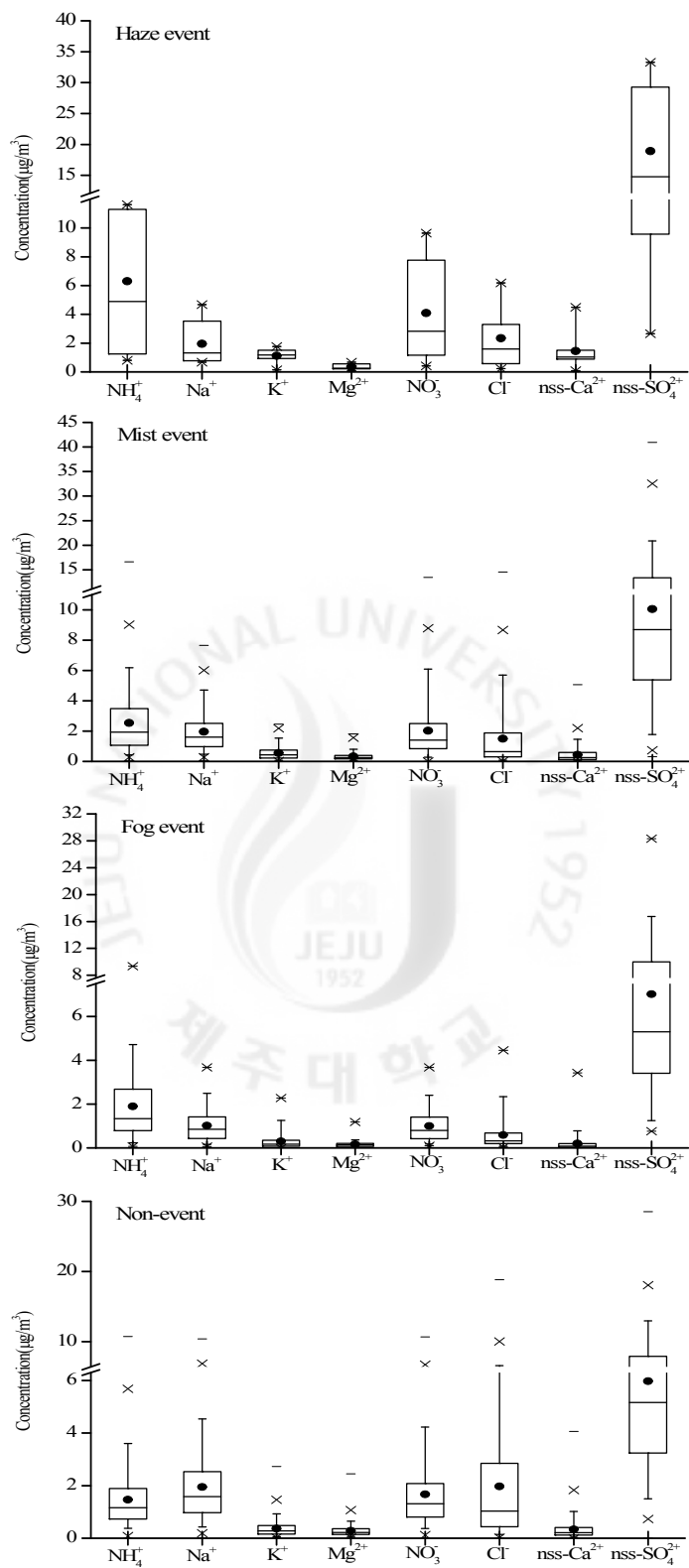


Figure 30. Concentrations of ionic aerosol component during haze, mist, fog and non-event periods.

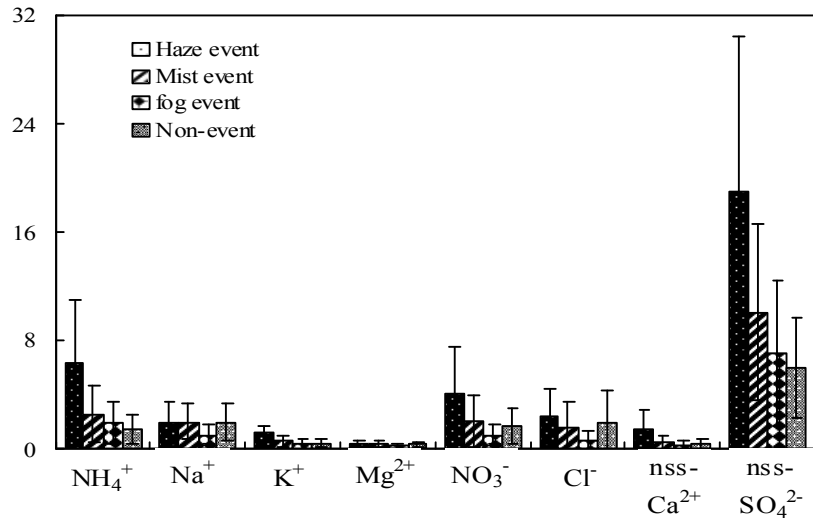


Figure 31. Comparison of ionic concentrations between haze, mist, fog and non-event periods.

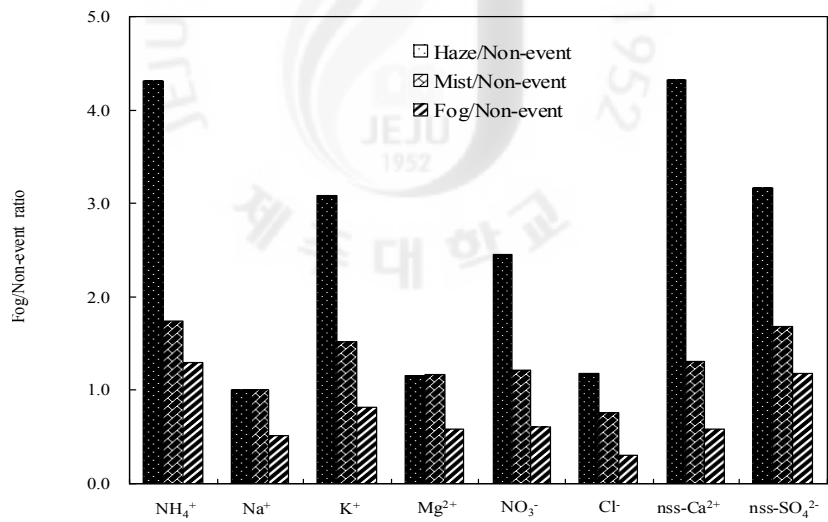


Figure 32. Concentration ratios of ionic aerosol components during haze, mist, and fog periods.

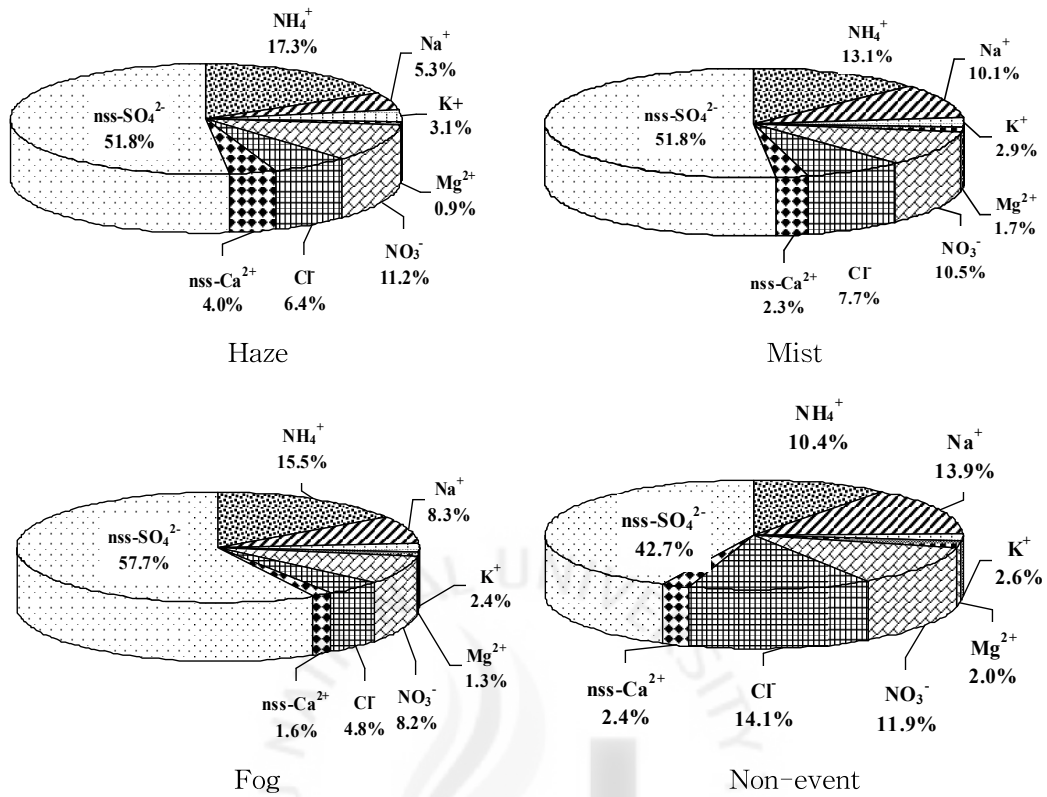


Figure 33. Composition ratios of ionic aerosol components during haze, mist, fog and non-event periods.

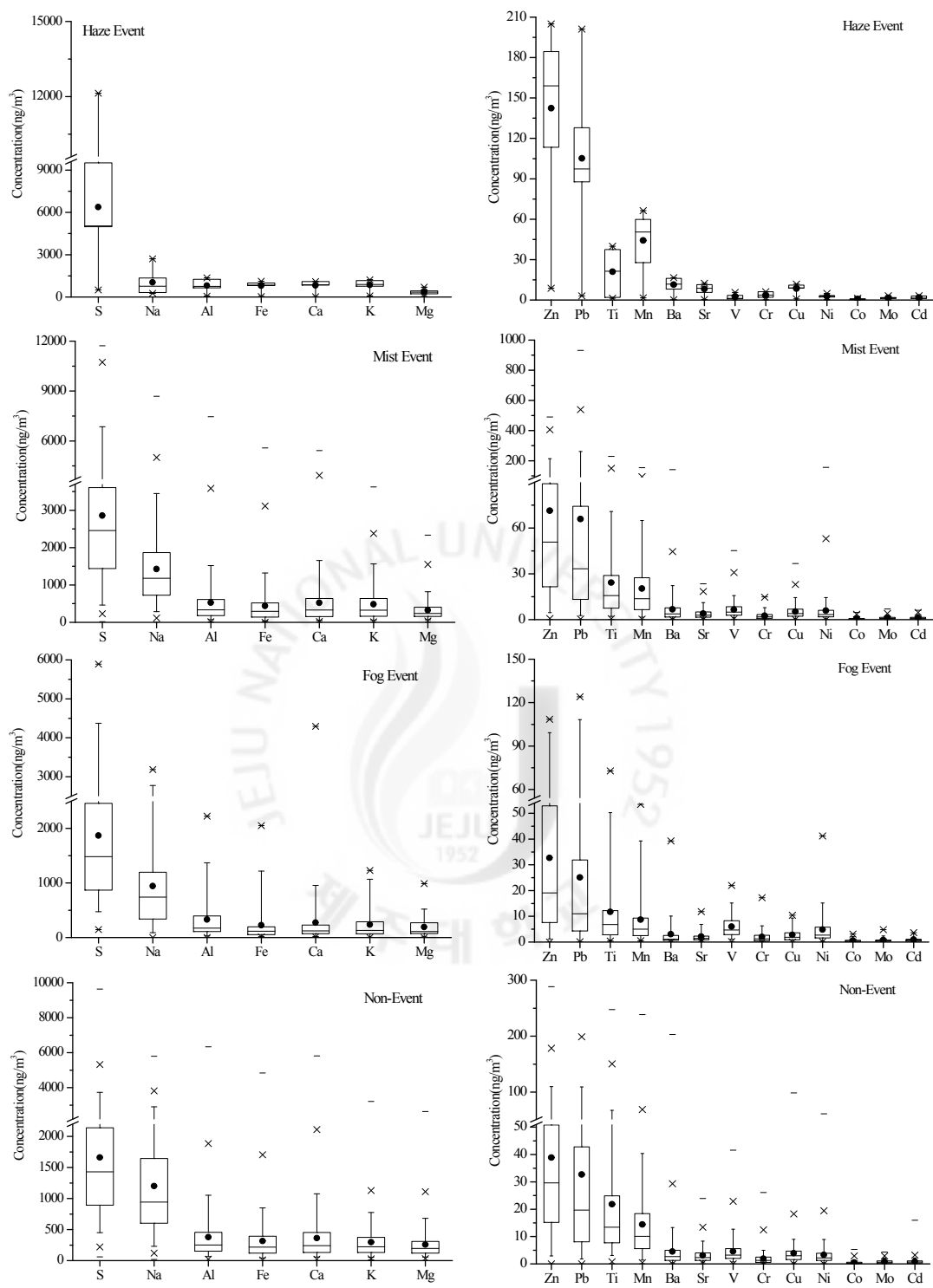


Figure 34. Concentrations of elemental aerosol components during haze, mist, fog and non-event periods.

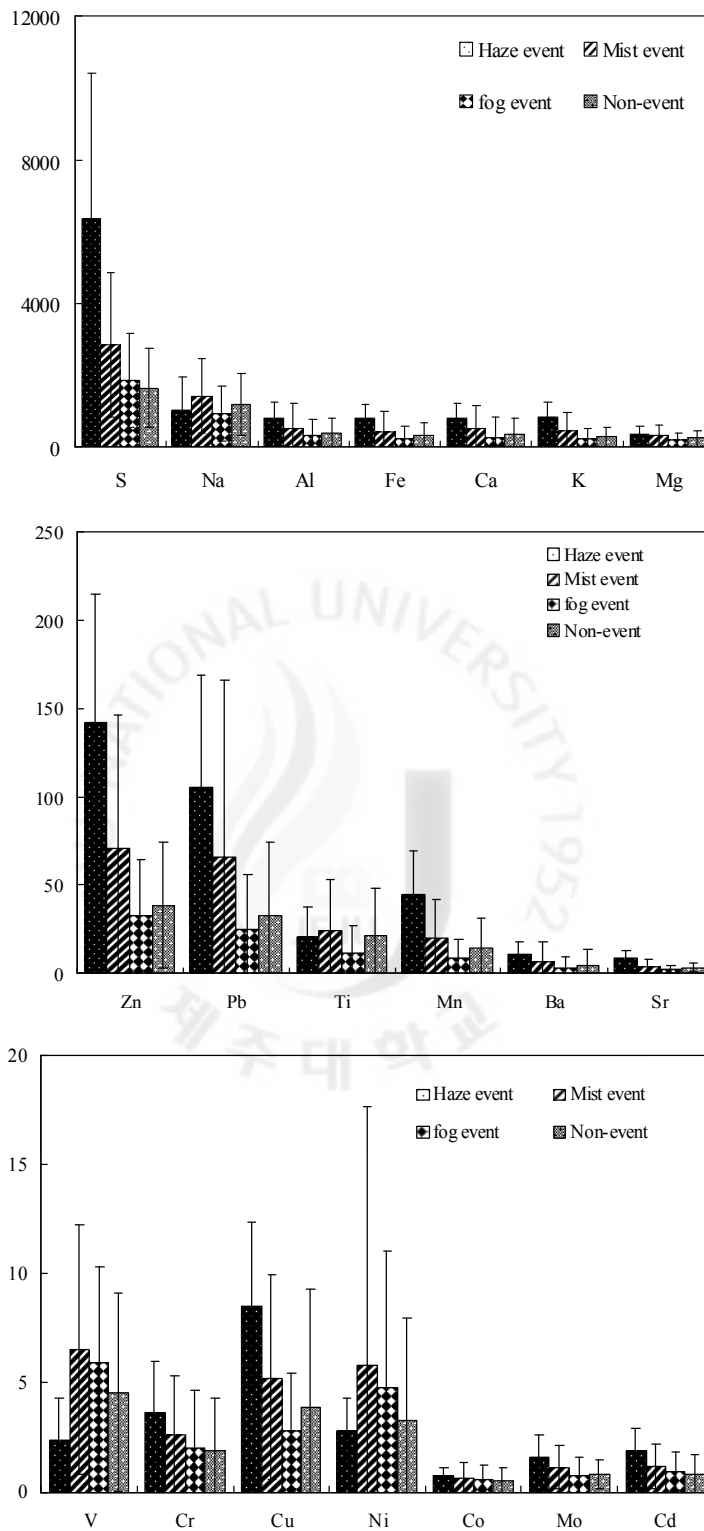


Figure 35. Comparison of element concentrations between haze, mist, fog and non-event periods.

