



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 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](#) 

碩士學位論文

제주도 고산지역 대기 에어로졸 성분의
입경별 분포 특성: 2010-2011 봄철 측정

濟州大學校 大學院

化 學 科

金 眩 我

2013年 2月

제주도 고산지역 대기 에어로졸 성분의 입경별 분포 특성: 2010-2011 봄철 측정

指導教授 姜 昌 禧

金 炫 我

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2013年 2月

金炫我的 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ (印)

委 員 _____ (印)

委 員 _____ (印)

濟州大學校 大學院

2013年 2月

Distribution Characteristics of Size-fractionated Atmospheric Aerosol Components at Gosan of Jeju Island in 2010–2011 Spring Seasons

Hyeon-A Kim

(Supervised by professor Chang-Hee Kang)

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

2013. 2.

This thesis has been examined and approved.

.....
.....
.....

.....
Date

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	v
ABSTRACT	vii
I. 서 론	1
II. 연구방법	3
1. 측정소 설비 및 기기	
1.1 측정소 설비	3
1.2 측정기기	3
2. 대기 에어로졸의 시료 채취	
2.1 대기 에어로졸 채취	5
2.2 에어로졸 수농도 측정	5
3. 에어로졸 시료 분석	
3.1 이온성분 분석	6
3.2 원소성분 분석	8
III. 결과 및 고찰	11
1. 대기 에어로졸의 입경별 농도 비교	
1.1 분석 데이터의 이온 수치 비교	11
1.2 이온 성분의 입경별 농도 비교	13
1.3 원소 성분의 입경별 농도 비교	20
2. 에어로졸 성분의 입경분포 특성	
2.1 이온 성분의 입경분포 특성	27
2.2 원소 성분의 입경분포 특성	30
2.3 산성화 및 중화 특성	34
3. 황사 에어로졸 성분의 입경분포 특성	
3.1 황사입자의 입경별 농도 비교	38
3.2 황사입자의 입경별 분포 특성	46

4. 황사와 비황사 입자 특성 비교	
4.1 황사와 비황사 입자의 조성 비교	52
4.2 해양 및 토양 농축인자 비교	55
4.3 황사와 비황사성분의 입경분포 비교	60
4.4 황사와 비황사 수농도 비교	64
IV. 결 론	67
V. 참고문헌	69

List of Tables

Table 1. Time table for sampling the size-fractionated atmospheric aerosols.	5
Table 2. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for Ion chromatography analysis (n=7).	7
Table 3. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-OES analysis.	9
Table 4. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-MS analysis.	10
Table 5. Ionic concentrations of atmospheric aerosols for each sampling periods.	17
Table 6. Ionic concentrations of size-fractionated aerosols during Non-Asian Dust periods.	18
Table 7. Elemental concentrations of atmospheric aerosols for each sampling periods.	22
Table 8. Elemental concentrations of size-fractionated aerosols during the Non-Asian Dust periods.	24
Table 9. Concentrations and their ratios of ionic components in ultrafine, fine and coarse particles.	28
Table 10. Concentrations and their ratios of elemental components in ultrafine, fine and coarse particles.	31
Table 11. Comparison between the sums of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in particles.	35
Table 12. Neutralization factors by NH_3 and CaCO_3 in particles.	37
Table 13. Ionic and elemental concentrations of atmospheric aerosols during Asian Dust periods.	41
Table 14. Concentrations and their ratios of ionic and elemental components in ultrafine, fine and coarse particles during March 20, 2010.	48
Table 15. Concentrations and their ratios of ionic and elemental components in	

ultrafine, fine and coarse particles during May 1, 2011.	49
Table 16. Concentrations and their ratios of ionic and elemental components during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.	53
Table 17. Seawater enrichment factors of size-fractionated ionic components during Asian Dust periods.	57
Table 18. Seawater enrichment factors of size-fractionated ionic components during Non-Asian Dust periods.	57
Table 19. Crustal enrichment factors of size-fractionated elemental components during Asian Dust periods.	58
Table 20. Crustal enrichment factors of size-fractionated elemental components during Non-Asian Dust periods.	59

List of Figures

Figure 1. Correlation of $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of particles.	12
Figure 2. Comparison of ionic concentrations during the Non-Asian Dust periods.	17
Figure 3. Size distribution of ionic concentrations of atmospheric aerosols.	19
Figure 4. Comparison of elemental concentrations during the Non-Asian Dust periods.	23
Figure 5. Size distribution of elemental concentrations of atmospheric aerosols.	25
Figure 6. Comparison of ionic concentrations in ultrafine, fine and coarse particles.	29
Figure 7. Composition ratios of ionic components in ultrafine, fine and coarse particles.	29
Figure 8. Comparison of elemental concentrations in ultrafine, fine and coarse particles.	32
Figure 9. Composition ratios of elemental components in ultrafine, fine and coarse particles.	33
Figure 10. Correlations between the sums of equivalent concentrations of neutralizing substances and acidic anions in particles.	36
Figure 11. 5-Day backward trajectories for the first Asian Dust on March 20, 2010 in Jeju	39
Figure 12. 5-Day backward trajectories for the second Asian Dust on May 1, 2011 in Jeju	39
Figure 13. Composition ratios of ionic and elemental components for Asian Dust periods	42
Figure 14. Size distribution of ionic concentrations of Asian Dust periods.	43
Figure 15. Size distribution of elemental concentrations of Asian Dust periods.	44

Figure 16. Composition ratios of ionic and elemental components in ultrafine, fine and coarse particles during Asian Dust event on March 20, 2010.	50
Figure 17. Composition ratios of ionic and elemental components in ultrafine, fine and coarse particles during Asian Dust event on May 1, 2011.	51
Figure 18. Composition ratios of ionic components during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.	54
Figure 19. Composition ratios of elemental components during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.	54
Figure 20. Size distributions of ionic concentrations during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.	61
Figure 21. Size distributions of elemental concentrations during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.	62
Figure 22. Size-fractionated number concentrations during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.	66
Figure 23. Deviation of size-fractionated number concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust periods.	66