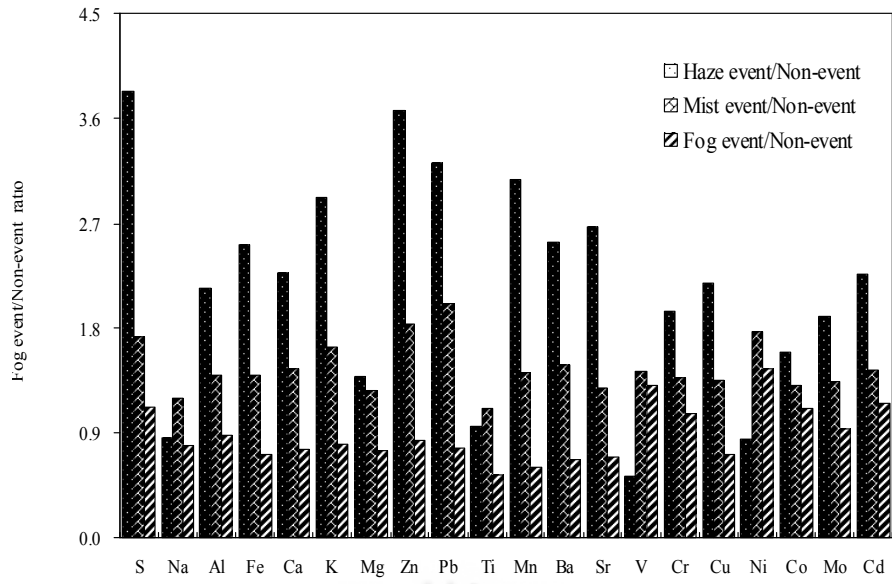
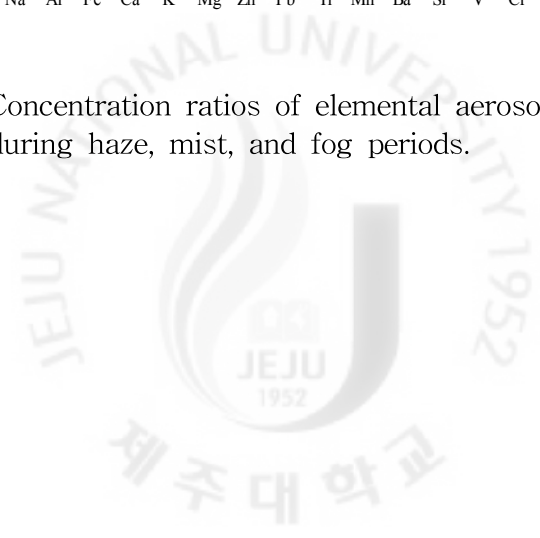
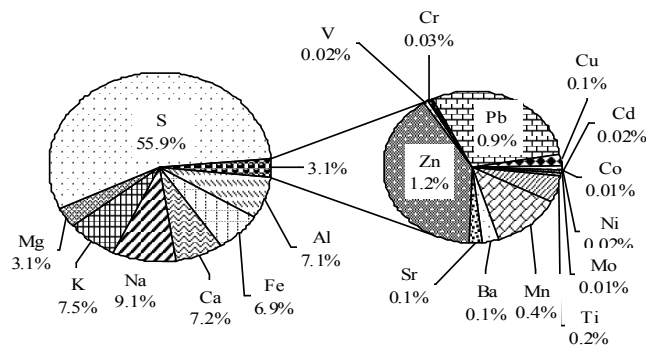
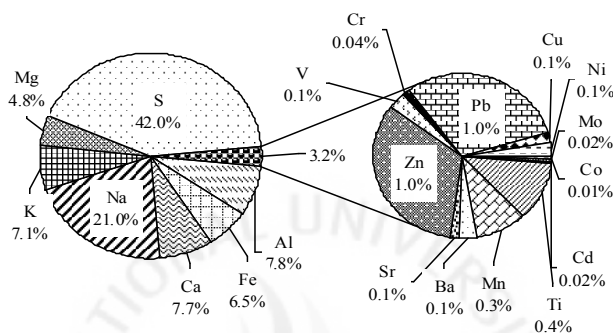


Figure 36. Concentration ratios of elemental aerosol components during haze, mist, and fog periods.

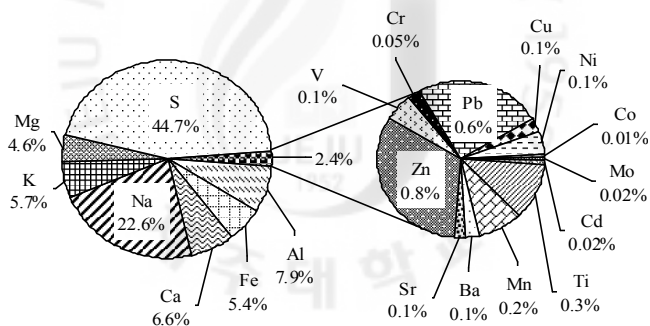




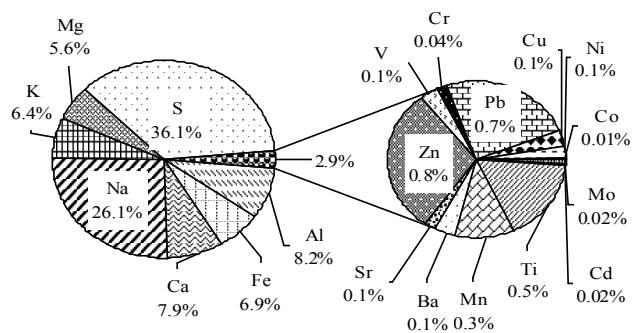
Haze



Mist



Fog



Non-event

Figure 37. Composition ratios of elemental aerosol components during haze, mist, fog and non-event periods.

## (2) 연무, 박무, 안개 시 에어로졸 성분의 배출원 특성

앞에서 조사한 결과를 보면 대기 에어로졸 조성은 연무, 박무, 안개 등의 기상 변화에 따라 다른 경향을 보이고 있다. 이는 기상현상에 따라 다른 배출원의 영향을 받기 때문인 것으로 보이며, 고산지역 총부유분진 성분들 역시 이러한 기상 상태에 따라 주로 어떠한 배출원이 영향을 미치고 있는지를 확인할 필요가 있다. 이를 위해 앞에서 조사한 기상현상별 총부유분진 분석 결과를 기초로 각 성분들의 배출원 특성을 요인분석법으로 조사하였다. 요인분석은 앞의 경우와 동일하게 통계프로그램(SPSS)을 이용하여 실시하였다. 이 때 기상인자는 연무, 박무, 안개, 정상 시로 분류하였고 각 기상조건별로 에어로졸 성분에 대한 요인분석을 수행하였고, 그 결과를 Table 21에 수록하였다.

먼저 연무 발생 시의 에어로졸 분석 데이터를 이용한 요인분석에서는 고유값 1 이상을 기준으로 3개의 인자를 추출하였고, 이 경우 전체적으로 95.7%의 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자는 34.2%의 설명력을 보였고,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , Na, Mg 등이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 대부분 해양 기원의 성분들이며,  $\text{NO}_3^-$ 만이 인위적 기원을 나타내는 성분이다. 두 번째 인자는 33.6%의 설명력을 보였고,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Fe, Ca, K, S, Zn 성분들이 비교적 높은 적재값을 나타내었다. 이들 중  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Fe, Ti, K 등은 대체적으로 토양기원을 나타내고 S은 자동차, 난방연료, 산업 활동 등 인위적 오염 기원을 나타내는 성분이다. 그리고 Zn은 토양기원과 인위적 기원을 동시에 나타내고 있는 것으로 조사되고 있다. 세번째 인자는 27.8%의 설명력을 보였고,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , Pb이 높은 적재값을 나타냈으며 이들은 모두 인위적 기원을 보이는 성분들이다. 이상과 같은 요인분석 결과를 기초로 연무 시의 에어로졸 성분들의 발생 기원을 추정해 보면, 고산지역 총부유분진은 대체적으로 해양 영향이 크고, 다음으로 토양 및 인위적인 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다.

박무 시 측정 데이터를 이용하여 요인분석을 실시한 결과에서는 모두 3개의 인자가 추출되었고, 이 때 전체적으로 77.1%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자는 30.5%의 설명력을 보였고,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Fe, Ca, K, Mg 등이 높은 적재값을 나타내었다. 이 성분들은 주로 토양입자로부터 유래된 성분들로 박무 시 고산지역 총부유분진 조성은 토양입자가 큰 영향을 크게 미치는 것으로 추정된다. 두 번째



인자는 27.4%의 설명력을 보였고,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , S, Zn, Pb 성분들이 비교적 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 모두 인위적 오염기원을 나타내는 성분들이다. 그리고 세 번째 인자는 19.1%의 설명력을 보였고, 대표적인 해염 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , Na이 큰 적재값을 나타내었다. 이러한 요인분석 결과를 기초로 박무기간의 고산지역 총부유분진 성분들의 발생기원을 추정해 보면, 토양 입자의 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적인 영향, 그 다음으로 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 유추된다.

또한 안개 시의 측정 데이터를 이용하여 요인분석을 실시한 결과를 보면, 3개의 인자를 추출했을 때 전체적으로 80.6%의 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자는 30.5%의 설명력을 보였고,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Fe, Ca, K, Mg 등이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 전형적인 토양 기원의 성분들로 고산지역 총부유분진에 토양입자들이 크게 영향을 미치는 것으로 보인다. 두 번째 인자는 28.8%의 설명력을 보였고,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , S, Zn, Pb 성분들이 비교적 높은 적재값을 나타내었다. 이 성분들은 모두 인위적 오염원으로부터 유래되는 성분들로 이러한 성분들이 에어로졸 조성에 크게 영향을 미치고 있음을 의미한다. 세 번째 인자는 21.2%의 설명력을 보였고,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , Na 성분들이 높은 적재값을 나타내었다. 이 중  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , Na은 대표적인 해염기원의 성분들이며,  $\text{NO}_3^-$ 만이 인위적인 기원을 타나낸다. 이러한 요인분석 결과를 기초로 에어로졸 성분들의 배출원을 추정해 보면, 안개 발생 시 고산지역 총부유분진 조성은 토양 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적 영향과 그 다음으로 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 유추된다.

마지막으로 연무, 박무, 안개 일을 제외한 정상일의 시료 분석 데이터만을 이용하여 요인분석을 실시하였다. 요인분석은 모두 3개의 인자를 추출했을 때 전체적으로 73.8%의 설명력을 보였으며, 첫 번째 인자에서는 27.8%의 설명력을 보였고,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , S, Zn, Pb 등이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 전형적인 인위적 기원의 성분들로 정상일에는 인위적 발생원으로부터 유래된 성분들이 크게 에어로졸 조성에 영향을 미치고 있음을 의미하는 결과이다. 두 번째 인자는 26.3%의 설명력을 보였고,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Fe, Ca, K, Mg 성분들이 비교적 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 대부분 토양입자로부터 유래되

는 성분들로 토양 성분들이 제주지역 총부유분진에 유입되고 있음을 암시하는 결과이다. 그리고 세 번째 인자는 19.7%의 설명력을 보였고, 대표적인 해염성분들인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}$ 이 큰 적재값을 나타내었다. 이러한 요인분석 결과를 기초로 이들 성분들의 배출원을 추정해 보면, 정상 일에 고산지역 총부유분진은 인위적인 영향을 가장 크게 받고, 다음으로는 토양 영향, 그 다음으로 해양 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

이러한 요인분석 결과를 정리해 보면, 연무 시 고산지역 총부유분진은 대체적으로 해양 영향이 크고 다음으로 토양 영향이 크지만 인위적 발생기원 성분들은 해염과 토양 입자의 유입과 무관하게 에어로졸 조성에 상당 부분 영향을 미치는 것으로 판단된다. 그리고 박무와 안개 시에 고산지역 총부유분진은 토양입자의 영향이 가장 크고, 그 다음으로 인위적 발생원 영향, 그 다음으로 해양 기원 성분들이 영향을 미치고 있는 것으로 추정된다. 반면에 정상 일에는 인위적 오염원의 영향을 가장 크게 받고, 다음으로는 토양, 그 다음으로 해염입자의 영향을 많이 받고 있는 것으로 유추된다.

Table 21. Comparison of factor analyses for atmospheric aerosol components during haze, fog, mist and non-event periods.

Species	Haze			Mist			Fog			Non-event		
	factor 1	factor 2	factor 3	factor 1	factor 2	factor 3	factor 1	factor 2	factor 3	factor 1	factor 2	factor 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.23	0.28	0.91	-0.07	0.88	-0.14	-0.11	0.91	-0.25	0.87	0.00	-0.10
Na <sup>+</sup>	0.95	0.20	0.22	-0.02	0.02	0.91	-0.01	0.05	0.89	-0.03	0.07	0.94
K <sup>+</sup>	0.39	0.58	0.71	0.36	0.73	0.13	0.42	0.75	0.21	0.84	0.17	0.20
Mg <sup>2+</sup>	0.82	0.23	0.49	0.26	0.45	0.60	0.18	0.51	0.56	0.35	0.11	0.74
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.94	0.22	0.10	0.39	0.38	0.47	0.25	0.22	0.75	0.37	0.27	0.47
Cl <sup>-</sup>	0.77	0.54	-0.20	0.06	-0.21	0.88	-0.14	-0.23	0.78	-0.24	0.06	0.89
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.50	0.64	0.58	0.84	0.18	0.07	0.95	0.15	-0.03	0.32	0.59	0.13
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.32	0.39	0.84	0.05	0.90	-0.14	0.15	0.94	-0.12	0.91	0.10	-0.07
Al	0.51	0.70	0.46	0.91	0.11	0.08	0.83	0.27	0.04	0.14	0.89	0.10
Fe	0.30	0.68	0.66	0.96	0.11	0.06	0.93	0.28	0.02	0.14	0.94	0.06
Ca	0.28	0.82	0.48	0.94	0.21	0.12	0.94	0.15	0.00	0.19	0.91	0.15
Na	0.94	0.30	0.10	0.25	0.04	0.84	0.14	-0.01	0.88	-0.04	0.40	0.77
K	0.32	0.87	0.38	0.72	0.51	0.14	0.65	0.53	0.35	0.47	0.74	0.15
Mg	0.74	0.60	0.30	0.85	0.10	0.41	0.81	0.14	0.43	0.03	0.77	0.43
S	0.30	0.76	0.41	0.34	0.83	-0.06	0.38	0.85	0.01	0.85	0.27	0.03
Zn	0.26	0.89	0.31	0.23	0.71	0.17	0.34	0.69	0.33	0.75	0.25	0.07
Pb	-0.33	0.34	0.80	0.15	0.77	0.23	0.39	0.75	0.16	0.65	0.24	0.00
Eigenvalue	5.8	5.7	4.7	5.2	4.7	3.3	5.2	4.9	3.6	4.7	4.5	3.3
Variance(%)	34.2	33.6	27.8	30.5	27.4	19.1	30.5	28.8	21.2	27.8	26.3	19.7
Cumulative(%)	34.2	67.8	95.7	30.5	57.9	77.1	30.5	59.4	80.6	27.8	54.1	73.8

### 3. 기류의 이동경로별 화학조성 비교

#### 1) 역궤적 분석에 의한 기류의 이동 조사

##### (1) 역궤적 분석에 의한 기류의 이동구간 분류

제주도 대기질은 장거리 이동 오염물질, 특히 아시아 대륙에서 이동하는 월경성 대기오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 나타나고 있다. 따라서 주요 대기 에어로졸 성분들의 장거리 이동 및 유입 경로를 파악하는 것은 의미가 있다. 본 연구에서는 역궤적(backward trajectory) 분석을 통해 기류의 이동궤적을 추적함으로써 에어로졸 성분들의 유입경로를 조사하였다. 기류의 이동경로는 제주도 고산지역을 중심으로 5개의 구간으로 분류하고 각 구간별로 그 조성을 비교하였다. 이동구간은 Figure 38과 같이 타이완지역을 포함한 중국남부지역(I 구간), 중국북부지역(II구간), 한반도 및 시베리아 지역(III구간), 동해 및 일본지역(IV구간), 북태평양지역(V구간) 등 5개로 분류하여 역궤적 분석을 통해 공기 덩어리의 이동경로를 추적하였다.

역궤적 분석은 미국해양대기국(NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 HYSPLIT4 (HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다. 또한 역궤적 분석에 사용한 풍향, 풍속 자료는 NOAA의 북반구 FNL (FiNaL run at NCEP) 자료와 GDAS (Global Data Assimilation System)를 이용하였다. 또 중국대륙에서 발생한 대기오염물질의 경우, 대략 4일 이내에 한반도에 도달한다는 점을 감안하여 역궤적 분석의 모사시간은 5일(120시간)로 설정하였고, 측정 지점의 좌표는 고산 (33.28 °N, 127.17 °E)을 기점으로 선정하였다. 또 출발점 고도는 850 mb 면인 1500 m로 설정하였고, 출발시간은 해당 날짜의 매 00 UTC로 정하였다(국립환경과학원, 2007).

본 연구가 이루어진 1992년 3월부터 2008년 12월까지 총 1,793개 총부유분진 시료를 채취하였고, 이 채취일자를 대상으로 역궤적 분석을 실시하였다. 그 결과 Figure 39와 같이 각 구간별 기류의 이동 경로는 I 구간 10.4%, II구간 68.2%, III구간 8.3%, IV구간 7.5%, V구간 5.7%의 빈도를 보였다. 이처럼 공기 덩어리의 이동경로를 추적해 본 결과, 대상 기간 중 II구간의 빈도가 68.2%로 대체적으로 중국북부지역에서 가장 공기가 많이 유입된 것으로 확인되었다.

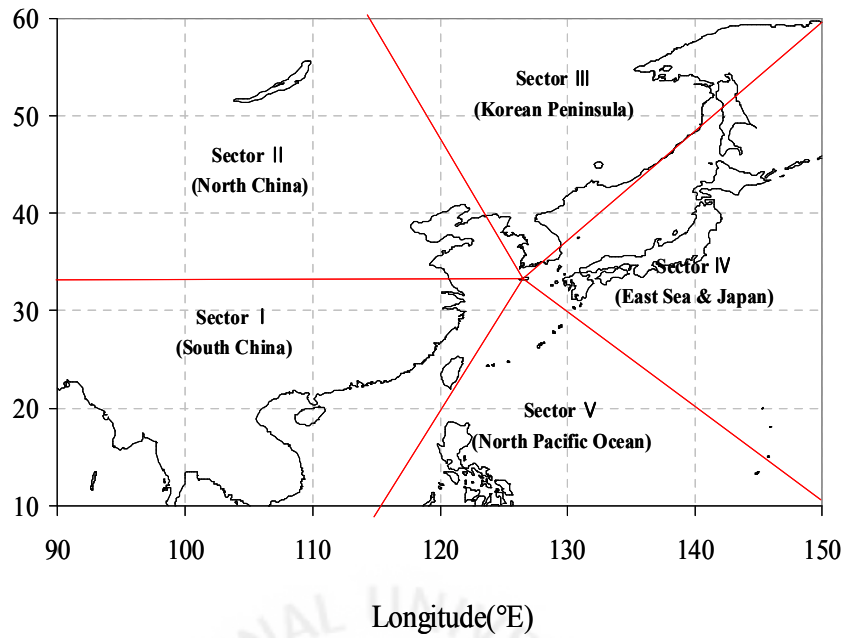


Figure 38. Divisional sectors of Northeast Asia for backward trajectory analysis based on Gosan site.

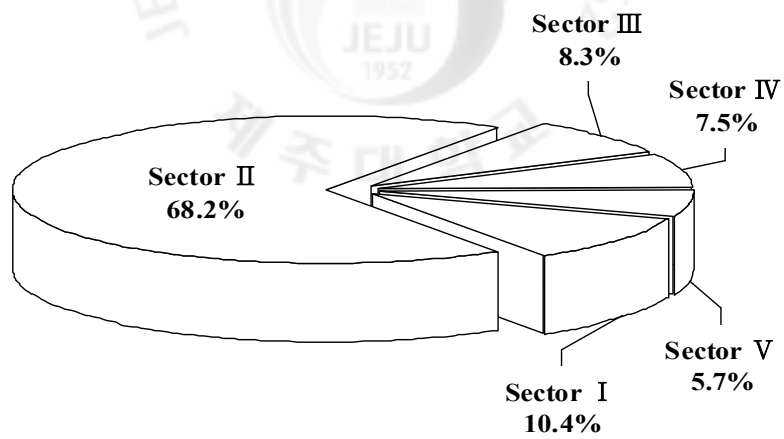


Figure 39. Frequency ratios by five sectional inflow pathways of air mass moving into Gosan area.