ABSTRACT

In this study, the size-fractionated aerosols were collected using a 8-stage cascade impactor at Gosan Site of Jeju Island in spring seasons of 2010-2011, and their chemical compositions were analyzed in order to understand the pollution characteristics, especially for the acidification and neutralization properties. The mean concentrations of ionic components during Non-Asian Dust events were in the order of $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+$ and those of elemental components were in the order of $\text{S} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Al} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ti} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Mo} > \text{V} > \text{Cd} > \text{Co}$. The size distributions of NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} and S which are mainly originated from anthropogenic pollution sources were mostly in the ultrafine particle mode (0.4~1.1 μm) and showed a bi-modal pattern. On the other hand, the size distributions of NO_3^- , nss-Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- , Al, Na, Ca and Fe which are, except NO_3^- , mostly influenced by soil and marine sources were mainly in the coarse particle mode (>3.3 μm) and showed a mono-modal pattern. Consequently, the anthropogenic components (NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , S, Zn, Pb) were distributed as in the order of ultrafine > fine > coarse particles, but the natural components (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , nss-Ca^{2+} , Al, Na, Ca, Fe, Mg) and NO_3^- were as in the order of coarse > fine > ultrafine particles. H_2SO_4 and HNO_3 were the main contributing compounds on the acidification of atmospheric aerosol in Jeju area, whereas NH_3 and CaCO_3 contributed to their neutralization. The neutralization by NH_3 in ultrafine, fine, and coarse particles was 78, 44 and 28%, and that by CaCO_3 was 7, 36, 62%, respectively. The measurement of number concentrations of atmospheric aerosols for Asian Dust and Non-Asian Dust periods has resulted that the overall increases of number concentrations over 0.30 μm are identified during Asian Dust events, especially 15.9 times higher at the range of 30.0~32.0 μm compared to those for Non-Asian Dust periods.

I. 서 론

대기 에어로졸은 입자크기에 따라 물리, 화학적 특성이 다르고 인체 위해성도 다르게 나타난다. 그리고 발생기원과 대기환경에 따라 화학 조성이 매우 다양한 양상을 보인다. 대기 에어로졸은 입자크기에 따라 크게 조대입자(Coarse particle), 미세입자(Fine particle), 극미세입자(Ultrafine particle) 등으로 분류하여 관리되고 있다(김행범, 2011). 조대입자는 토양 및 해염, 기계적 분쇄과정에서 주로 생성되며, 자연적 발생원에서 주로 방출된다. 반면에 미세입자는 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질의 제조과정 등과 같은 인위적 발생원에 의해 생성된 물질들과 기체상 물질이 입자상으로 전환된 이차 오염물질들이 높은 조성을 보인다(신훈중, 1996).

일반적으로 조대입자는 대기 중에서의 체류시간이 짧고 호흡 시 구강이나 코에서 대부분 걸러진다. 그러나 미세입자는 호흡기관을 통해 기관지나 폐·허파까지 침투하는 경향을 보인다. 또한 미세입자는 공기 중에 장기간 체류하기 때문에 발생원으로부터 수백~수천 km까지 장거리 이동(long-range transport)이 가능하여 국지적인 오염이 주변지역으로 넓게 광역화되는 경향을 보인다(신훈중 등, 1996; 송정화, 2005). 특히 직경 범위가 0.1~1.0 μm 인 극미세입자는 호흡성 분진으로 인체에 흡입될 때, 증기 상태의 탄소, 황산, 중금속을 흡착·전달하는 매체역할하며, 폐 속으로 침투되어 인체에 악영향을 가중시킨다고 알려져 있다(나덕재, 2000).

최근 아시아지역에서는 황사를 포함한 자연 발생 입자상 물질과 인위적인 오염물질의 발생량 증가로 대기질이 악화되고 있다. 특히 동북아시아 지역은 많은 인구와 높은 에너지 소비 증가로 인해 인위적 오염물질 발생이 증가하고 있다. 이러한 이유로 아시아지역에서는 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하기 위하여 IGAC(International Global Atmospheric Chemistry Program)의 APARE (East Asia/North Pacific Regional Experiment), PEM-WEST (Pacific Exploratory Mission-West), PEACAMPOT (Perturbation by East Asia Continental Air Mass to Pacific Oceanic Troposphere) 등의 국제공동연구가 수행되었다(Carmichael *et al.*, 1997).

대기 에어로졸은 입자크기에 따라 대기 확산 및 이동, 침강속도, 광 투과성, 기상

과 물질 전달 속도, 방지시설 효율 등이 서로 다르다. 따라서 대기 에어로졸의 입경별 분포 특성과 조성변화를 파악하는 것은 의미가 있다. 화학성분은 입자가 장거리 이동될 경우 매우 유사한 입경분포를 나타낸다(Hillamo *et al.*, 1993). 그리고 입자의 입경분포와 그 조성은 대기오염물질의 국가들 간 장거리 이동과 그 영향을 파악하는데 중요한 인자이다(김용표, 1999).

입자상 물질 내 다양한 원소 성분들의 입경분포는 입자상 물질의 외부로부터의 이동 여부를 밝히는데 중요한 자료로 이용되고 있다. 이처럼 대기 에어로졸은 입경별로 화학조성과, 발생 메커니즘이 확연한 차이를 보이고 있기 때문에 이를 입경별로 구분하여 조성을 비교하는 것은 의미가 있다(Hidy, 1972; 오미석 등, 2009). 그리고 이를 목적으로 대기 에어로졸을 입경별로 채취하기 위하여 Cascade Impactor, MOUDI (Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor) 등이 많이 이용되고 있다. 또한 SMPS (scanning mobility particle sizer), APS (aerodynamic particle sizer Spectrometer), API (aerodynamic particle imager), OPC (Optical Particle Sizer) 등도 입경별 입자 수농도 측정을 위해 종종 이용되고 있다(유민경, 2005).