## (2) 기류 이동구간별 에어로졸 조성 비교

기류의 이동경로에 따라 에어로졸 성분들의 농도가 얼마나 차이를 보이는지 확인하기 위하여 앞에서 5개로 분류한 구간별로 총부유분진 주요 성분들의 농도와 조성을 상호 비교하였다. 이를 위해 수용성 이온 성분의 평균농도를 5개 구간별로 분류하여 Table 22에 수록하였고, 이 때 각 성분들의 농도를 Figure 40~41에 상호 비교하였다. 그리고 원소 성분의 5개 구간별 평균농도를 Table 23에 수록하였고, 이들 성분들의 농도를 Figure 42~43에 비교하였다. 또 각 구간별 에어로졸의 조성을 Figure 44~45에 상호 비교하였다.

Table 22에서 보는 바와 같이 수용성 이온 성분 중  $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도는 기류의 이동 경로에 따라 II구간( $7.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > I구간( $7.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > III구간( $6.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > IV구간( $5.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > V구간( $4.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 순으로 높은 농도를 나타내었다. 결과에서 보듯이  $nss-SO_4^{2-}$ 은 공기가 중국 북부지역에서 유입되었을 때 가장 높은 농도를 나타내었고, 반면에 북태평양에서 이동했을 때에는 중국북부 및 한반도에서 유입되었을 때보다도 훨씬 더 낮은 농도를 나타내었다. 마찬가지로 방법으로  $NO_3^-$  성분의 농도를 구간별로 비교해 보면,  $NO_3^-$  성분 역시  $nss-SO_4^{2-}$ 과 유사하게 대체적으로 II구간( $1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), III구간( $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )을 통과했을 때가 높고, 상대적으로 V구간( $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )을 통과했을 때 낮은 경향을 보였다. 또  $NH_4^+$  성분의 농도는 I구간( $1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > III구간( $1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > II구간( $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > IV구간( $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > V구간( $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 순으로, 대체적으로 공기가 중국남부와 북부지역을 거쳐 제주도로 유입되었을 때와 한반도 지역을 통과했을 때 높은 농도를 나타내었다. 반면에 북태평양에서 공기가 유입되었을 때에는 중국대륙 및 한반도를 통과했을 때에 비해 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다. 또한 토양 지표성분인  $nss-Ca^{2+}$  역시 대체적으로 II구간( $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에서 가장 높은 농도를 나타내었고, V구간( $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )을 통과했을 때에는 농도가 낮은 경향을 보였다.

한편 원소성분의 각 구간별 농도를 보면, S은 II구간( $2137 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) > I구간( $2055 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) > III구간( $1933 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) > IV구간( $1501 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) > V구간( $1168 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) 순으로, 기류가 중국 북부와 남부 지역을 거쳐 제주도로 유입되었을 때 다른 구간에 비해 더 높은 농도를 나타내었다. 그리고 앞의 이온 성분들과 마찬가지로 북태평양에서 공기가 유입되었을 때에는 훨씬 더 낮은 농도를 나타내

었다. 마찬가지로 Zn 성분의 농도를 구간별로 비교해 보면, S과 마찬가지로 II 구간( $54 \text{ ng/m}^3$ ) > I 구간( $45 \text{ ng/m}^3$ ) > III구간( $39 \text{ ng/m}^3$ ) > IV구간( $25 \text{ ng/m}^3$ ) > V구간( $17 \text{ ng/m}^3$ ) 순으로 높게 나타나 이 역시 중국 북부지역을 통과했을 때 가장 높은 농도를 나타내고, 북태평양을 거쳤을 때 낮은 경향을 보였다. 이 외에도 Pb 성분 역시 II구간( $48 \text{ ng/m}^3$ ) > III구간( $42 \text{ ng/m}^3$ ) > I 구간( $32 \text{ ng/m}^3$ ) > IV구간( $19 \text{ ng/m}^3$ ) > V구간( $8.0 \text{ ng/m}^3$ ) 순으로, 앞의 다른 성분들과 동일한 구간별 농도 경향을 나타내었다. 그리고 이러한 경향은 일부 미량 성분들을 제외한 다른 원소들도 대부분 동일한 결과를 나타내는 것으로 확인되었다.

또한 수용성 이온성분의 구간별 조성비를 보면, I 구간에서는 인위적인 성분인  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 조성비가 73.8%, 해염성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 이 22.7%, 토양성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 이 1.5%이며, II구간에서는 이들 조성비가 각각 68.8, 25.9, 2.7%, III구간은 73.0, 23.2, 1.7%, IV구간은 69.0, 27.6, 1.5%, V구간에서는 60.7, 36.8, 0.9%를 나타내었다. 이처럼 총부유분진의 조성을 각 구간별로 비교해 보면, 중국 남부지역에서 기류가 이동할 때 인위적 기원의 성분들의 조성비가 가장 높고, 중국 북부를 통과했을 때는 상대적으로 토양 성분의 조성비가 다소 높은 경향을 보였다. 그러나 기류가 북태평양에서 유입되었을 때는 해염성분의 조성비가 증가하는 경향을 보이고 있다. 또 원소 성분들의 구간별 조성은 I 구간에서 주요 인위적 성분(S, Zn, Pb)의 조성비가 45.6%, 해염 성분(Na, Mg)이 28.9%, 토양 성분(Al, Ca, Fe, Ti, Mn)이 19.5%로 나타났다. 그리고 II구간에서는 이들의 조성비가 각각 39.9, 28.1, 24.4%, III구간은 39.9, 30.2, 22.6%, IV구간 40.0, 38.2, 16.7%이며, V구간에서는 40.7, 30.2, 22.6%를 나타내었다. 이처럼 원소성분을 중심으로 에어로졸의 조성비를 확인해 본 결과 역시 앞의 이온성분과 동일하게 중국 남부에서 기류가 이동했을 때 인위적 성분의 조성비가 높게 나타나고, 중국 북부지역에서 기류가 이동했을 때 토양성분의 조성비가 높게 조사되었다. 그러나 원소성분을 기준으로 본 해염 성분의 조성비는 앞의 이온성분들과는 달리 IV구간인 동해 및 일본지역에서 기류가 이동했을 때 다소 더 높은 조성비를 나타내는 것으로 조사되었다.

Table 22. Sectional concentrations of ionic components corresponding to the inflow pathway of air mass.

Species	Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				
	Sector I	Sector II	Sector III	Sector IV	Sector V
$\text{NH}_4^+$	1.9	1.8	1.9	1.4	1.2
$\text{Na}^+$	1.7	2.0	1.6	1.7	2.0
$\text{K}^+$	0.3	0.5	0.3	0.2	0.2
$\text{Mg}^{2+}$	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
$\text{NO}_3^-$	1.3	1.9	1.5	1.3	1.1
$\text{Cl}^-$	1.3	1.9	1.4	1.4	1.9
nss- $\text{Ca}^{2+}$	0.2	0.4	0.2	0.2	0.1
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	7.4	7.4	6.9	5.7	4.5

Table 23. Sectional concentrations of elemental components corresponding to the inflow pathway of air mass.

Species	Concentrations ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )				
	Sector I	Sector II	Sector III	Sector IV	Sector V
S	2055	2137	1933	1501	1168
Na	1115	1277	1253	1262	1047
Al	312	460	434	267	211
Fe	260	402	311	167	81
Ca	319	467	325	191	118
K	259	399	299	179	114
Mg	239	297	242	212	156
Zn	45	54	39	25	17
Pb	32	48	42	19	8.0
Ti	16	24	27	12	6.8
Mn	11	18	14	7.2	4.3
Ba	3.6	6.0	4.0	1.9	1.3
Sr	2.4	3.8	2.8	1.9	1.3
V	4.8	5.4	5.1	4.3	3.8
Cr	1.6	2.3	2.0	1.8	1.1
Cu	3.8	4.6	4.2	2.4	2.0
Ni	3.5	4.1	5.6	4.4	2.2
Co	0.5	0.6	0.5	0.3	0.3
Mo	0.8	1.0	0.8	0.7	0.7
Cd	0.8	1.0	0.8	0.6	0.6



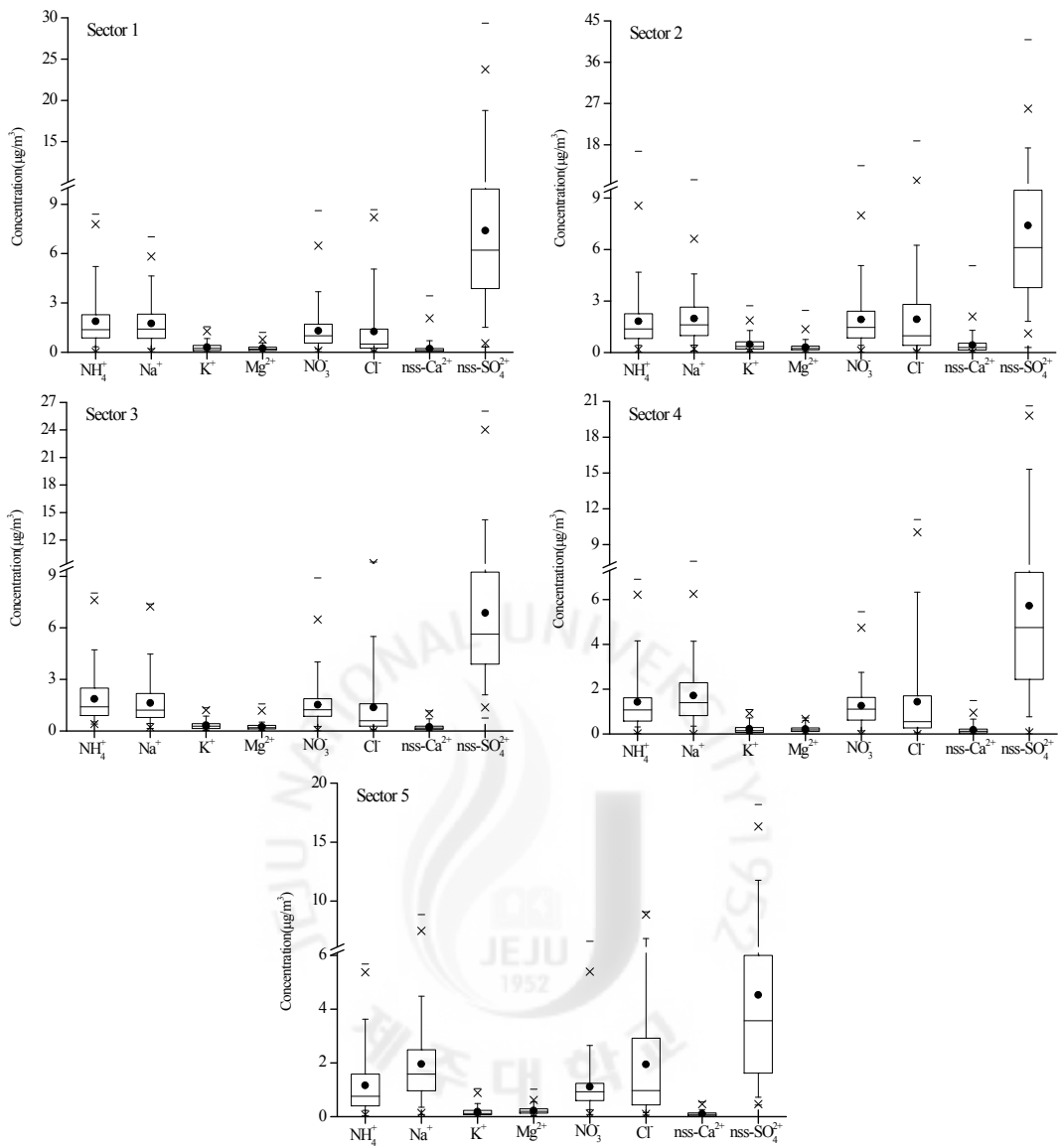


Figure 40. Concentrations comparison of ionic aerosol components in each sector corresponding to the inflow pathway of air mass.

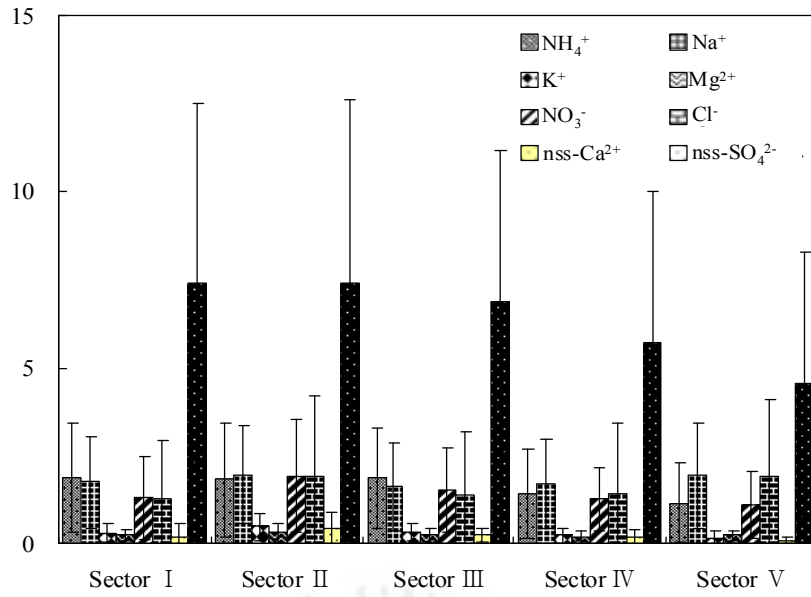


Figure 41. Sectional comparison of ionic aerosol component concentrations corresponding to the inflow pathway of air mass.

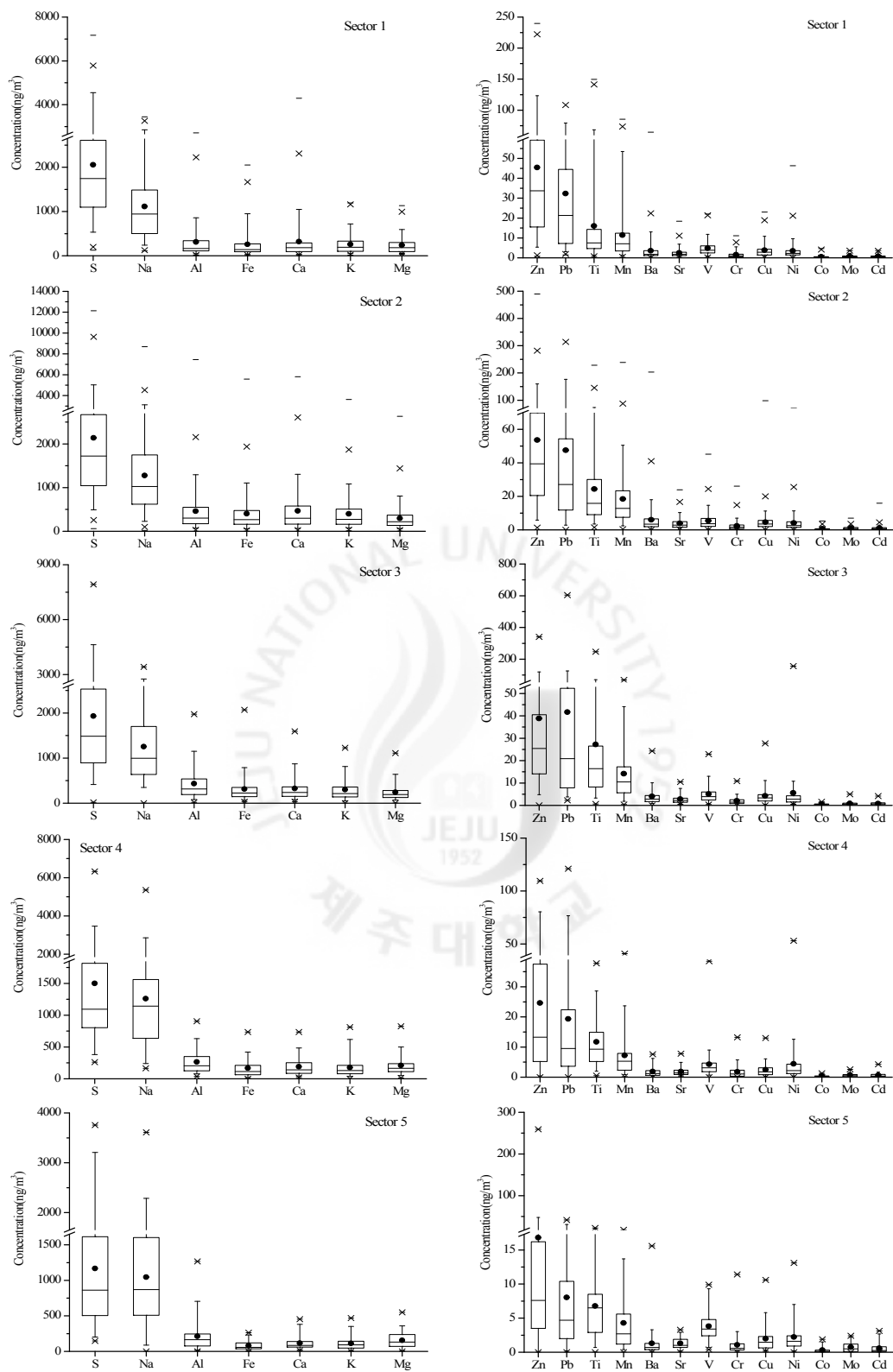


Figure 42. Concentrations comparison of elemental aerosol components in each sector corresponding to the inflow pathway of air mass.