본 연구에서는 대기 에어로졸을 입자크기별로 분리, 채취하여 입경별로 화학조성과 그 특성을 비교하고자 하였다. 이를 위해 국내 배경지역인 제주도 고산지역에서 Cascade Impactor로 에어로졸 시료를 채취하였고, APS를 이용하여 입경별 수농도를 측정하였다. 그리고 에어로졸의 화학조성 분석을 통하여 대기 입자상 물질의 입경별 조성 및 오염 특성 조사하였다. 또한 분석 결과로부터 황사와 비황사 에어로졸의 입경별 조성을 상호 비교하였다.

II. 연구방법

1. 측정소 설비 및 측정기기

1.1 측정소 설비

입경별 에어로졸 시료는 고산측정소(제주특별자치도 제주시 한경면 고산리 소재 수월봉, 33°28'N, 127°17'E)에서 채취하였다. 고산측정소는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치하고 있으며, 주변에 이동오염원, 점오염원, 면오염원이 적어서 국지 오염원의 영향을 비교적 적게 받는 국내 배경지역이다. 측정소는 제주고층레이더기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어진 해안가 언덕 위에 위치하고 있으며 해수면 고도 72 m 정도이다.

1.2 측정기기

1.2.1 Cascade Impactor

입경별 에어로졸 시료는 8-stage non-viable type의 Cascade Impactor (Thermo Andersen, Model 20-800, USA)를 사용하여 채취하였다. 시료 채취에 사용한 다단 임팩터는 입자의 곡선 운동을 이용하여 에어로졸을 분리하는 방식이다. 노즐을 통과한 에어로졸 입자가 공기와 함께 평평한 임팩터로 향하고, 유선이 90°로 급격히 변하는 과정에서 관성이 큰 입자는 기류를 따라가지 못하고 임팩터 기판에 충돌하게 된다. 이 때 충돌된 모든 입자가 기판에 부착되고, 충돌하지 않은 입자들은 기류를 따라 다음 단(plate)으로 빠져나가는 방식으로 입자들을 분리하는 방식이다(Lodge *et al.*, 1986; 지준호, 2001). 샘플러는 대기 에어로졸을 입경별로 8단계(>9.0, 5.8, 4.7, 3.3, 2.1, 1.1, 0.65, 0.43 < μm)로 구분하여 채취할 수 있는 시스템이며, 시료채취 시 유량은 28.3 L/min로 조절하였다.

1.2.2 Aerodynamic Particle Sizer Spectrometer

입경별 에어로졸 수농도는 공기역학입자계수기(APS, Aerodynamic Particle Sizer Spectrometer)를 사용하여 5분 간격으로 실시간 측정하였다. APS (Grimm Aerosol Technik GmbH & Co., Model #179/#365 Spectrometer, Germany)는 입경범위 0.25

~32 μ m, 30-channel, 수농도 범위 0.1~1,500 μ g/m³측정이 가능한 광산란 분광기 방식의 수농도 측정기이다.

1.2.3 Ion Chromatograph

대기 에어로졸의 주요 이온 성분 분석에는 Ion Chromatograph (Metrohm, Modula IC, Switzerland)를 사용하였다. 양이온(NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) 분석에는 Metrohm Metrosep C2-150, C4-150 분리관, 음이온(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻) 분석에는 Metrohm Metrosep A-SUPP-4, A-SUPP-5 분리관을 사용하였고, 검출기는 전기전도도 검출기(Metrohm, Model 819 IC detector)를 사용하였다.

1.2.4 Inductively Coupled Plasma Spectrophotometer

대기 에어로졸의 원소성분(Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd)은 ICP-OES (PerkinElmer, OPTIMA 7300DV, USA)를 사용하여 분석하였다. ICP-OES는 simultaneous mode 가능형, rdial/axial plasma 선택형이며, 40.0 MHz RF frequency를 조사할 수 있도록 구성되어 있다.

1.2.5 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer

에어로졸의 미량의 원소성분(Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd) 분석에는 ICP-OES와 함께 ICP-MS를 병행하여 사용하였다. 이 때 ICP-MS는 PerkinElmer사의 모델 ELAN DRC-e를 사용하였다.

1.2.6 Microwave Digestion System

입경별 에어로졸의 원소성분들은 시료 필터를 혼합산용액에 침적시켜 마이크로파 분해장치로 용출하였으며, 마이크로파 분해장치는 MILESTONE사의 모델 START D를 사용하였다.

1.2.7 pH Meter

수용성 이온 용출용액의 pH는 pH meter (ORION, Model 720A, USA)와 Combination pH ross electrode (ORION, Model 81-02, USA)를 사용하여 측정하였다.

2. 대기 에어로졸 시료 채취

2.1 대기 에어로졸 시료 채취

입경별 에어로졸 시료 채취를 위한 Cascade Impactor는 고산측정소의 트레일러 옥상에 설치하였다. 입경별 에어로졸 시료는 8-Stage Cascade Impactor (Thermo Andersen, Model 20-800, USA)와 Membrane filter (MCE, Gamma Sterile, SF 15174, 80 mm)를 사용하여 채취하였다. Cascade Impactor는 입자크기에 따라 inlet (9.0 μm 이상), 1단(5.8~9.0 μm), 2단(4.7~5.8 μm), 3단(3.3~4.7 μm), 4단(2.1~3.3 μm), 5단(1.1~2.1 μm), 6단(0.7~1.1 μm), 7단(0.4~0.7 μm)의 총 8단계로 분리, 채취할 수 있도록 구성되어 있다. 시료채취 시 유량은 초기 유속이 28.3 L/min이 되도록 설정하였다. 연구기간 동안 대기 에어로졸 시료는 2010년에 4회, 2011년에 3회로 총 7차례에 걸쳐 채취하였다(Table 1 참조). 에어로졸 시료필터는 채취 전과 후에 항온·항습 데시케이터에서 건조(대략 48 시간)시켜 항량 후 미량저울로 칭량하여 질량농도를 측정하였다. 그리고 무게를 단 필터는 분석 전까지 밀봉하여 -20°C 냉동고에 보관하였다.

Table 1. Time table for sampling the size-fractionated atmospheric aerosols.