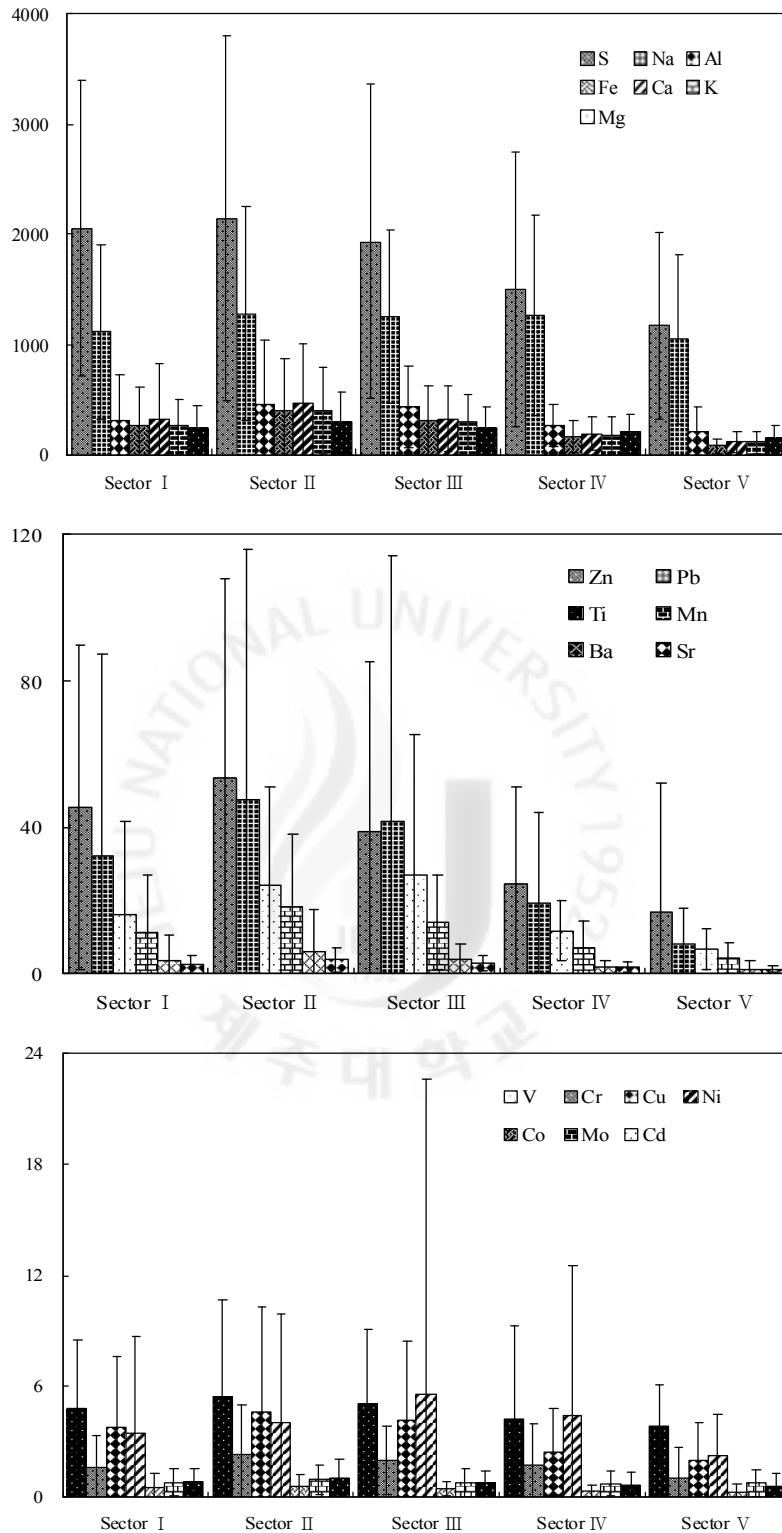


Figure 43. Sectional comparison of elemental aerosol component concentrations corresponding to the inflow pathway of air mass.

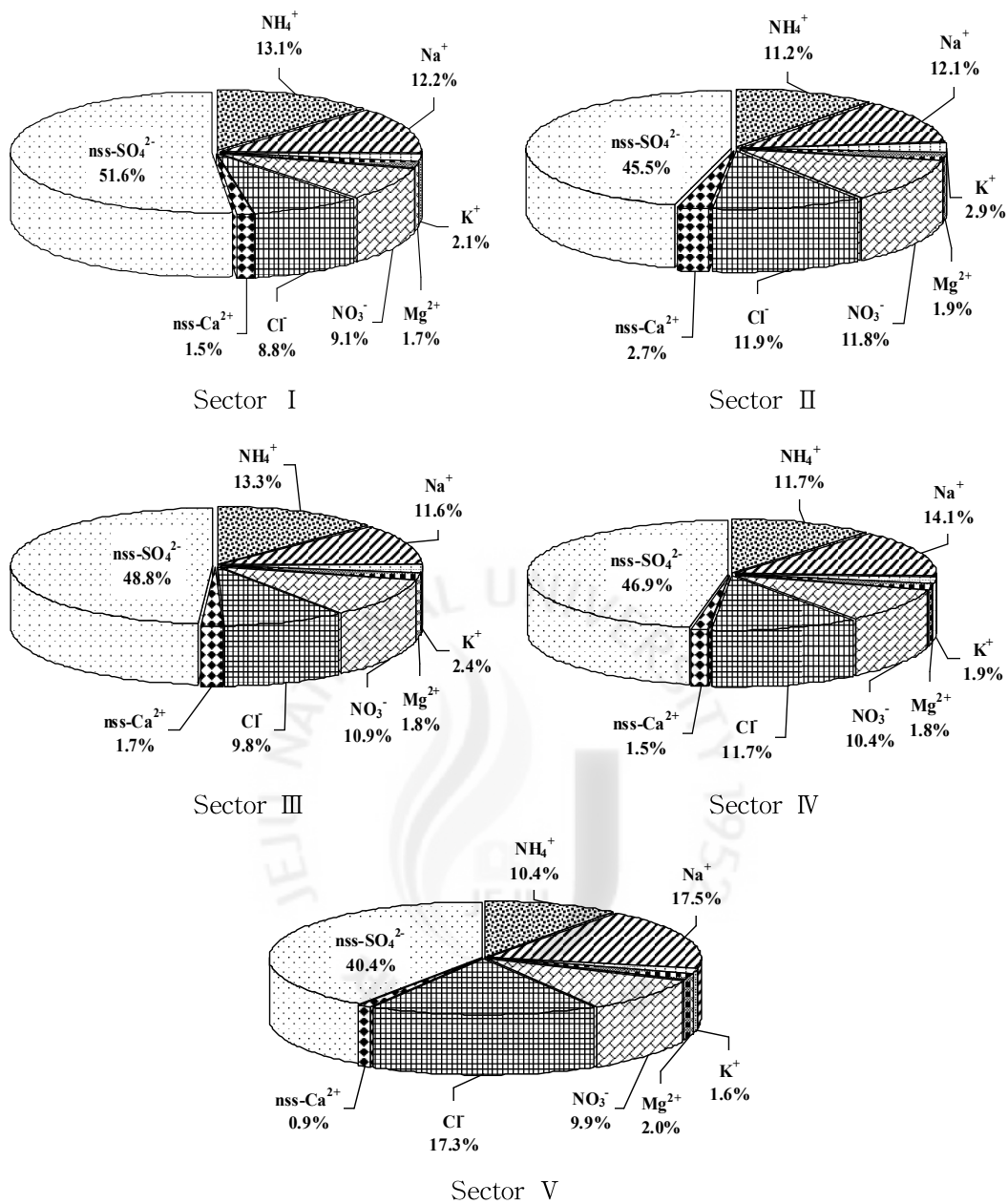


Figure 44. Sectional comparison of ionic aerosol compositions; the inflow pathways of air mass moving into Gosan area were classified into five sectors.

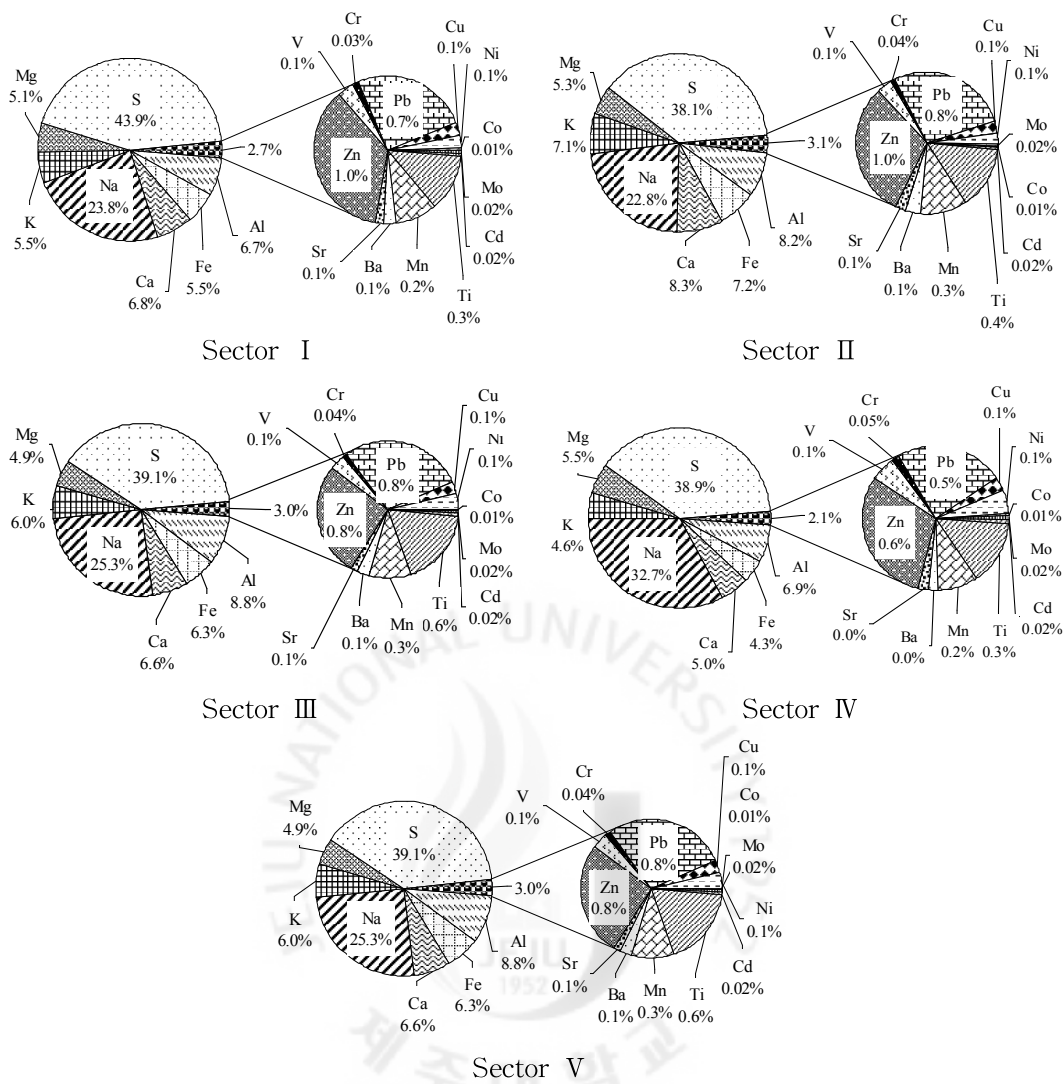


Figure 45. Sectional comparison of elemental aerosol compositions; the inflow pathways of air mass moving into Gosan area were classified into five sectors.

### (3) 기류 이동구간별 에어로졸 성분의 농도 비교

기류의 유입경로별로 주요 에어로졸 성분의 농도를 비교함으로써 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 간접적으로 확인할 수 있을 것으로 보인다. 이를 위해 앞의 역계적 분석 결과와 고산 지역 총부유분진의 분석결과를 이용하여 주요 오염 성분들의 유입 경로를 추적하였다. 고산지역 총부유분진 분석 결과를 기초로 주요 인위적 기원의  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ , S, Pb, Zn 성분과 토양 지표 성분인  $nss-Ca^{2+}$ , Al을 대상으로 역계적 분석을 실시하여 이들 성분들의 유입 경로를 추적하였다. 이들 성분들의 전체 분석데이터 중에서 상대적으로 농도가 높은 상위 5%와 농도가 낮은 하위 5% 시료를 선택하여 이 시료의 채취 일자를 기준으로 기단(air mass) 이동궤적을 역계적 분석법으로 추적하였고, 이로부터 이들 각 성분들의 유입경로를 구간별로 비교하였다. 그리고 이렇게 선택한 각 성분의 상위 5%와 하위 5% 농도를 평균하여 Table 24~25에 수록하였다. 표의 결과와 같이 이들 성분들의 상위 5% 평균농도는  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $nss-Ca^{2+}$  성분이 각각 21.6, 6.5, 6.5, 1.8  $\mu g/m^3$ 이었고, S, Zn, Pb, Al 성분은 각각 6751, 212, 249, 1979  $ng/m^3$ 의 수준을 나타내었다. 반면에 농도가 낮은 하위 5%의 평균농도는  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $nss-Ca^{2+}$ 이 각각 1.1, 0.2, 0.3, 0.0  $\mu g/m^3$ , S, Zn, Pb, Al은 각각 323, 1.3, 0.7, 37  $ng/m^3$ 의 농도를 나타내었다. 그리고 상위 5%와 하위 5%의 농도를 상호 비교해 본 결과, 두 값은 최소 3.3배에서 최대 354.9배의 차이를 보여 큰 편차를 나타내었다. 또한 이의 범위를 더 넓혀 상위 30%와 하위 30%의 평균농도를 비교하였고, 이 결과를 Table 24~25에 함께 수록하였다. 이러한 비교 결과에서는 상위 30% 평균농도가  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $nss-Ca^{2+}$  성분이 각각 13.1, 3.4, 3.5, 0.8  $\mu g/m^3$ 이었고, S, Zn, Pb, Al은 각각 3811, 104, 101, 905  $ng/m^3$ 의 농도를 나타내었다. 반면에 농도가 낮은 하위 30%의 경우,  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $nss-Ca^{2+}$  네 성분의 농도가 각각 2.6, 0.6, 0.6, 0.1  $\mu g/m^3$ , S, Zn, Pb, Al이 각각 709, 9.5, 5.2, 108  $ng/m^3$ 의 농도를 나타내었다. 그리고 상위 30%와 하위 30%의 농도 비는 최소 1.4배에서 최대 19.5배의 비율을 나타내어 앞의 5% 경우보다는 그 편차가 많이 작아지는 것을 확인할 수 있었다.

Table 24. Mean concentrations and the ratios of ionic components corresponding to high and low 5th, 30th percentiles.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )					
	Higher 5th perc.	Lower 5th perc.	Ratio	Higher 30th perc.	Lower 30th perc.	Ratio
$\text{NH}_4^+$	6.5	0.3	25.6	3.5	0.6	6.1
$\text{Na}^+$	5.0	1.5	3.3	2.8	2.0	1.4
$\text{K}^+$	1.4	0.4	3.4	0.7	0.4	1.7
$\text{Mg}^{2+}$	0.7	0.2	3.9	0.4	0.3	1.3
$\text{NO}_3^-$	6.5	0.2	35.1	3.4	0.6	6.1
$\text{Cl}^-$	7.3	1.4	5.4	3.2	1.7	1.9
nss- $\text{Ca}^{2+}$	1.8	0.0 <sub>1</sub>	269.1	0.8	0.1	12.5
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	21.6	1.1	20.5	13.1	2.6	5.1

Table 25. Mean concentrations and the ratios of elemental components corresponding to high and low 5th, 30th percentiles.

Species	Concentration ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )					
	Higher 5th perc.	Lower 5th perc.	Ratio	Higher 30th perc.	Lower 30th perc.	Ratio
S	6751	323	20.9	3811	709	5.4
Na	3801	148	25.6	2364	411	5.8
Al	1979	37	53.0	905	108	8.4
Fe	1695	22	77.7	764	79	9.7
Ca	1972	34	57.9	908	89	10.2
K	1432	32	45.2	734	91	8.1
Mg	1051	36	29.2	543	88	6.2
Zn	212	1.3	165.1	104	9.5	10.9
Pb	249	0.7	354.9	101	5.2	19.5
Ti	110	1.4	79.6	49	4.9	10.1
Mn	73	0.8	94.5	35	3.5	10.0
Ba	31	0.2	146.6	12	0.9	13.5
Sr	13	0.4	34.2	6.8	0.9	7.3
V	20	0.4	48.3	11	1.5	7.1
Cr	11	0.0 <sub>4</sub>	253.2	4.7	0.4	12.1
Cu	19	0.2	79.6	8.7	1.1	8.2
Ni	24	0.2	112.5	9.2	0.9	9.7
Co	2.6	0.0 <sub>3</sub>	100.4	1.2	0.1	10.4
Mo	3.1	0.0 <sub>4</sub>	71.4	1.9	0.2	8.4
Cd	3.7	0.0 <sub>2</sub>	158.2	1.9	0.2	8.6



또한 에어로졸 주요 성분들의 농도가 높을 때와 낮을 때의 기류 이동경로를 비교함으로써 이동경로별 각 성분의 농도 차이를 조사하였다. 이를 위해 에어로졸 분석 데이터에서  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , Pb, Zn,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al 성분들을 중심으로 이들 성분들의 농도가 높은 상위 5%와 낮은 하위 5% 시료들을 선정하였다. 그리고 이 시료의 채취 시 기류의 이동경로를 비교하여 Figure 46~52에 나타내었다. 그림에서 좌측의 그림은 이들 성분들의 농도가 높은 상위 5% 시의 기류 이동경로를 나타내었고, 우측 그림은 반대로 이들의 농도가 낮은 5% 시의 기류 이동을 나타낸 결과이다.

먼저  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 농도를 보면, 상위 5%일 때 기류가 I 구간 13.0%, II 구간 77.2%, III 구간 4.4%, IV 구간 4.4%, V 구간 1.0% 이었다 반면에 농도가 하위 5% 일 때는 I 구간 12.0%, II 구간 44.6%, III 구간 5.4%, IV 구간 13.0%, V 구간 25.0%를 보여, 농도가 높을 때는 중국대륙에서 총 90.2%, 낮을 때는 56.6%로 중국의 영향이 크게 나타났다. 또  $\text{NO}_3^-$ 은 상위 5%일 때 기류가 I 구간 4.4%, II 구간 87.0%, III 구간 4.4%, IV 구간 2.1%, V 구간 2.1%이고, 반면에 하위 5%일 때는 I 구간 22.8%, II 구간 41.3%, III 구간 9.8%, IV 구간 16.3%, V 구간 9.8%를 보였다. 이 역시 농도가 높을 때는 중국대륙에서 총 91.4%, 낮을 때는 64.1%로 중국의 영향이 큼을 알 수 있었다.  $\text{NH}_4^+$ 은 상위 5%일 때 기류가 I 구간 15.2%, II 구간 68.5%, III 구간 9.8%, IV 구간 4.4%, V 구간 2.1%이며, 하위 5%일 때는 I 구간 12.0%, II 구간 51.1%, III 구간 0.0%, IV 구간 13.0%, V 구간 23.9%를 보였다. 따라서 농도가 높을 때는 중국대륙에서 총 83.7%, 낮을 때는 63.1%로 이 역시 중국의 영향이 크게 나타났다. 또한  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은 상위 5%일 때 기류가 I 구간 4.4%, II 구간 93.5%, III 구간 1.1%, IV 구간 1.0%, V 구간 0.0%이며, 하위 5%일 때는 I 구간 20.7%, II 구간 25.0%, III 구간 8.7%, IV 구간 15.2%, V 구간 30.4%를 보였고, 농도가 높을 때는 중국대륙에서 총 97.9%, 낮을 때는 45.7%로 중국의 영향이 더 큼을 확인할 수 있었다. Pb은 상위 5%일 때 기류가 I 구간 2.2%, II 구간 90.2%, III 구간 6.5%, IV 구간 1.1%, V 구간 0.0%이며, 하위 5%일 때는 I 구간 7.6%, II 구간 48.9%, III 구간 3.3%, IV 구간 16.3%, V 구간 23.9%를 보였다. 이 또한 농도가 높을 때는 총 92.4%가 중국대륙에서, 낮을 때는 56.5%가 중국대륙에서 기류가 이동한 것으로 조사되었다. Zn 성분은 상위 5%일 때 기류가 I 구간 9.8%, II

구간 80.4%, Ⅲ구간 7.6%, Ⅳ구간 1.1%, Ⅴ구간 1.1%이며, 하위 5%일 때는 I 구간 7.6%, Ⅱ구간 38.0%, Ⅲ구간 6.5%, Ⅳ구간 22.8%, Ⅴ구간 25.0%를 보였다. 그리고 농도가 높을 때는 중국대륙에서 총 90.2%, 낮을 때는 45.6%의 비율을 보였다. 끝으로 Al 성분은 상위 5%일 때 기류가 I 구간 5.4%, Ⅱ구간 85.9%, Ⅲ구간 7.6%, Ⅳ구간 0.0%, Ⅴ구간 1.1%이며, 하위 5%일 때는 I 구간 15.2%, Ⅱ구간 56.5%, Ⅲ구간 5.4%, Ⅳ구간 5.4%, Ⅴ구간 17.4%를 보여, 농도가 높을 때에는 총 91.3%, 낮을 때에는 71.7%가 중국대륙으로부터 제주지역으로 기류가 이동한 것으로 조사되었다.