Sampling Order	Sampling time			
1st (Non-Asian Dust)	2010	3/13 9:00~3/15 15:20		(54 hr 20 min)
2nd (Asian Dust)	2010	3/20 9:00~3/21 13:00		(28 hr)
3rd (Non-Asian Dust)	2010	5/1 9:00~5/4 9:00		(72 hr)
4th (Non-Asian Dust)	2010	5/8 9:00~5/9 9:00		(24 hr)
5th (Non-Asian Dust)	2011	3/19 19:15~3/21 9:00		(34 hr 45 min)
6th (Asian Dust)	2011	5/1 11:30~5/3 9:30		(46 hr)
7th (Non-Asian Dust)	2011	5/7 10:10~5/9 10:30		(48 hr 20 min)

2.2 에어로졸 수농도 측정

대기 에어로졸 수농도는 2010년 1월 19일부터 2011년 12월 31일까지 고산측정소에서 측정하였다. 수농도 측정에는 공기역학입자계수기(Aerodynamic Particle Sizer, APS)를 사용하여 총 30개 channel로 분리, 측정하였다. APS 장비는 야외에서 측정

이 가능하도록 연속측정 수분제어시스템(Environ Check In stainless steel outdoor housing, Grimm, Model #365)을 부착하였고, 0.25~32.0 μm 크기의 입자를 30개 구간으로 분리하여 단계별 수농도를 측정하였다. 이렇게 측정한 데이터는 수농도는 입경(D_p)에 대한 수농도($dN/d\log D_p$) 값으로 나타내었다.

3. 에어로졸 시료 분석

3.1 이온성분 분석

입경별 에어로졸 시료는 분석 전까지 페트리디쉬 (SPL life Science, PS, 90×15 mm)에 넣고 테프론 테이프로 밀봉한 후 지퍼백에 넣어 -20°C 냉동고에 보관하였다. 시료분석은 필터를 반으로 이등분 하여 반쪽은 초순수에 침적시켜 이온성분 분석에 이용하였고, 나머지 반쪽은 산 처리 후 원소성분 분석에 이용하였다. 이등분한 필터를 잘게 자른 후 에탄올 0.2 mL, 초순수 30 mL를 가하여 초음파 세척기에서 30분, Shaker에서 1시간 진탕하여 수용성 성분들을 용출시켰다. 용출액은 주사기 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm pore size)로 불용성 성분을 거른 후 여액을 수용성 성분 분석에 이용하였다.

에어로졸의 주요 이온성분들은 Ion chromatography (IC)법으로 분석하였다. NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 양이온 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준물질과 초순수를 사용하여 조제하였다. 그리고 표준검정곡선은 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 표준용액을 사용하여 작성하였다. 분석은 Metrohm Modula IC (907 IC pump, 732 IC detector)와 Metrohm Metrosep C2-150 분리관, 1.0 mL/min 유속, 100 μL 시료주입량, 2.0 mM nitric acid eluent 조건, 또는 Metrohm Metrosep C4-150 column, 1.0 mL/min flow rate, 50 μL injection volume, 4.0 mM HNO_3 eluent의 조건으로 분석하였다.

또한 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 음이온의 표준검정곡선은 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 표준용액을 사용하여 작성하였고, 표준용액은 1차 표준물질($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 99.999\%$, $\text{KNO}_3 = 99.99\%$, $\text{NaCl} = 99.99\%$)과 초순수를 사용하여 조제하였다. 분석은 Metrohm Modula IC와 Metrohm Metrosep A-SUPP-4 1.0 mL/min flow rate, 25 μL injection volume, 1.8 mM NaHCO_3 /1.7 mM Na_2CO_3 eluent, 0.2% mM H_2SO_4 suppressor solution 또는 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 column, 0.7 mL/min

flow rate, 50 μL injection volume, 1.0 mM NaHCO_3 /3.2 mM Na_2CO_3 eluent, 100 mM H_2SO_4 suppressor solution의 조건으로 분석하였다. 이 때 이온 성분 분석을 위한 IC의 기기검출한계(IDL)는 IC 분석용 표준용액(최소농도)을 사용하여 7회 반복 분석 후 측정하였고 정밀도는 측정한 각 값들이 재현성을 측정하여 변동계수(CV)로 비교하였다. 이러한 IC 분석의 기기검출한계(98% 신뢰수준)와 변동계수는 Table 2와 같다.

$$\text{표준편차(standard deviation) } S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

$$\text{변동계수(coefficient of variation) } CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$IDL = 3.14 \times S \text{ (98\% confidence level, } n = 7)$$

Table 2. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for Ion chromatography analysis (n=7).

Species	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}
IDL($\mu\text{g/L}$)	3.9~11.9	2.2~9.1	5.3~14.1	4.6~15.1
CV(%)	1.8~6.1	2.4~3.1	4.2~5.1	4.3~6.5
Species	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
IDL($\mu\text{g/L}$)	2.4~14.8	8.1~25.3	9.0~11.3	2.2~8.0
CV(%)	3.6~4.4	2.2~7.2	2.7~3.2	0.9~2.0

3.2 원소성분 분석

원소성분은 미국 EPA의 'Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air (Method IO-3)' 방법으로 마이크로파 분해 장치를 사용하여 혼합산 용액으로 용출하였다. 필터를 테프론(PFA) 용기에 넣고, 5.55% HNO₃/16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가한 후 마이크로파를 조사(1000 W)하였다. 이 때 온도는 10분 동안 180℃로 상승시키고, 이 온도에서 5분간 유지시킨 후 서서히 상온으로 냉각하였다. 마이크로파 분해를 거친 용액에 3% HNO₃/8% HCl 혼합산 5 mL를 넣고 주사기 필터(0.45 μm)로 불용성 입자를 거른 후 초순수를 사용하여 용량플라스크에서 25 mL가 되도록 희석하였다.

전처리를 거친 시료용액의 원소들은 ICP-OES와 ICP-MS를 사용하여 S, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Zn, Pb, Mn, Ti, Ba, Cu, Sr, V, Ni, Cr, Mo, Cd, Co 등 20종의 원소성분을 분석하였다. ICP-OES의 표준용액은 AccuStandard사의 ICP-OES용 1000 μg/mL 용액을 초순수와 혼합산 용액으로 10배 묽혀 100 μg/mL 저장용액을 만든 후, 이 저장용액을 적절한 농도로 희석하여 조제하였다. 이 때 희석용매는 매트릭스(matrix) 효과를 최소화시키기 위하여 시료의 전처리 과정과 동일한 비율로 HNO₃과 HCl을 혼합한 산용액(3% HNO₃/ 8% HCl)을 사용하였다.

검정곡선 작성 시 사용한 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.01 ~5.0 mg/L, 저농도 성분들은 0.001~0.5 mg/L 범위로 조제하였다. 또한 ICP-MS의 표준용액은 PerkinElmer사 Multi-Element Solution 3 (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn) 과 Multi-Element Solution 5 (B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr) 10 μg/mL 용액을 혼합하여 적절한 농도로 희석하여 조제하였다. 검정곡선 작성 시 사용한 표준용액은 1~500 μg/L 범위로 조제하였다. 이 때 20종의 원소성분을 분석하기 위한 ICP-OES와 ICP-MS의 조건 및 검출한계는 Table 3, Table 4와 같다.

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

Instrument: PerkinElmer, Model OPTIMA 7300DV					
Plasma conditions					
RF power: 1.4 Kw					
RF Frequency: 40 MHz					
Gas Flow rate					
Carrier gas = Ar 0.65 L/min					
Auxiliary gas= 0.2 L/min					
Coolant gas= 15.0 L/min					
sampling conditions					
Pump Rate: 1.5 mL/min					
Nebulizer: Ultrasonic Nebulizer (CETAC Tech., U-5000AT)					
Element	Wavelength (nm)	Detection Limit (µg/L)	Element	Wavelength (nm)	Detection Limit (µg/L)
Al	396.152	~2.2	Fe	259.940	~2.4
Ca	396.847	~3.3	Na	589.592	~36.9
K	769.896	~2.4	Mg	279.553	~10.2
Ti	334.904	~0.6	Mn	259.373	~0.9
Ba	445.403	~0.6	Sr	216.596	~0.9
Zn	206.200	~1.8	V	311.071	~2.3
Cr	284.325	~0.6	Pb	220.353	~0.9
Cu	224.700	~0.3	Ni	231.604	~0.6
Co	238.346	~0.6	Mo	202.032	~0.3
Cd	226.502	~0.3	S	180.731	~30.0

Table 4. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-MS analysis.

Instrument: PerkinElmer, Model ELAN DRC-e000					
Plasma conditions					
RF power: 1.5 Kw					
RF Frequency: 40 MHz					
Gas Flow rate					
Carrier gas = Ar 0.9 ~ 1.05 L/min					
Auxiliary gas= Ar 1.2 L/min					
Coolant gas= Ar 15.0 L/min					
DRC parameters					
NH ₃ reaction gas flow = 0.1~0.6 L/min					
Sampling conditions					
Sampling depth = 7 mm from work coil					
Sampling cone = Nickel, 1.1 mm orifice diameter					
Skimmer cone = Nickel, 0.9 mm orifice diameter					
Nebulizer = cross-flow type					
Sampling uptake rate = 0.4 mL/min					
Element	Mass (amu)	Detection Limit (µg/L)	Element	Mass (amu)	Detection Limit (µg/L)
Ti	50	~0.015	Pb	208	~0.003
Mn	55	~0.003	Cu	63	~0.006
Ba	138	~0.003	Ni	60	~0.009
Sr	88	~0.003	Co	59	~0.006
V	51	~0.006	Mo	98	~0.003
Cr	52	~0.003	Cd	110	~0.006
Zn	66	~0.009			

II. 결과 및 고찰

1. 대기 에어로졸의 입경별 농도 비교

1.1 분석 데이터 이온수지 비교

대기 에어로졸의 이온성분 분석 데이터는 이온수지(Ion balance)를 비교함으로써 간접적으로 신뢰도를 평가할 수 있다. 수용성 양이온의 당량농도 합(T_{Cation})과 음이온의 당량농도 합(T_{Anion})간의 상관계수가 1에 가까울수록 이온분석의 신뢰도가 높다고 할 수 있다. T_{Cation} 과 T_{Anion} 은 다음의 식으로 구하였고, 식에서 C_i 는 이온 i 의 농도($\mu\text{eq/L}$), Z_i 는 이온 i 의 당량수, W_i 는 이온 i 의 질량이며, m 은 양이온의 수, n 은 양이온과 음이온의 수이다(김행범, 2011; 조은경, 2010; 심상규 등, 1994).

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

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

에어로졸의 이온성분 농도를 당량농도로 바꾸고, 위 식에 의해 구한 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합 간의 상관관계를 Figure 1에 나타내었다. 입경별 에어로졸의 이온성분 분석결과에서 두 양 간의 상관계수(r)는 0.807로 양호한 선형관계를 보였다. 그리고 pH 측정 결과로부터 결측된 HCO_3^- 농도를 환산하여 보정하였다(Arsene *et al.*, 2011). 이 때 H^+ 농도는 측정 pH 값으로부터 환산하였고, HCO_3^- 농도는 다음의 식에 의해 계산하였다. 식에서 K_{H} 는 CO_2 의 물에 대한 용해 평형상수($3.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot \text{atm}$), K_1 은 H_2CO_3 의 1차 산해리상수($4.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$)이며, $p\text{CO}_2$ 는 대기 중 CO_2 의 부분압력($3.5 \times 10^{-4} \text{ atm}$)이다(Anna *et al.*, 1996).