이러한 구간별 역궤적 분석 결과들을 종합해 보면, Figure 53의 결과와 같이  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Zn, Pb 성분들은 농도가 높을 때는 대체적으로 기류가 중국대륙(I 구간 및 Ⅱ구간)으로부터 고산 지역으로 이동했음을 알 수 있다. 그러나 반대로 이들 성분들의 농도가 낮은 시기에는 기류가 상대적으로 북태평양, 일본과 동해, 한반도 및 시베리아지역으로부터 유입된 빈도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 그리고 이러한 역궤적 분석 결과로부터 고산지역 총부유 분진의 성분들은 중국대륙으로부터 장거리 이동하는 오염물질의 영향을 크게 받고 있음을 확인할 수 있었다.

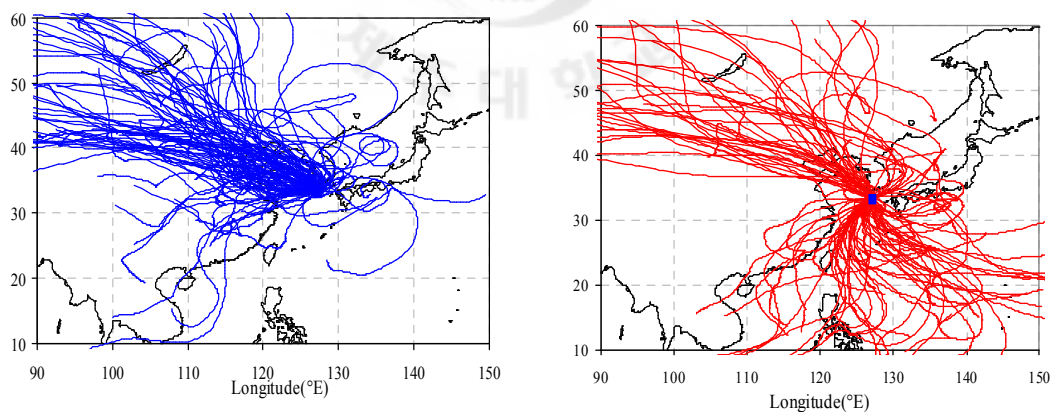


Figure 46. 5-Day backward trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of sulfate concentrations.

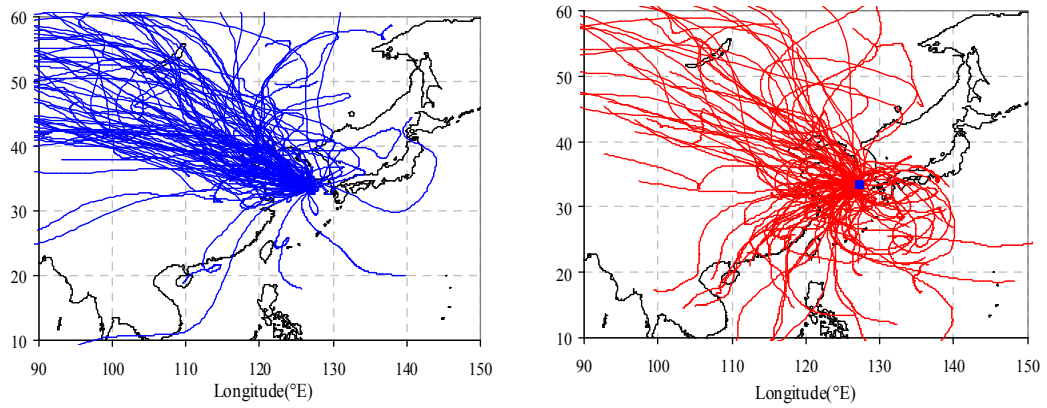


Figure 47. 5-Day backward trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of nitrate concentrations.

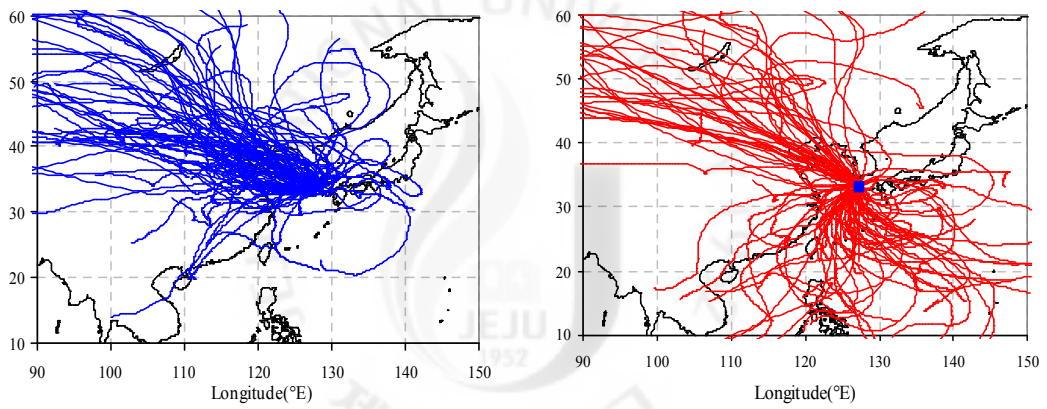


Figure 48. 5-Day backward trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of ammonium concentrations.

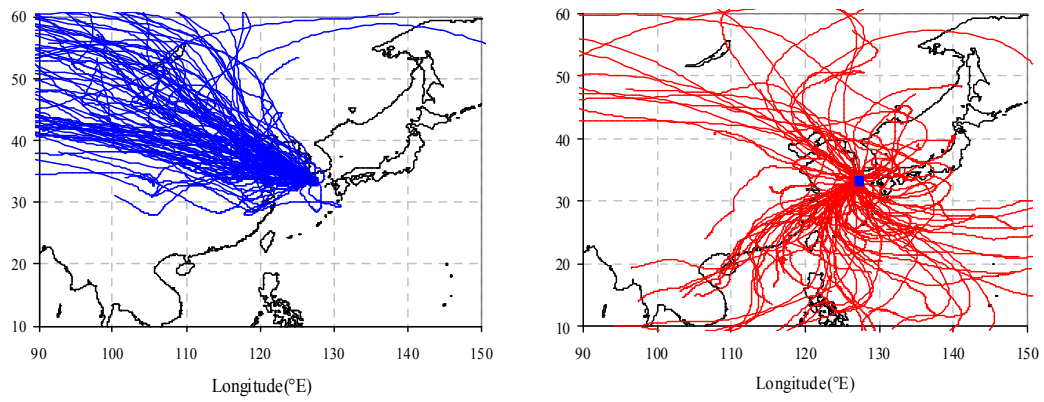


Figure 49. 5-Day backward trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of calcium concentrations.

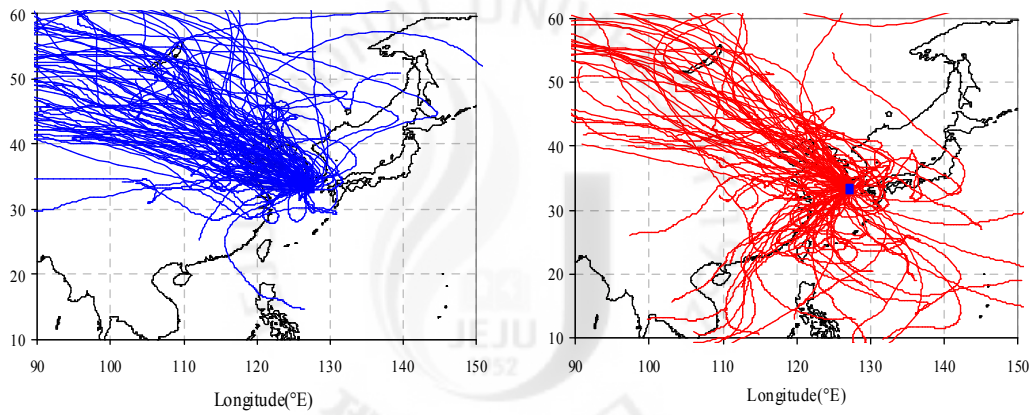


Figure 50. 5-Day backward trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of aluminum concentrations.

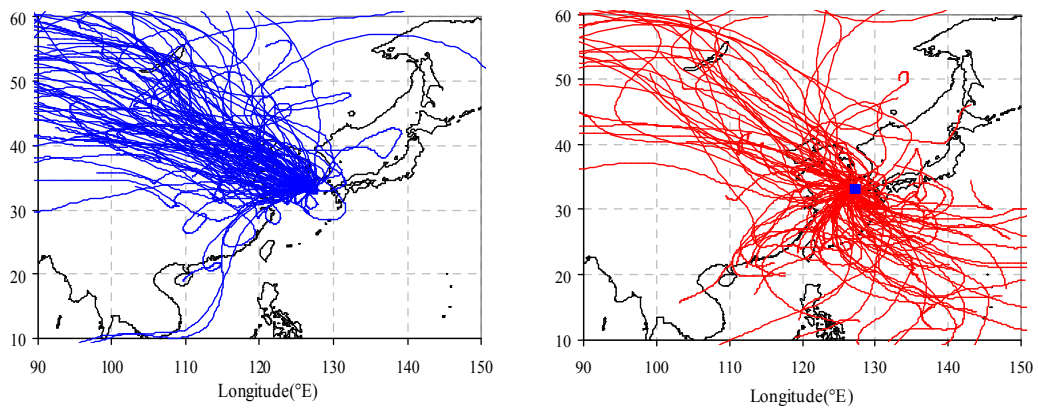


Figure 51. 5-Day backward trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of zinc concentrations.

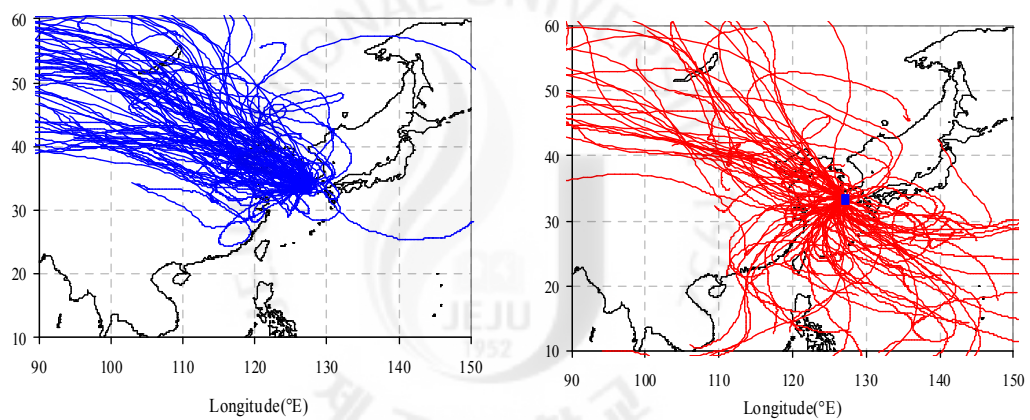


Figure 52. 5-Day backward trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of lead concentrations.

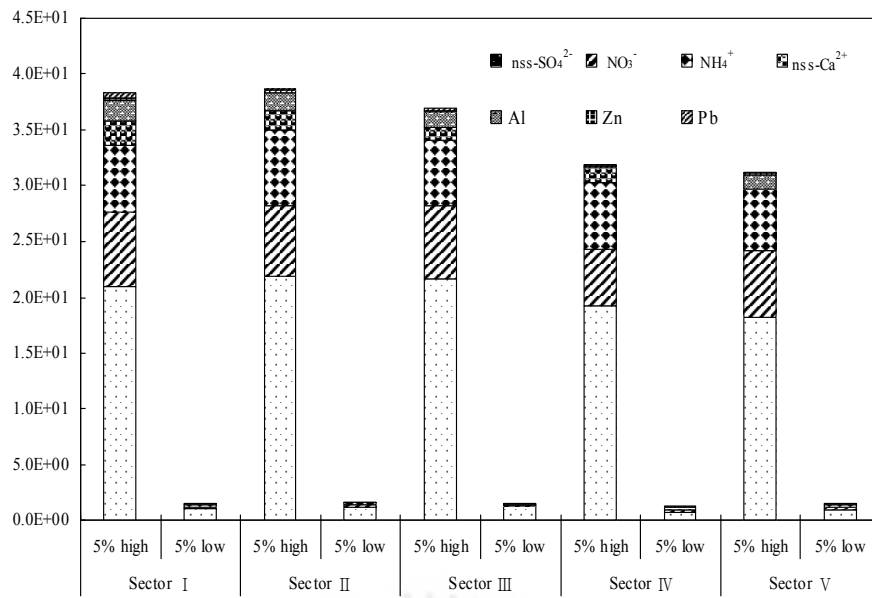


Figure 53. Sectional comparison of high and low 5% of  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Zn and Pb concentrations.

#### (4) 황사 시의 기류이동 및 에어로졸 성분의 농도

우리나라에 직접적으로 영향을 미치고 있는 황사는 중국과 몽골의 사막지대와 황토고원에서 발생하고 있다. 주요 발원지는 주로 중국의 타클라마칸 사막과 고비사막, 또 중국과 몽골의 접경지역에 위치한 바단자란, 텐젤, 울도스 사막과 황토고원, 그리고 내몽골 고원 등이다. 이들 황사 발원지는 한반도의 북서부 풍상 측에 위치하고 있고 편서풍을 타고 우리나라로 장거리 이동되고 있다. 일반적으로 우리나라에서 관측되는 황사현상은 건조한 한랭전선의 후면에서 발생하여 계절적으로 편서풍의 빈도가 우세한 3~5월에 집중되고 있다. 그리고 황사 시 기류는 주로 북서계열의 풍향을 따라 한반도로 이동하고 있는 것으로 나타나고 있다. 이러한 황사의 유입경로를 확인하기 위하여 본 연구에서 채취한 109개의 황사 시료 채취 시의 기류의 이동경로를 역궤적 분석을 통하여 확인하였고, 그 결과를 Figure 54에 나타내었다. 그리고 황사의 유입경로를 앞서서와 동일하게 5개 구간으로 구분하여 비교해 본 결과, 황사 시에는 기류가 I 구간(중국남부), II 구간(중국북부)을 통하여 이동한 것으로 나타났다. 두 이동구간의 빈도를 조사해 본 결과 각 14.7%와 85.3%로, 우리나라에 영향을 준 황사는 주로 황사 발원지가 위치한 II구간(중국북부)에서 유입된 것으로 조사되었다.

그리고 황사의 유입경로별로 에어로졸의 화학조성을 비교해 본 결과, Table 26~27과 Figure 55~58의 결과와 같이  $nss-SO_4^{2-}$ 은 II구간을 통해 이동했을 때  $7.9 \pm 5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , II와 I구간을 동시에 통과했을 때  $10.4 \pm 5.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, II와 I구간을 동시에 통과했을 때 더 높은 농도를 나타내었다.  $NO_3^-$  성분 역시  $nss-SO_4^{2-}$ 과 동일하게 II구간에서  $3.6 \pm 2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , II과 I구간에서  $3.9 \pm 2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타내었다. 따라서 이들 인위적 기원의 두 성분은 중국북부만을 통과했을 때보다 중국북부와 남부를 동시에 거쳤을 때 더 높은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. 이러한 결과는 황사가 중국의 동부지역에 위치한 공단지역을 통과하면서 이들 인위적 성분들이 에어로졸 입자에 유입되었기 때문인 것으로 보이며, 이에 대한 원인은 좀 더 집중적인 연구가 필요한 것으로 사료된다. 또 토양기원의  $nss-Ca^{2+}$ 은 II구간에서  $2.0 \pm 2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , II와 I구간에서  $1.8 \pm 2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내어 앞의 인위적 성분들과는 달리  $nss-Ca^{2+}$ 은 중국 동부의 공단지역 영향을 거의 받지 않는 것으로 추정된다.

또한 원소성분들의 농도를 구간별로 비교해 본 결과, S은 II구간을 통과했을 때  $3146 \pm 5094 \text{ ng/m}^3$ , II와 I구간을 동시에 통과했을 때  $1893 \pm 2298 \text{ ng/m}^3$ 로, II구간을 거쳤을 때 더 높은 농도를 나타내어 앞의  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과는 다른 경향을 보였다. 반면에 인위적 기원의 Zn, Pb은 II구간 통과 시에 각각  $91 \pm 88$ ,  $58 \pm 81 \text{ ng/m}^3$ , II와 I구간을 동시에 거쳤을 때 각각  $126 \pm 102$ ,  $71 \pm 69 \text{ ng/m}^3$ 를 나타내어 앞의  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 과 같이 II와 I구간을 동시에 통과했을 때 더 높은 농도를 나타내었다. 또한 토양기원의 Al과 Fe은 II구간 통과 시에 각각  $2797 \pm 4373$ ,  $2065 \pm 2039 \text{ ng/m}^3$ , II와 I구간을 동시에 통과했을 때 각각  $1502 \pm 1771$ ,  $1713 \pm 849 \text{ ng/m}^3$ 의 농도를 나타내어 앞의  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 와 동일한 결과를 나타내었다.