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{\text{H}} \cdot K_1 \cdot p\text{CO}_2}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-11.3}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH}-11.3}$$

이렇게 구한 H^+ 과 HCO_3^- 농도를 포함하여 양이온과 음이온 당량농도 합 간의 이

온수지를 비교한 결과, Figure 1과 같이 상관계수가 0.958로 H^+ 과 HCO_3^- 를 배제했을 때보다 더 높은 상관성을 나타내었다. 그리고 이러한 방법으로 IC 분석에서 미비된 H^+ 과 HCO_3^- 농도를 보정할 경우, 수용성 이온성분 농도 데이터가 더 큰 유효성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

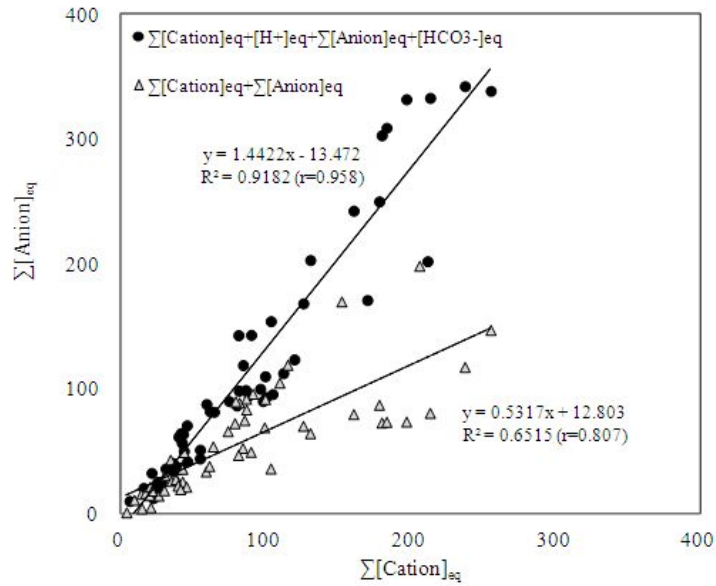


Figure 1. Correlations of $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of particles.

1.2 이온성분의 입경별 농도 비교

대기 에어로졸은 해양입자나 토양입자 등과 같이 대기 중으로 직접 방출된 1차 입자와 연료의 연소 등에 의해 발생한 가스상 물질이 물리·화학적 변화를 거쳐 전환된 2차 입자로 구성되어 있다. 특히 가스상 오염물질의 농도가 높은 도시지역에서는 2차 입자의 비율이 높고, 2 μm 이하의 미세입자들이 약 84%에 달하는 것으로 알려져 있다(Alpert *et al.*, 1981; Kadowaki, 1976). 그리고 에어로졸은 입자크기에 따라 다르지만 약 50% 정도가 수용성 성분으로 구성되어 있다. 수용성 이온성분은 분진의 산성도에 영향을 미치며, 액상 상태에서 일어나는 중요한 화학반응속도를 결정하거나 구름이나 안개의 응결핵으로 작용할 수 있기 때문에 기후변화에도 중요한 역할을 한다(Liang and Jacobson, 1999; Keene and Savoie, 1998).

일반적으로 대기 중 입자물질의 입경분포는 1~2 μm 를 경계로 하는 이산형 분포를 나타낸다. 그러나 고온 연소 시 배출된 기체상 물질이 냉각, 응축되어 입자상으로 전환된 입자는 0.08 μm 이하의 극미세입자(ultrafine particles)를 형성하여 3극 분포를 이루기도 한다(Chow, 1995). 3극 분포는 직경이 0.08 μm 이하인 응핵영역(nucleation mode), 0.08~2 μm 의 축적영역(accumulation mode), 2~3 μm 이상의 조대입자영역(coarse mode)으로 구분된다. 여기서 응핵영역과 축적영역의 분진들을 미세입자, 그 이상의 입자를 조대입자로 분류한다(강혜림, 2011; 손동헌 등, 1990). 그 중 응핵영역은 주로 연소에 의해 직접 배출되는 입자와 배출 후 가스의 냉각응축에 의해 생성된 입자로 구성된다(Utelle *et al.*, 1984). 그리고 축적영역의 입자들은 연소 시 배출되는 작은 입자의 응결, 휘발성 물질의 응축, 가스상에서 입자상 물질로의 전환 등에 의해 종합적으로 생성된다. 또한 H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , 유기탄소 등이 주로 이 범위에서 발견된다(Chow, 1995; Linn *et al.*, 1986).

대기 에어로졸의 크기는 대기입자의 운동학적 특성 중 하나인 중력침강속도를 이용하여 정의하는 방법이 많이 이용되고 있다. 실제로 존재하는 입자는 대부분 구형이 아니므로 비구형 입자를 중력침강속도가 동일한 구로 환산하여 입자의 크기를 정의한다. 실제 입자의 밀도와 같은 밀도를 갖는 구의 직경을 스톡스 입경(Stokes diameter)이라 하고, 실제 입자의 밀도와 다르게 밀도가 1 g/cm^3 인 구의 직경을 공기 역학적 입경(aerodynamic diameter)이라고 한다. 임팩터 샘플러의 경우 입자의 공기역학적 특성을 이용하기 때문에 입자의 크기를 공기역학적 입경으로 나타내고(지준호, 2001), 농도는 각 단의 입자분급폭($\log D_p = \log D_1 - \log D_2$)으로 나눈

‘dC/d log Dp’를 산출하여 나타낸다.

본 연구에서는 제주도 고산측정소에서 8단 Cascade Impactor를 사용하여 총 7회에 걸쳐 대기 에어로졸의 입경별 질량농도를 측정하였다. 측정 횟수별로 질량농도를 비교해 본 결과, 2차(586.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 6차(425.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 3차(66.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 1차(57.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 7차(36.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 4차(34.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 5차(31.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)의 순으로 나타났다. 이 중 2차와 6차 측정 시에는 황사현상이 발생하였고, 이 시기에 높은 농도를 나타내었다. 또한 이들 성분의 입경별 분포를 확인해본 결과, 1차, 2차와 6차에서는 3.3~4.7 μm 에서 농도가 가장 높은 일산형(monomodal) 분포를 나타내었고, 4차에서는 2.1~3.3, 4.7~5.8 μm 농도가 높은 이산형 분포(bimodal), 3차, 5차, 7차에서는 0.7~1.1, 4.7~5.8 μm 범위에서 이산형 분포를 나타내었다.

본 연구기간에 측정된 입경별 에어로졸의 시료 중 2차와 6차의 황사시료를 제외한 나머지 1, 3, 4, 5, 7차 비황사 시료의 수용성 이온성분 농도를 Table 5에 수록하였다. 표의 결과에서 SO_4^{2-} 과 Ca^{2+} 은 각각 인위적 성분과 토양 성분의 지표가 되는 성분이다. 하지만 측정지역이 해안지역이기 때문에 이들 성분들은 부분적으로 해염의 영향을 받는 것으로 추정된다. 따라서 SO_4^{2-} 과 Ca^{2+} 농도는 해염 기원의 농도를 뺀 비해염(nss; non-sea salt) 농도를 확인할 필요가 있다. 여기서 nss- SO_4^{2-} 은 비해염 농도로, $[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.251$ 의 식에 의해 계산하였고, nss- Ca^{2+} 역시 $[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Na}^+] \times 0.04$ 의 식에 의해 계산하였다(Ho *et al.*, 2003; Nishikawa *et al.*, 1991; Möller, 1990).

수용성 이온성분의 농도는 nss- SO_4^{2-} > NO_3^- > HCO_3^- > Na^+ > NH_4^+ > Cl^- > nss- Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+} > H^+ 순으로 나타났다. 각 차수별로 농도를 보면, 전체적으로 nss- SO_4^{2-} 의 농도가 가장 높은 경향을 보였다. 그러나 1차에서는 HCO_3^- , 5차에는 NO_3^- 농도가 가장 높게 나타났다. 1차 시에 HCO_3^- 농도가 상승한 이유는 황사현상이 다소 영향을 미쳤기 때문인 것으로 추정된다. 1차 시료는 2010년 3월 13일 오전 9시경부터 15일 오후 3시까지 채취하였다. 그러나 3월 15일 21시경에는 황사 발생하여 이 황사가 부분적으로 질량농도에 영향을 미친 것으로 추정된다.

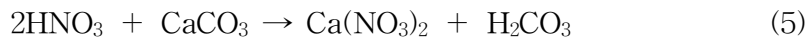
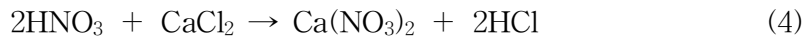
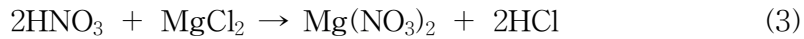
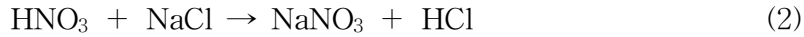
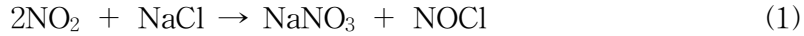
수용성 이온성분들의 입경별 농도를 보면 인위적 기원의 NH_4^+ , nss- SO_4^{2-} 은 0.7~1.1 μm 의 극미세 입자에 주로 높은 농도를 보였다. 일반적으로 2차 오염물질인 황산염(SO_4^{2-})은 인위적인 입자상물질의 주요 성분으로 대기 중에서 SO_2 와 NH_3 가 중화반응을 일으켜 생성된 물질이 주류를 이룬다. 그리고 주로 H_2SO_4 , NH_4HSO_4 ,

(NH₄)₂SO₄ 등의 형태로 에어로졸에 존재한다(박기형 등, 2010). 이는 SO₂가 대기 중 H₂O나 OH· 라디칼과 반응하여 H₂SO₄으로 전환되고, 다시 NH₃와 중화반응을 일으켜 황산암모늄 형태로 바뀌기 때문이다. SO₂에서 SO₄²⁻형태로 산화되는 반응과정은 대기 중의 수분이나 태양광의 강도 및 유기산화물, 탄소, 암모니아 등의 타 오염물질의 농도에 따라 크게 영향을 받는 것으로 나타나고 있다(강병욱 등, 1997). 이러한 황산염들은 대부분 직경 1 μm 이하인 극미세입자 영역에 많이 분포하는 것으로 알려져 있다(박기형 등, 2010; Wall *et al.*, 1988). 이처럼 황산화합물은 질소화합물과 더불어 산성비를 유발하여 생물계에 영향을 미친다. 그리고 공기 중에서 습기와 공존 시 호흡기 질환을 유발하기도 한다. 또한 대기 중의 입자상 물질, 질소산화물, 탄화수소 등과 광화학반응을 일으켜 연무(haze)를 생성함으로써 시정 감소를 초래하며, 식물과 여러 가지 물질에 대해서도 비교적 심한 손상을 미치는 것으로 알려져 있다(김용완 등, 1986).

K⁺은 다른 이온 성분들에 비해 상대적으로 미량이지만 대체적으로 0.7~1.1, 4.7~5.8 μm에서 이산형 분포의 형태를 보였다. K의 경우 지질광물의 주요 구성원 소입에도 불구하고 미세 입자와 조대 입자 영역에서 높은 극값을 보인다. 이는 K가 이온 상태로 존재할 경우 전체 K⁺의 10% 만이 토양으로부터 기인되며, 나머지 K⁺은 생체연소 등 인위적인 다른 오염원의 영향으로부터 발생된다고 알려져 있다(오미석, 2008; McMurry *et al.*, 2004).

nss-Ca²⁺과 NO₃⁻ 또한 3.3~4.7 μm의 조대 입자에서 높은 농도를 나타내었다. 그리고 입경별 분포를 조사해 본 결과, nss-Ca²⁺은 대체적으로 조대입자 영역에서 이산형 분포를 보였다. 그러나 NO₃⁻ 성분은 대체적으로 미세입자와 조대입자 영역에서 이산형 분포를 나타내었다. NO₃⁻의 경우, 보통 0.1~1.0 μm 입경 범위에 대한 기여가 가장 큰 것으로 알려져 있다(Appel, 1978). 그러나 본 연구에서는 미세입자보다는 조대입자에 더 많이 분포하는 경향을 보였다. 일반적으로 미세입자에서의 NO₃⁻은 인위적 오염원의 영향에 기인하며, 주로 HNO₃과 NH₃가 반응하여 생성된 NH₄NO₃으로 존재한다. 그러나 NH₄NO₃은 휘발성이 커서 낮은 습도와 높은 온도 하에서 쉽게 가스상인 HNO₃과 NH₃로 전환된다. 여기서 해염 성분의 농도가 높으면 HNO₃은 다음의 (1), (2)와 같이 NaCl과 반응하여 조대입자에서 안정한 NaNO₃을 생성하거나(Wall *et al.*, 1988), (3)과 (4) 반응으로 다른 해염 성분인 MgCl₂, CaCl₂와 반응하여 Mg(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂을 형성하기도 한다(Andreae and Crutzen,