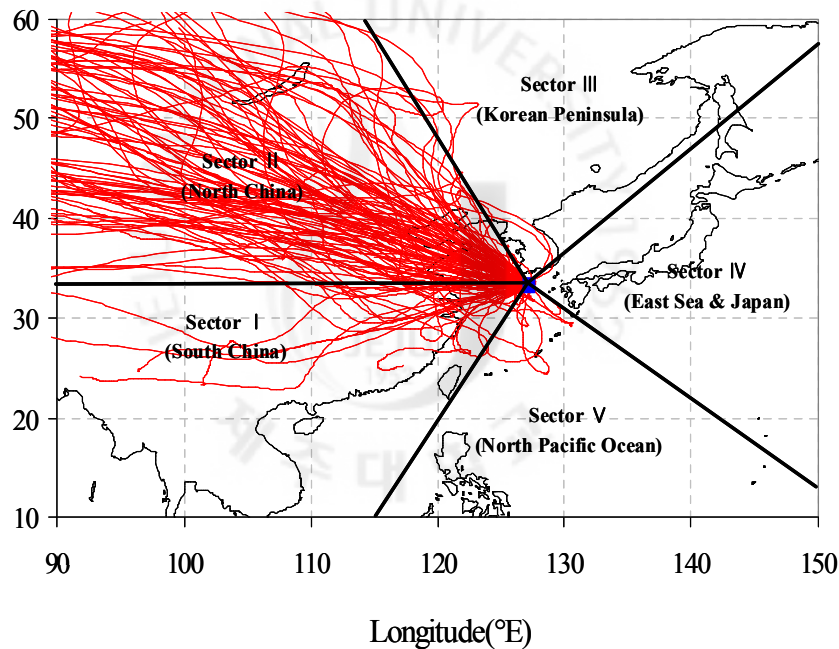


Figure 54. Divisional sector classification of inflow pathways of air mass in Asian Dust events during the year of 1992 and 2008.



Table 26. Ionic concentrations in Asian Dust by specific sectors.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Mean $\pm$ S.D.)		Sector II /Sector II · I
	Sector II	Sector II · I	
$\text{NH}_4^+$	1.5 $\pm$ 1.2	2.3 $\pm$ 2.2	0.6
$\text{Na}^+$	2.6 $\pm$ 1.9	2.4 $\pm$ 1.6	1.1
$\text{K}^+$	0.5 $\pm$ 0.4	0.7 $\pm$ 0.4	0.8
$\text{Mg}^{2+}$	0.6 $\pm$ 0.8	0.5 $\pm$ 0.4	1.3
$\text{NO}_3^-$	3.6 $\pm$ 2.4	3.9 $\pm$ 2.8	0.9
$\text{Cl}^-$	3.6 $\pm$ 3.3	3.0 $\pm$ 3.6	1.2
nss- $\text{Ca}^{2+}$	2.0 $\pm$ 2.0	1.8 $\pm$ 2.3	1.2
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	7.9 $\pm$ 5.0	10.4 $\pm$ 5.9	0.8

Table 27. Elemental concentrations in Asian Dust by specific sectors.

Species	Concentration ( $\text{ng}/\text{m}^3$ , Mean $\pm$ S.D.)		Sector II /Sector II · I
	Sector II	Sector II · I	
S	3146 $\pm$ 5094	1893 $\pm$ 2298	1.0
Na	2627 $\pm$ 4116	1329 $\pm$ 1345	1.5
Al	2797 $\pm$ 4373	1502 $\pm$ 1771	1.7
Fe	2605 $\pm$ 2039	1713 $\pm$ 849	2.0
Ca	1527 $\pm$ 1889	1054 $\pm$ 843	1.9
K	1626 $\pm$ 2168	896 $\pm$ 845	1.4
Mg	3142 $\pm$ 2257	3229 $\pm$ 1557	1.8
Zn	91 $\pm$ 88	126 $\pm$ 102	0.7
Pb	58 $\pm$ 81	71 $\pm$ 69	0.8
Ti	90 $\pm$ 105	61 $\pm$ 46	1.5
Mn	70 $\pm$ 92	46 $\pm$ 34	1.5
Ba	27 $\pm$ 30	15 $\pm$ 11	1.8
Sr	17 $\pm$ 18	10 $\pm$ 7.7	1.7
V	22 $\pm$ 32	18 $\pm$ 13	1.2
Cr	7.7 $\pm$ 9.5	5.3 $\pm$ 3.3	1.5
Cu	8.7 $\pm$ 9.2	7.9 $\pm$ 7.5	1.1
Ni	10 $\pm$ 13	8.3 $\pm$ 3.9	1.2
Co	2.7 $\pm$ 3.1	2.0 $\pm$ 1.8	1.4
Mo	1.3 $\pm$ 1.7	1.3 $\pm$ 1.0	1.0
Cd	1.6 $\pm$ 1.4	1.9 $\pm$ 1.3	0.9

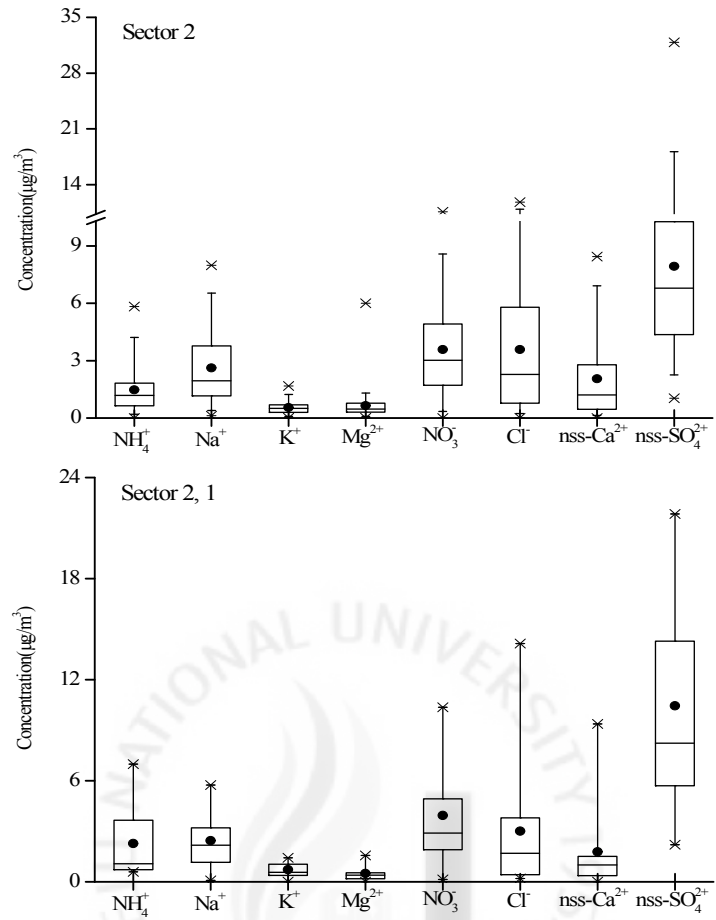


Figure 55. Concentration comparison of Asian Dust ionic components in specific sectors.

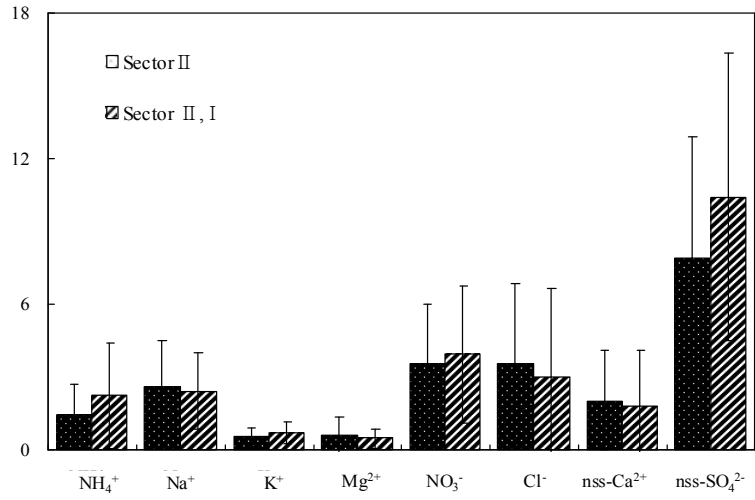


Figure 56. Sectional comparison of Asian Dust ionic component concentrations.

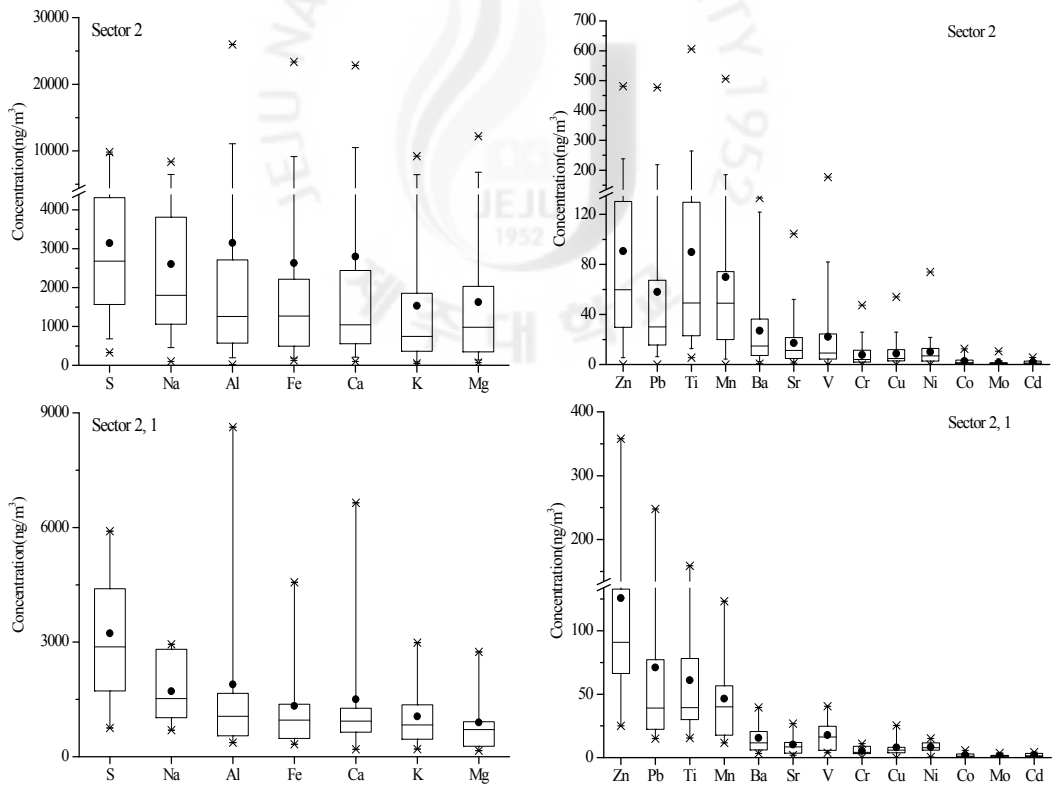


Figure 57. Concentration comparison of Asian Dust elemental components in specific sectors.

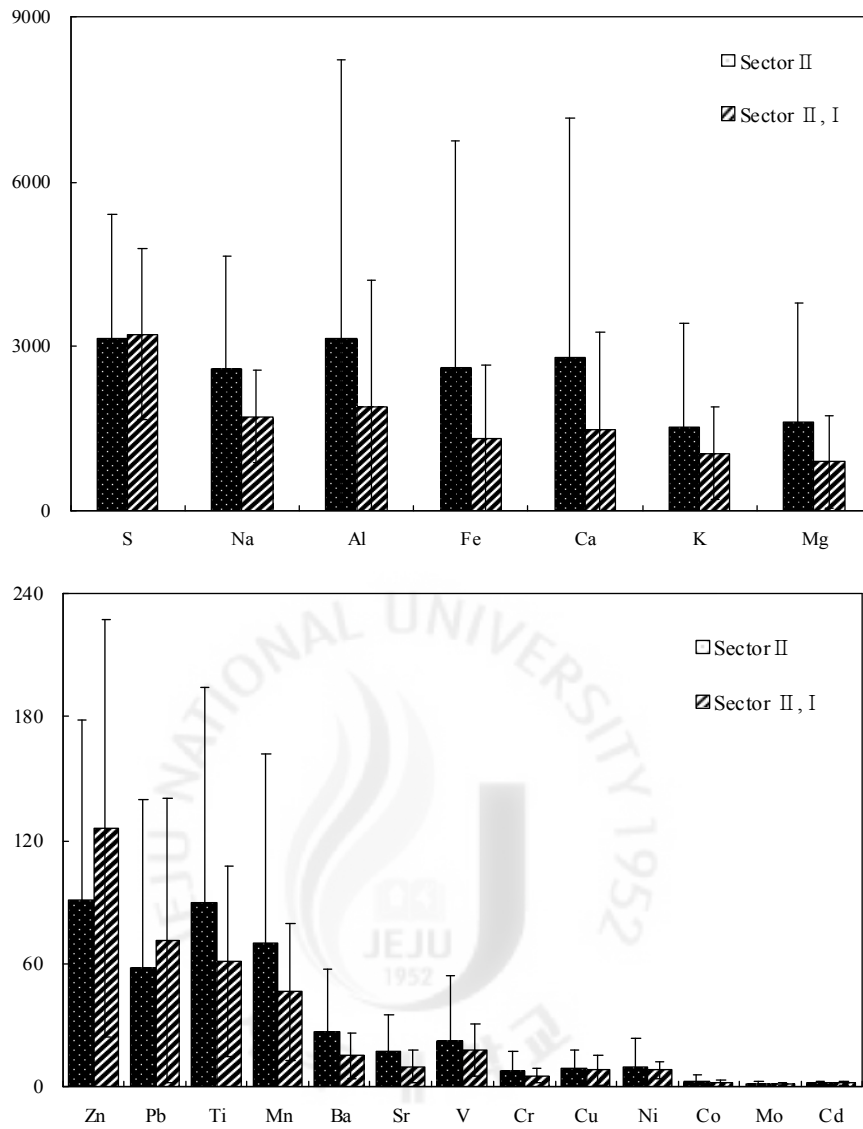


Figure 58. Sectional comparison of Asian Dust elemental component concentrations.

## 2) 기류 이동구간별 배출원 특성

앞에서 조사한 결과를 보면 제주지역으로 유입된 기류의 이동경로에 따라 대기 에어로졸 조성이 다소 다른 경향을 보이고 있다. 이는 에어로졸 성분이 이동 중에 경로에 따라 다른 배출원의 영향을 받기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 고산지역 총부유분진 성분들이 이동경로에 따라 주로 어떠한 배출원과 연계되어 있는지를 확인할 필요가 있다. 이를 위해 앞에서 분류한 5개의 이동구간별 총부유분진 분석 결과를 기초로 각 성분들의 배출원 특성을 요인분석법으로 조사하였다. 요인분석은 앞의 경우와 동일한 방법으로 통계프로그램(SPSS)을 이용하여 실시하였다. 그리고 각 구간별 에어로졸 성분의 요인분석 결과를 Table 28에 수록하였다.

먼저 중국북부 및 남부를 통과하여 제주도로 이동한 구간 I 과 II의 측정 데이터를 중심으로 요인분석을 실시한 결과를 보면, 고유값 1 이상을 기준으로 3개의 인자를 추출하였고, 이 경우 전체적으로 75.5%의 설명력을 보였다. 이 때 첫 번째 인자는 28.0%의 설명력을 보였고,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , S, Zn, Pb 등이 높은 적재값을 나타내었다. 이 성분들은 대체적으로 자동차, 난방연료, 산업체, 비료 등 대부분이 인위적 오염기원 성분들이다. 두 번째 인자는 28.0%의 설명력을 보였고,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Fe, Ca, K, Mg 성분들이 비교적 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 주로 토양 기원의 성분들이 제주지역 총부유분진에 영향을 크게 미치는 것으로 추정된다. 그리고 세 번째 인자는 19.5%의 설명력을 보였고, 대표적인 해양성분들인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , Na이 큰 적재값을 나타내었다. 이러한 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, 기류가 중국 북부와 남부를 통과하여 제주도 고산으로 공기가 이동(구간 I·II)했을 때 총부유분진은 인위적인 기원의 영향이 가장 크고, 그 다음으로 토양, 해양 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다.

또 기류가 한반도와 시베리아 지역을 통하여 제주도로 이동한 구간 III의 데이터를 이용하여 요인분석을 실시하였다. 이 결과를 보면, 3개의 인자를 추출했을 때 전체적으로 75.2%의 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자는 32.6%의 설명력을 보였고,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , K, S, Zn, Pb 등이 높은 적재값을 나타

내었다. 이 성분들은 대부분이 인위적 오염기원을 나타내는 성분들이다. 두 번째 인자는 22.7%의 설명력을 보였고,  $nss-Ca^{2+}$ , Al, Fe, Ca, Mg 성분들이 비교적 높은 적재값을 나타내었다. 그리고 세 번째 인자는 19.9%의 설명력을 보였고, 대표적인 해염성분들인  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ , Na이 큰 적재값을 나타내었다. 이러한 결과를 기초로 이들 성분들의 배출원을 추정해 보면, 구간 III의 총부유분진 성분은 인위적인 영향을 주로 받고, 다음으로 토양의 영향, 그 다음으로 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다.

기류가 동해 및 일본지역을 통과한 구간IV 경우를 보면, 모두 3개의 인자를 추출했을 때 전체적으로 77.6%의 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자는 31.3%의 설명력을 보였고,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $nss-Ca^{2+}$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ , Fe, K, S 등이 높은 적재값을 나타내었다. 이 성분들은 인위적 오염 성분들과 토양기원의 성분들이 서로 혼재되어 있다. 두 번째 인자는 26.0%의 설명력을 보였고, 대표적인 해염성분들인  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ , Na, Mg이 큰 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자는 20.3%의 설명력을 보였고, Al, Ca, Mg, Zn, Pb 성분들이 비교적 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들 중 Al, Ca, Mg은 주로 토양 기원 성분이며, Zn, Pb은 대체적으로 인위적 기원의 특징이 큰 성분들이다. 이러한 요인분석 결과를 기초로 이들 성분들의 배출원을 추정해 보면, 총부유분진은 인위적인 영향과 토양의 영향을 주로 받고, 다음으로 해양의 영향, 마지막으로 토양의 영향과 인위적인 영향이 혼재되어 있는 것으로 판단된다.

북태평양으로부터 기류가 이동한 구간V의 경우에는 모두 3개의 인자를 추출했을 때 전체적으로 75.3%의 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자는 27.8%의 설명력을 보였고,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ , Na, Mg이 큰 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 대표적인 해양과 인위적 기원 성분들로 두 기원의 성분들이 함께 혼재되어 있다. 두 번째 인자는 26.9%의 설명력을 보였고, Fe, Ca, K, S, Z, Pb 성분들이 비교적 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 주로 토양 기원 성분들이나 일부 인위적 기원 성분이 혼재되어 있다. 세 번째 인자는 19.9%의 설명력을 보였고,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $nss-Ca^{2+}$ ,  $nss-SO_4^{2-}$  등이 높은 적재값을 나타내었고, 이들 성분들은 대표적인 인위적 기원의 성분이며,  $nss-Ca^{2+}$ 만 토양 기원의 특징을 나타낸다. 이러한 결과를 기초로 이들 성분들의 배출원을 추정해 보면, 구간 V

에서 유입된 총부유분진 성분들은 해양과 인위적인 영향이 가장 크고, 다음으로 토양과 인위적인 영향이 혼재된 것으로 추정된다. 이러한 요인분석 결과를 기초로 기류의 이동 구간별 대기 에어로졸의 특징을 유추해 보면 구간 I ~ IV의 기류일 때 고산지역 총부유분진은 대체적으로 인위적 영향이 가장 크고, 다음으로 토양 영향과 해양 영향을 받고 것으로 추정된다. 그리고 북태평양에서 기류가 이동한 구간 V의 경우에는 이들과 달리 해양의 영향이 가장 크고, 다음으로 토양과 인위적인 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다.



Table 28. Sectional comparison of factor analyses for atmospheric aerosol components.

Species	Sector I · II			Sector III			Sector IV			Sector V		
	fator 1	fator 2	fator 3	fator 1	fator 2	fator 3	fator 1	fator 2	fator 3	fator 1	fator 2	fator 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.89	-0.02	-0.09	0.81	0.02	-0.31	0.82	-0.20	0.21	-0.26	0.42	0.75
Na <sup>+</sup>	0.03	0.03	0.93	-0.12	0.12	0.92	0.05	0.94	-0.05	0.89	-0.17	0.02
K <sup>+</sup>	0.79	0.26	0.16	0.79	0.32	0.08	0.87	0.26	0.29	0.42	0.38	0.73
Mg <sup>2+</sup>	0.38	0.17	0.67	0.54	0.13	0.64	0.23	0.90	0.19	0.93	0.01	0.15
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.35	0.32	0.49	0.53	0.06	0.36	0.63	0.41	0.05	0.71	0.14	0.49
Cl <sup>-</sup>	-0.21	0.06	0.88	-0.23	0.02	0.89	-0.16	0.91	-0.16	0.84	-0.27	-0.16
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.23	0.74	0.09	0.16	0.64	0.20	0.72	0.19	0.20	0.03	0.39	0.74
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.91	0.09	-0.07	0.84	0.19	-0.25	0.85	-0.17	0.35	-0.20	0.46	0.80
Al	0.14	0.90	0.11	0.26	0.86	-0.02	0.41	0.28	0.53	0.09	0.00	0.29
Fe	0.13	0.95	0.08	0.12	0.91	0.01	0.65	0.09	0.55	0.11	0.81	0.45
Ca	0.19	0.92	0.15	0.42	0.76	0.23	0.51	0.38	0.63	0.22	0.87	0.16
Na	0.02	0.31	0.81	0.01	0.37	0.82	0.05	0.85	0.39	0.87	0.25	-0.12
K	0.51	0.71	0.16	0.69	0.51	0.01	0.64	0.29	0.60	0.46	0.64	0.29
Mg	0.07	0.80	0.43	0.09	0.76	0.47	0.28	0.73	0.52	0.78	0.36	0.06
S	0.85	0.31	0.01	0.82	0.33	-0.17	0.73	-0.03	0.55	-0.14	0.68	0.56
Zn	0.74	0.23	0.13	0.86	0.18	0.05	0.52	0.05	0.58	-0.15	0.71	0.21
Pb	0.73	0.17	0.13	0.85	0.12	0.10	0.21	-0.03	0.84	0.03	0.88	0.19
Eigenvalue	4.8	4.8	3.3	5.5	3.9	3.4	5.3	4.4	3.4	4.8	4.6	3.4
Variance(%)	28.0	28.0	19.5	32.6	22.7	19.9	31.3	26.0	20.3	28.5	26.9	19.9
Cumulative(%)	28.0	56.0	75.5	32.6	55.3	75.2	31.3	57.3	77.6	28.5	55.3	75.3



### 3) 기류 이동구간별 해양 및 토양의 영향

기류의 이동경로에 따라 대륙으로부터 이동했을 때와 해양으로부터 이동했을 때 대기 에어로졸에 유입되는 성분들은 서로 다른 발생기원을 나타낼 것으로 보인다. 따라서 앞에서와 같이 기류의 이동경로별로 구분했을 때 경로별 에어로졸 조성은 다소 다른 경향을 보일 것으로 판단된다. 이를 비교해 보기 위하여 각 이동구간별로 해양 농축인자와 토양 농축인자를 구하였고, 그 결과를 Table 29~30에 수록하였다. 먼저 기류의 이동경로별로 해양 농축인자를 구해 본 결과,  $Cl^-$ 는 구간 I, II, III, IV, V에서 모두 0.4~0.5,  $Mg^{2+}$ 은 1.0~2.3의 범위로 비교적 작은 값을 나타내어 이들 성분들은 주로 해양으로부터 유입된 것으로 보인다. 반면에  $SO_4^{2-}$ 은 구간 I, II, III, IV, V에서 16.5~32.5의 큰 값을 나타내어 해양보다는 다른 요인들에 대기 에어로졸에 유입되고 있음을 알 수 있었다. 또  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ 의 농축인자를 구해 본 결과, 구간 I에서 각각 5.3, 6.4, 구간 II에서 9.2, 9.2, 구간 III에서 5.8, 7.9, 구간 IV 4.5, 4.5의 값을 보여 이들 이동경로를 거친 에어로졸의 경우 대체적으로 해양 보다는 다른 요인들에 의해 유입되고 있는 것으로 추정된다. 그러나 북태평양에서 기류가 이동한 구간 V에서는 이들의 해양농축인자가 각각 2.9, 3.1로 상대적으로 작은 값을 나타내었고 대체적으로 이들 성분들이 해양으로부터 유입되는 비율이 높은 것으로 조사되었다.

또한 토양 농축인자를 기류의 이동경로에 따라 비교해 본 결과, Ca, Fe, K은 구간 I에서 각각 3.1, 2.1, 3.4, 구간 II에서 3.1, 2.4, 3.0, 구간 III에서 2.5, 1.9, 2.5, 구간 IV에서 4.6, 1.7, 2.3, 구간 V에서 6.3, 1.8, 2.5의 값을 나타내었다. 이를 상호 비교해 보면, 세 성분 중 Ca만이 비교적 큰 차이를 보여 구간 I, II, III에서는 2.5~3.1로 비슷하게 낮고, 구간 IV에서는 4.6, 구간 V에서는 6.3으로 더 큰 값을 나타내었다. 따라서 앞의 Kaya Tuncel (1997)의 기준에 따라 북태평양에서 이동한 구간 V에서는 토양보다는 다른 용인으로 에어로졸에 유입되었을 가능성이 커 보인다. 반면에 Na, Zn, V, Pb, Ni, Co 등은 토양농축인자가 모든 구간에서 19.9~756.4의 큰 값을 나타내어 대체적으로 토양보다는 다른 요인으로 유입된 것으로 보인다. 그리고 Mg, Ti, Mn, Cu 등은 모든 구간에서 모두 10미만의 비교적 낮은 토양농축인자를 나타내어 대체적으로 토양으로부터 유래된 것으로 추정된다.

Table 29. Sectional comparison of sea-salt enrichment factors for ionic aerosol components.

Species (X)	Seawater ratio	$(C_x/C_{Na^+})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{Na^+})_{\text{Seawater}}$				
		Sector I	Sector II	Sector III	Sector IV	Sector V
K <sup>+</sup>	0.04	6.4	9.2	7.9	4.5	3.1
Mg <sup>2+</sup>	0.12	1.8	1.4	1.3	2.3	1.0
Cl <sup>-</sup>	1.80	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5
Ca <sup>2+</sup>	0.04	5.3	9.2	5.8	4.6	2.9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.25	31.1	25.4	29.6	32.5	16.5

Table 30. Sectional comparison of soil enrichment factors for elemental aerosol components.

Species (X)	Crust ratio	$(C_x/C_{Al})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$				
		Sector I	Sector II	Sector III	Sector IV	Sector V
Fe	0.4353	2.1	2.4	1.9	1.7	1.8
Ca	0.3731	3.1	3.1	2.5	4.6	6.3
Na	0.3595	18.0	11.9	13.8	19.7	22.5
K	0.3483	3.4	3.0	2.5	2.3	2.5
Mg	0.1654	6.8	5.0	5.1	6.4	7.3
Ti	0.0093	5.7	6.6	6.6	6.1	7.5
Mn	0.0075	5.4	6.6	4.8	4.0	4.7
Zn	0.0009	257.7	207.2	152.9	181.0	205.0
V	0.0007	38.2	24.9	22.3	103.8	142.1
Pb	0.0002	749.1	756.4	629.4	379.7	421.3
Cu	0.0003	5.6	5.7	4.3	7.2	8.7
Ni	0.0002	86.6	66.2	80.4	201.9	187.0
Co	0.0001	24.6	17.4	17.8	60.8	75.3
Cd	0.0012	3.7	3.7	2.2	12.4	17.1

#### IV. 요약 및 결론

국내 배경지역인 제주도 고산측정소에 1992년 3월부터 2008년 12월까지 총부유분진을 채취하여, 분석한 결과로부터 대기에어로졸의 오염 특성 및 영향 인자들을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

총부유분진의 수용성 성분은  $nss-SO_4^{2-} \gg Na^+ > Cl^- > NH_4^+ > NO_3^- > K^+ > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+}$  순으로 높은 농도를 보였고, 인위적 기원 성분이 전체의 69.0%, 해양기원 성분이 26.0%, 토양기원 성분이 2.3%의 조성비를 나타내었다. 원소 성분의 농도는  $S \gg Na \gg Al > Ca > Fe > K > Mg \gg Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ba > Cu > Ni > Sr > Cr > Cd > Mo > Co$  순으로, 인위적 기원 성분이 40.5%, 토양기원 성분이 22.4%, 해양기원 성분이 29.2%의 조성비를 나타내었다. 연도별 변동 경향을 조사해 본 결과, 추세선 기울기가  $nss-SO_4^{2-}$ 이 0.043,  $NO_3^-$ 이 0.061이었고,  $NO_3^-/nss-SO_4^{2-}$  농도비 추세선은 0.0311의 기울기를 나타내어,  $nss-SO_4^{2-}$ 보다  $NO_3^-$  농도가 다소 더 큰 상승세를 나타내었다. 월별로는  $nss-SO_4^{2-}$ 이 4월,  $NH_4^+$ 이 6월,  $NO_3^-$ 은 3월에 가장 높고 8월에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 그리고  $nss-Ca^{2+}$ 은 3월에 가장 높고 7월에 낮았으며 6.3배의 큰 편차를 보였다.

농축인자를 조사한 결과,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$  등은 주로 해양, Ca, Fe은 토양으로부터 유래되나  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ , Na, Mg, Ti, Mn, Zn, V, Pb, Cu, Ni, Co 등은 해양과 토양 외에 다른 배출원으로부터 대기에어로졸에 유입되었다. 풍향별 농도를 비교에서는  $Mg^{2+}$ ,  $nss-Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ , Al, Fe, Ca, Ti 등은 북서풍 계열일 때 농도가 크게 상승하였고, 남동풍일 때 상대적으로 더 낮은 농도를 나타내었다. 그리고 요인분석에 의해 대기에어로졸 성분의 배출원을 조사해 본 결과, 고산 지역 TSP 대기에어로졸은 토양의 영향을 가장 많이 받고 있고, 다음으로 인위적 영향, 그 다음으로 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 조사되었다.

황사의 영향을 조사해 본 결과, 황사 시에 토양 기원의  $nss-Ca^{2+}$ , 과 Al, Fe, Ca, Ti, Mn, Ba, Sr 농도가 4.2~7.1배 상승하였고, 인위적 기원의  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $K^+$ , S은 1.2~2.1배 증가하였다. 또 기상인자의 영향을 조사해 본 결과,

nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도는 연무 시에 2.5~4.3배, 박무 시에 1.2~1.7배, 안개 시에 0.6~1.5배 상승하였고, S, Pb, Zn 농도는 연무 시에 3.2~3.8배, 박무 시에 1.7~2.0, 안개 시에 0.8~1.1배 상승하였다. 또 연무 시 고산지역 총부유분진은 해양, 토양, 인위적 발생기원의 영향을 모두 받지만, 박무와 안개 시에는 토양입자의 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적 영향, 그리고 해양 영향이 큰 것으로 추정된다. 그러나 정상일에는 인위적 오염원의 영향이 가장 크고, 다음으로 토양, 그 다음으로 해양입자의 영향이 큰 것으로 추정된다. 역궤적 분석법으로 기류의 이동경로별 에어로졸 성분의 농도를 비교해 본 결과, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>, Al, Zn, Pb 성분들의 농도가 높을 때는 대체적으로 기류가 중국대륙으로부터 고산 지역으로 이동했으나 농도가 낮을 때에는 상대적으로 북태평양, 일본과 동해, 한반도 및 시베리아지역으로부터 이동한 빈도가 증가하는 경향을 보였다.

이상과 같은 연구 내용을 종합적으로 정리해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 17년 동안 고산지역 총부유분진(TSP)조성의 장기변화를 조사해 본 결과, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>보다 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 다소 더 큰 상승세를 나타내었고, 이러한 경향은 중국의 에너지 소비패턴과 일치하는 경향을 보였다. 또 황사 발생 시에 토양 기원의 에어로졸 성분들의 농도가 크게 상승하였고, 이에 비해 인위적 기원의 성분들은 토양 성분들보다 상대적으로 낮게 상승하였다. 또한 기상인자의 영향을 조사해 본 결과, 연무와 박무 시에 주요 인위적 기원 성분들의 농도가 정상 시보다 훨씬 더 상승하였다. 그리고 역궤적 분석법으로 기류의 이동경로별 에어로졸 성분의 농도를 비교해 본 결과, 주요 에어로졸 성분들의 농도가 높을 때에는 대체적으로 기류가 중국대륙으로부터 고산 지역으로 이동했으나 농도가 낮을 때에는 상대적으로 북태평양으로부터 기류가 이동한 빈도가 증가하였다. 그리고 이러한 연구를 통해 고산지역 총부유분진의 성분들은 중국대륙으로부터 장거리 이동하는 오염물질의 영향을 크게 받고 있음을 확인할 수 있었다.

## V. 참 고 문 헌

1. 강공언, 오인교, 김희강 (1999) 익산지역 강수의 계절별 산성도와 화학현상, 한국대기환경학회지, 15(4), 393-402.
2. 강창희, 고희정, Wlodek Zahorowski (2007) 제주도 고산지역의 라돈 및 TSP 에어로졸 농도 특성: 2001-2004년 측정, 한국대기환경학회지, 23(5), 612-624.
3. 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997 ~ 2001년 제주도 고산지역 PM<sub>2.5</sub> 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
4. 고희정, 강창희, 김원형, 조은경, 이순봉, 이동은, 오용수, 강혜림 (2009) 제주도 고산지역 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>의 수용성 유기산 분석, 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 211-212.
5. 고희정, 강창희, 김원형, 이민영, 조은경, 홍상범, 김용표 (2008) 박무발생 시 배경지역 대기 에어로졸의 화학 조성, 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 127-128.
6. 국립환경과학원 (2007) 장거리이동 입자상물질의 화학적 특성과 거동에 관한 연구(Ⅲ).
7. 국립환경과학원, 황사 발생 특성 분석 결과, 2010년 3월 29일 보고자료.
8. 국립환경연구원 (2005) 배경농도지역 장거리 이동 오염물질 집중 조사 v, 최종 보고서.
9. 국립환경연구원 (2002) 황사피해 최소화를 위한 대응대책 세미나, 국립환경연구원 & 시민환경연구소, 8pp.
10. 기상청(2002) 지상기상관측지침, 245pp.
11. 김경원, 방소영, 정종현, 기단 역궤적분석에 의한 경주시 대기오염물질의 농도 변화, (2008), 한국대기환경학회지 24(2) 162-175.
12. 김관수, 황인조, 김동술(2001) 수원지역 대기 중 PM<sub>10</sub> 염원의 정량평가를 위한 수용방법론의 개발, 한국대기환경학회지, 17(2), 119-131.
13. 김광식 등(1992) 기상학사전, 735pp.
14. 김기현, 이강웅, 허철구, 강창희(1997) 제주도 연안해역을 중심으로 한 DMS

- 농도의 관측, 한국대기보전학회지, 13(2), 161-170.
15. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2004) 고산에서 측정된 입자상 질산염 농도 특성; 1998~2002년 PM<sub>2.5</sub>와 TSP 측정자료, 한국대기환경학회지, 20(1), 119-128.
  16. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003) 고산에서 측정된 PM<sub>2.5</sub> 이온 농도 특성: 1998~2002년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(3), 333-343.
  17. 김병곤, 김유준, 은승희 (2008) 지상원격관측(AERONET)을 통한 한반도 주변 에어로솔 광학특성 분석, 한국대기환경학회지, 24(6), 629-640.
  18. 김선영, 이승호 (2009) 한국의 황사 출현에 영향을 미치는 요인에 관한 연구, 대한지리학회지, 44(6), 675-690.
  19. 김성천, 강달선, 차영희 (2000) 대기부유분진의 입경별 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 26(2), 108-115.
  20. 김영덕, 오홍석, 동해안 지역의 PM<sub>2.5</sub> 특성에 관한 연구-강원도 양양을 중심으로(2002), 한국풍공학회지, 6(1), 76-83.
  21. 김영성 (2003) 대기 중 잔류성 유기오염물질과 중금속의 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 19(2), 113-132.
  22. 김원형, 강창희, 정덕상, 고희정, 이원 (2008) 한라산 1100고지 총부유분진(TSP)의 조성 및 오염 특성, Analytical Science & Technology, 21(4), 304-315.
  23. 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100 고지 대기어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
  24. 김평래, 한영지 (2009) 춘천시 미세먼지와 그 이온성분의 입경분포에 대한 연구, 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 379-380.
  25. 문광주, 한진석, 공부주, 이민도, 정일록 (2005) ABC-EAREX 기간 동안 제주도 고산지역 대기 중 가스상 및 입자상 물질의 분포특성, 한국대기환경학회지, 21(6), 675-687.
  26. 박민하, 김용표, 강창희 (2002) 비해염 황산염에 대한 질산염의 비로 살펴본 대기오염물질의 변화: 1992~1999년 고산 측정자료, 한국대기환경학회지, 18(3), 247-252.
  27. 박민하, 김용표, 강창희 (2001) 황사/비황사의 입자 조성 변화: 1993~1996년 봄철 고산 측정자료, 한국대기환경학회지, 17(6), 487-492.

28. 방소영, 백광욱, 정진도, 남재철, 한반도 서해안 배경지역 미세입자의 화학적 특성 연구(2004), 한국환경보건학회지, 30(5), 455-468.
29. 배수야, 김용표(2003), 수도권에서 아황산가스의 황산염으로 전환시 각 과정의 상대적 기여도, 한국대기환경학회지, 19(4), 451-465.
30. 신은상, 최민규, 선우 영, 정용삼(2002), 서울지역의 PM<sub>10</sub> 중 미량 원소의 특성 평가, 한국대기환경학회지, 18(5), 363-372.
31. 신은상, 강병욱, 도시대기중 호흡성 먼지의 이온성분 거동 특성(1994), 한국위생학회지, 9(2), 24-31.
32. 오미석, 이태정, 김동술, 수원지역 분진의 입경별 이온성분 분포특성에 관한 연구(2009), 한국대기환경학회지, 25(1), 46-56.
33. 윤마병, 정용승 (1995) 청주-청원 지역에서 관측한 안개와 박무의 특성 연구, 한국대기보전학회지, 12(1), 15-21.
34. 이보경, 김영훈, 하재윤, 이동수 (2005) 자동연속측정시스템 개발 및 이 시스템을 이용한 서울 대기 중 PM<sub>2.5</sub> 의 화학적 조성과 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 21(4), 439-458.
35. 이승호, 김선영 (2006) 한국의 황사 발생 빈도 분포와 변화 분석, 환경영향평가, 15(3), 207-215.
36. 이학성, 강충민, 강병욱, 김희강, 서울지역 여름철과 겨울철 산성 오염물질의 농도특성에 대한 연구(1999), 한국대기환경학회지, 15(2), 113-120.
37. 임주연, 전영신, 조경미, 이상삼, 신혜정 (2004) 2003년 5월의 연무 관측시 에어로졸의 기상·물리·화학 특성, 한국대기환경학회지, 20(5), 697-711.
38. 전병일, 황용식, 이혁우, 양아름, 김현정, 설재환, 강영진, 김택훈, 장현석 (2005) 2004년 부산지역 미세먼지(PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>)중의 금속 농도 특성, Jour. Korean Earth Society, 26(6), 573-583.
39. 전병일 (2003) 2002년 부산지역 봄철 황사/비황사시 PM<sub>10</sub> 중의 중금속 농도 특성, 환경영향평가, 12(2), 99-108.
40. 전영신, 임주연, 최병철(2003) 황사현상과 연무현상에 따른 서울의 봄철 에어로졸 특성, 한국기상학회지, 39, 459-474.
41. 정진희, 한영지, 춘천시 PM<sub>2.5</sub>의 질량농도 및 이온성분 농도의 특성에 관한

- 연구(2008), 한국대기환경학회지, 24(6), 682-692.
42. 추장민, 정희성, 강광규, 유난미, 김미숙 (2003) 동북아시아의 황사 피해 분석 및 피해저감을 위한 지역 협력방안 I, 한국환경정책·평가연구원.
  43. 최규훈, 김기현, 강창희, 이진홍 (2003), 황사와 비황사기간의 중금속 농도분포 특성: 2001년 황사기간에 대한 비교연구, 한국대기환경학회지 19(1), 45-56
  44. 최만식, 이선기, 최재천, 이민영 (1995) 소백산 대기 중 입자상 물질의 화학적 특성에 관한 연구(II)-금속원소의 계절적인 변화와 기원을 중심으로, 한국대기보전학회지, 11(2), 191-198.
  45. 최만식, 조성록, 이동수 (1989) 서해안 대기 분진의 화학 조성 및 기원에 대한 연구(I), 한국대기보전학회지, 5(2) 72-83.
  46. 최성우, 송형도 (2000) 대구지역 부유분진 중 미량금속성분의 발생원 특성 연구, 한국대기환경학회지, 16(5), 469-476.
  47. 최순호, 최용주, 김영성, 군집분석을 이용한 1997~2005년 7개 도시 황사일의 역학적 분석(2009), 한국대기환경학회 2009 춘계학술대회 논문집, 633-634
  48. 한진석, 신선아, 공부주, 박문수, 박순웅, 김수진(2004) 황사발생지역에서 토양 입자의 화학적 특성, 한국영향평가 13(6), 277-284.
  49. 한진석, 김영성, 문광주, 안준영, 김정은, 류성운, 김영준, 공부주, 이석조 (2003), 2001년 11월 오염시기와 2002년 봄 황사시기 제주도 고산에서의 미량 원소 농도 변화, 20(2), 143-151.
  50. 허용수, Herlian Eriska Purta, Dam Duy Hung, 박기홍 (2008), 크기에 따른 대기 중 중금속 입자 측정 연구, 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, 488-489.
  51. Akimoto, H. (2003) Global Air Quality and Pollution, Science 302, 1716-1719 (DOI: 10.1126/science.1092666).
  52. Akimoto, H., D.D. Davis, S.C. Liu, and PEM-West A Science Team (1994) Atmospheric chemistry of the East Asian Northwest Pacific region, in The Global Atmospheric-Biospheric Chemistry, edited by R.G. Prinn, Plenum Press, New York, 71-82.
  53. Allen, A. G., E. Nemitz, J. P. Shi, R. M. Harrison, and J. C. Greenwood(2001) Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols



- in the United Kingdom, *Atmospheric Environment* 35(27), 4581-4591.
54. Anardenne, J. A., G. R. Carmichael, H. Levyl, D. Streers and L. Hordijk (1999) Anthropogenic NO<sub>x</sub> emissions in Asia in the period 1990-2020, *Atmospheric Environment*, 33, 633-646.
55. Anderson, E.L. (1984) The use of risk assessment to evaluate health risk from exposure to toxic substances, unpublished material.
56. Ansari, A.S. and S.N. Pandis (1998) Response of inorganic PM to precursor concentrations, *Environmental Science & Technology*, 32, 2706-2714.
57. Arimoto, R. A., D. L. Duce, S. J. M. Prospero., R. Talbot, J. D. Cullen, U. N. Tomza, F. Lewis, and B. J. Ray (1996) Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A, *J. Geophys. Res.*, 101(D1), 2011-2023.
58. Arndt, R.L., G.R. Carmichael, and J.M. Roorda (1998) Seasonal source-receptor relationships in asia, *Atomspheric Enviroment*, 32(8), 1397-1406.
59. Asian dust center(2009), [http://www.kma.go.kr/dust\\_02\\_01.jsp](http://www.kma.go.kr/dust_02_01.jsp).
60. Carmichael G.R., M.S. Hong, H. Ueda. L.L. Chen, K. Murano, J.K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shin (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6047-6053.
61. Chow, J. C. (1995) Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, *JAWMA*, 45, 320-382.
62. Chun. Y. S., J.Y. Kim, J.C. Choi, K.O. Boo, S.N. Oh, and M.H. Lee(2001) Characteristic number size distribution of aerosol during Asian dust period in Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 2715-2721.
63. Chung, Y.S. and M.B. Yoon(1996) On the occurrence of Yellow Sand and *Atmospheric Environment*, 30(13), 2387-2397
64. Draxler, R. R. (1996) Boundary layer isentropic and kinematic trajectories during the Augsut 1993 North Atlantic Regional Experiment Intensive, *J. Geophys, Res.*, 101, 29, 255-268.
65. Fang, G.C., Y.S. Wu, S.H. Huang and J.Y. Rau (2005) Review of atmospheric

- metallic elements in Asia during 2000–2004, *Atmospheric Environment*, 39, 3003–3013.
66. Fang, G. C., C.N. Chang, Y.S. Wu, S.C. Lu, P. P.C. Fu, S.C. Chang, C. D.Cheng, and W.H. Yuen (2002) Concentration of atmospheric particulates during a dust storm period in central Taiwan, Taichung, *The Science of the Total Environment*, 287. 141–145.
67. Foell, W., C. Green, M. Amann, S. Bhattacharya, G. Carmichael, M. Chadwick, S. Cinderby, T. Haugland, J. P. hettelingh, L. Hordijk, J. Kuylenstierna, J. Shah, R. Shrestha, D. Streets, and D. Zhao (1995) Energy use, emissions, and air pollution reduction strategies in Asia, *Water, Air, and Soil Pollution*, 85, 2277–2282.
68. Gordan C. M., E. C. Jones, R. E. Larson(1977) The vertical distribution of particulate Na and Cl in a marine atmosphere. *J. geophys. Res.*, 82(6): 988–990.
69. Han, J.S., Y.M. Kim, J.Y. Ahn, B.J. Kong, J.S. Choi, S.U. Lee, S.J. Lee (2006) Spatial Distribution and Variation of Long-range Transboundary Air Pollutants Flux during 1997~2004, *J. KOSAE*, 22(1), 99–106.
70. Hatakeyama, S., K. Mukai, F. Sakamaki, H. Murano, H. Bandow, and Y. Komazaki (2001) Transport of atmospheric pollutants from East Asia. *Water, Air and Soil Pollution*, 130, 373–378.
71. Ho, K.F., S.C. Lee, C.K. Chan, J.C. Yu, J.C. Chow, X.H. Yao (2003) Characterization of chemical species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Hong-Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31–39.
72. Hoell, J.M., D.D. Davis, S.C. Liu, R. Newell, M. Shipham, H. Akimoto, R.J. McNeal, R.J. Bendura, and J.W. Drewry (1996) Pacific Exploratory Mission- West A (PEM-West A): September–October 1991, *J. Geophysical Research*, 101(D1), 1641–1653.
73. Hopke, P.K. (1985) Recertor Modeling in Environmental Chemistry, John Willy & Sons, New York.

74. Huang, X., I. Olmez, N. K. Aras and G. E. Gordon (1994) Emissions of trace elements from motor vehicles: Potential marker elements and source composition profile, *Atmospheric Environment*, 28(8), 1385–1391.
75. Huebert. B., T. Bates, P. Russell, J. Seinfeld, M. Wang, M. Uematsu, and Y. J. Kim(2003) An overview of ACE-Asia; Strategies for quantifying the relationships between Asian aerosols and their climatic impacts, *Journal of Geophysical Research*, 108, 18361–18370.
76. Husar, R.B., D.M. Tratt, B.A. Schichtel, S.R. Falke, F. Li, D. Jaffe, S. Gassó, T. Gill, N.S. Laulainen, F. Lu, M.C. Reheis, Y. Chun, D. Westphal, B.N. Holben, C. Gueymard, I. McKendry, N. Kuring, G.C. Feldman, C. McClain, R.J. Frouin, J. Merrill, D. DuBois, F. Vignola, T. Murayama, S. Nickovic, W.E. Wilson, K. Sassen, N. Sugimoto, W.C. Malm. (2001) Asian dust event of April 1998, *Journal of Geophysical Research*, 106(D16), 18317–18331.
77. IPCC, 2007, Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996pp.
78. Jie, Xuan and Irina N. Sokolik (2002) Characterization of sources and emission rates of mineral dust in Northern China, *Atmospheric Environment*, 36(131), 4863–4876.
79. Kadowaki S. (1977) Size distribution and chemical composition of atmospheric particulate nitrate in the Nagoya area, *Atmospheric Environment*, 11, 671–675.
80. Kang, C. H., W. H. Kim, H. J. Ko, S. B. Hong (2009) Asian Dust effects on Total Suspended Particulate (TSP) compositions at Gosan in Jeju Island, Korea, *Atmospheric Research*, 94, 345–355.
81. Kaya, G. and Tuncel, G., (1997) Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey, *Atmospheric Environment*, 31, 3985–3998.

82. Kim, H.S., J.B. Huh, P.K. Hopke, T.M. Holsen, and S.M. Yi (2007) Characteristics of the major chemical constituents of PM<sub>2.5</sub> and smog events in Seoul, Korea in 2003 and 2004, *Atmospheric Environment*, 41(31), 6762–6770.
83. Kim, Y.J., K.W. Kim, B.K. Lee, and J.S. Han (2006) Fine particulate matter characteristics and its impact on visibility impairment at two urban sites in Korea : Seoul and Incheon. *Atmospheric Environment*, 40, S593–S605.
84. Koch, D (2001) Transport and direct radiative forcing of carbonaceous and sulfate aerosols in the GISSGCM. *Journal of Geophysical Research*, 106(D107), 20311–20332.
85. Lee, J.H., Y.P. Kim, K.C. Moon, H.K. Kim, and C.B. Lee (2001) Fine particle measurements at two background sites in Korea between 1996 and 1997, *Atmospheric Environment*, 35(4), 635–643.
86. Lighty, J.S. Veranth, J.M. and Sarofim, A.F. (2000) Combustion aerosol: Factors governing their size and composition and implications to human health, *J. Air waste Manag. Assoc.*, 50(9), 1565–1618.
87. Liu, X. (2002) National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Beijing, China, personal communication.
88. Lin. T. H., (2001) Long-Range transport of yellow sand to Taiwan in spring 2000: Observed evidence and simulation, *Atmospheric Environment*, 35, 5879–5882.
89. McMurry, P.H., M.F. Shepherd, and J.S. Vickery (2004) Particulate Matter Science for Policy Makers, Cambridge University Press, pp. 235–281.
90. Minoura, H., K. Takahashi, J.C. Chow, and J.G. Watson (2006) Multi-year trend in fine and coarse particle mass, carbon, and ions in downtown Tokyo, Japan, *Atmospheric Environment*, 3.
91. Nakajima, T., S. Yoon, V. Ramanathan, G. Shi, T. Takemura, A. Higurashi, T. Takamura, K. Aoki, B. Sohn, S. Kim, H. Tsuruta, N. Sugimoto, A. Shimizu, H. Tanimoto, Y. Sawa, N. Lin, C. Lee, D. Goto, and N. Schutgens (2007), Overview of the Atmospheric Brown Cloud East Asian Regional Experiment 2005 and a

- study of the aerosol direct radiative forcing in east Asia, *J. Geophys. Res.*, 112, D24S91, 23.
92. Ohara, T. H. Akimoto, J. Kurokawa, N. Horii, K. Yamaji, X. Yan, and T. Hayasaka (2007) An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980–2020, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4419–4444.
93. Oravisjarvi, K., K. L. Timonen, T. Wiikinkoski, A. R. Ruuskanen, K. Heinanen and J. Ruuskanen, (2003) Source contributions to PM<sub>2.5</sub> particles in the urban air of a town situated close to a steel works, *Atmospheric Environment*, 37(8), 1013–1022.
94. Park, J. Y. and Lim, H. J. (2006) Characteristics of water soluble ions in fine particles during the winter and spring in Deagu, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 22(5), 627–641.
95. 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.
96. Park M.H., Y.P. Kim., C.H. Kang (2003) Aerosol composition change between 1992 and 2002 at Gosan, Korea, *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109, D19S13, DOI:10.1029/2003JD004110.
97. Park, S.S. and Y.J. Kim (2004) PM<sub>2.5</sub> particles and sizesegregated ionic species measured during fall season in three urban sites in Korea, *Atmospheric Environment*, 38(10), 1459–1471.
98. Pio C. A., M. A. Cerqueira, L. M. Castro, and M. L. Salgueiro (1999) Sulfur and nitrogen compounds variable marine/continental air masses at the southwest european coast, *Atmospheric Environment*, 30(18), 3115–3127.
99. 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, *Atmospheric Environment*, 35, 4995–5005.
100. Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) Atmospheric Chemistry and Physics:

- From air pollution to climate change, ohn Wiley & Sons Inc., 1326pp.
101. Shu, H. H., G. A. Allen, B. Aurjan-B, P. Koutrakis, and R. Burton(1994) Field method comparison for the characterization of acid aerosols and gases, *Atmospheric Environment*, 28(18), 2981-2989.
  102. Sirois. A. and W. Fricke (1992) Regionally representative daily air concentration of acid-related substances in canada, *Atmospheric Environment*, 26A(4), 593-607.
  103. Streets. D(2003) An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000, *Journal of Geophysical Research*, 108.
  104. Streets, D.G., N.Y. Tsai, H. Akimoto, and K. Oke (2000) Sulfur dioxide emissions in Asia in Period 1985-1997, *Atmospheric Environment*, 34, 4413-4424.
  105. Takamura T, N. Sugimoto, A. Shimizu, A. Uchiyama, A. Yamazaki, K. Aoki, T. Nakajima, B.J. Sohn, H. Takenaka (2007), Aerosol radiative characteristics at Gosan, Korea, during the Atmospheric Brown Cloud East Asian Regional Experiment 2005, *J. Geophysical Research*, 112(D22S36), doi: 10.1029/2007JD008506. 1-12.
  106. Taylor S. R., S. M. Mc Lennan (1985) The Continental Crust: Its and Evolution, p.46, Blackwell Sci., Cambridge, Mass. 101.
  107. Wakamatsu, S., A. Utsunomiya, J.S. Han, A. Mori, I. Uno, and K. Uehara (1996) Seasonal variation in atmospheric aerosols concentration covering northern Kyushu, Japan and Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 30(13), 2343-2354.
  108. Wang, Y., G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen, and Z. An(2006) The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM<sub>2.5</sub> and TSP aerosol in Shanghai, *Atmospheric Environment*, 40(16), 2935-2952.
  109. Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen, and A. Zheng (2005a) The ion chemistry and the source of PM<sub>2.5</sub> aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment*, 39(21), 3771-3784.

110. Wang, Y., Zhuang, G., Sun, Y. and An, Z. (2005b) Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season-evidence of the mixing between mineral and pollution aerosols, *Atmospheric Environment*, 39(37), 7020-7029.
111. Watson, J. G., N. F. Robinson, E. M. Fujita, J. C. Chow, T. G. Pace, C. Lewis, and T. Coulter (1998) CMB8 Applications and Validation Protocol for PM<sub>2.5</sub> and VOCS, Document No, 1808, 2D1, Desert Research Institute, Reno, NV.
112. WHO. (1987) Air quality guideline for Europe, WHO Regional Pub., European Series No. 23.
113. Xiao, Y.Z.,(1998) A core project of the international geosphere-biosphere programme. 6-10.
114. 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.
115. Zhang, M., I. Uno, Y. Yoshida, Y. Xu, Z. Wang, H. Akimoto, T. Bates, T. Quinn, A. Bandy, and B. Blomquist (2004) Transport and transformation of sulfur compounds over East Asia during the TRACE-P and ACE-Asia campaigns, *Atmospheric Environment*, 38, 6947-6959.
116. Zhang. D.(1995) Paleoclimate and environmental records available from Chinese historical documents. In: Mikami, T., Matsumoto, E., Ohata. S., Sweda. T.(Eds). Paleoclimate and Environmental Variability in Austral-Asian Transect during the Past 2000 years. Nagoya University. Japan. 20-26.