1997). 그리고 HNO₃은 토양 성분의 CaCO₃과 (5)의 반응에 의해 조대입자에서 질산염을 생성한다고 알려져 있다(Yao *et al.*, 2003; Zhuang *et al.*, 1999; Plate and Schulz, 1997; Pakkanen, 1996).



해염 성분인 Na⁺, Cl⁻은 대체적으로 3.3~4.7 μm의 조대 입자에서 현저하게 높은 농도를 나타내었다. 그리고 4차를 제외한 나머지 기간에 일산형 분포를 보였다. 이들 성분들은 해양 청정지역에서 주로 조대 입자영역에 분포하는 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서도 이와 일치하는 결과를 나타내었다(김용표, 1999; Li-Jones *et al.*, 1998; Gao *et al.*, 1996; Wolff, 1986). 반면에 HCO₃⁻의 경우에는 0.7~1.1 μm, 2.1~3.3 μm, 4.7~5.8 μm에서 높은 농도를 나타내었다. 본 연구에서 HCO₃⁻ 농도는 H⁺ 농도로부터 환산된 결과를 이용하였다. 그리고 HCO₃⁻는 에어로졸에서 염기성 물질인 CaCO₃, MgCO₃, NH₃ 등의 양에 따라 다른 농도를 보인다. 따라서 HCO₃⁻의 입경별 분포는 pH와 염기성 물질들의 농도를 복합적으로 고려하여 좀 더 다각적인 검토가 필요한 것으로 사료된다.

Table 5. Ionic concentrations of atmospheric aerosols for each sampling periods.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
	1st	3rd	4th	5th	7th	Mean
Mass	57.6	66.3	34.4	31.3	36.3	45.19
H^+	0.0 ₀₃	0.0 ₂₀	0.0 ₁₁	0.0 ₁₂	0.0 ₁₁	0.0 ₁₁
NH_4^+	1.82	2.16	0.58	2.26	2.29	1.82
Na^+	0.85	4.39	3.43	1.11	0.62	2.08
K^+	0.82	0.74	0.36	0.17	0.21	0.46
nss- Ca^{2+}	1.27	1.38	0.69	0.71	0.57	0.92
Mg^{2+}	0.21	0.31	0.19	0.16	0.16	0.20
nss- SO_4^{2-}	3.92	11.28	4.00	3.13	5.62	5.59
NO_3^-	2.15	6.00	3.55	5.51	2.50	3.94
Cl^-	1.09	3.44	2.83	0.39	0.43	1.64
HCO_3^-	5.04	0.42	1.10	3.69	2.00	2.45

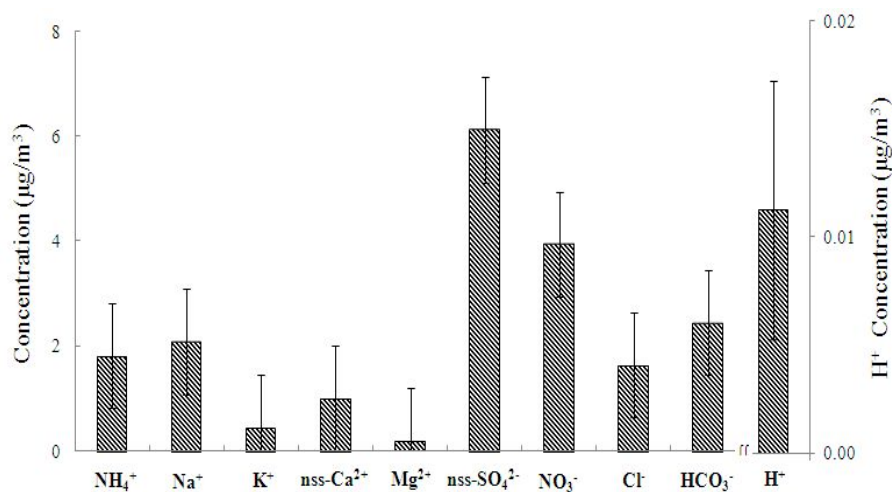


Figure 2. Comparison of ionic concentrations during the Non-Asian Dust periods.

Table 6. Ionic concentrations of size-fractionated aerosols during the Non-Asian Dust periods.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) / Particle size (μm)							
	0.4~ 0.7	0.7~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	9.0 Up
H ⁺	0.001 ₁	0.000 ₆	0.001	0.001 ₅	0.002 ₃	0.001	0.001 ₇	0.002 ₁
NH ₄ ⁺	0.379	0.812	0.308	0.125	0.061	0.043	0.043	0.051
Na ⁺	0.181	0.241	0.245	0.333	0.369	0.257	0.214	0.238
K ⁺	0.071	0.093	0.073	0.050	0.044	0.048	0.037	0.045
nss-Ca ²⁺	0.021	0.051	0.123	0.177	0.188	0.149	0.145	0.069
Mg ²⁺	0.004	0.012	0.033	0.041	0.040	0.031	0.029	0.015
nss-SO ₄ ²⁻	1.213	2.126	1.070	0.387	0.275	0.168	0.179	0.174
NO ₃ ⁻	0.164	0.415	0.560	0.722	0.727	0.453	0.464	0.437
Cl ⁻	0.041	0.105	0.142	0.253	0.370	0.252	0.266	0.205
HCO ₃ ⁻	0.261	0.447	0.260	0.451	0.315	0.399	0.181	0.133

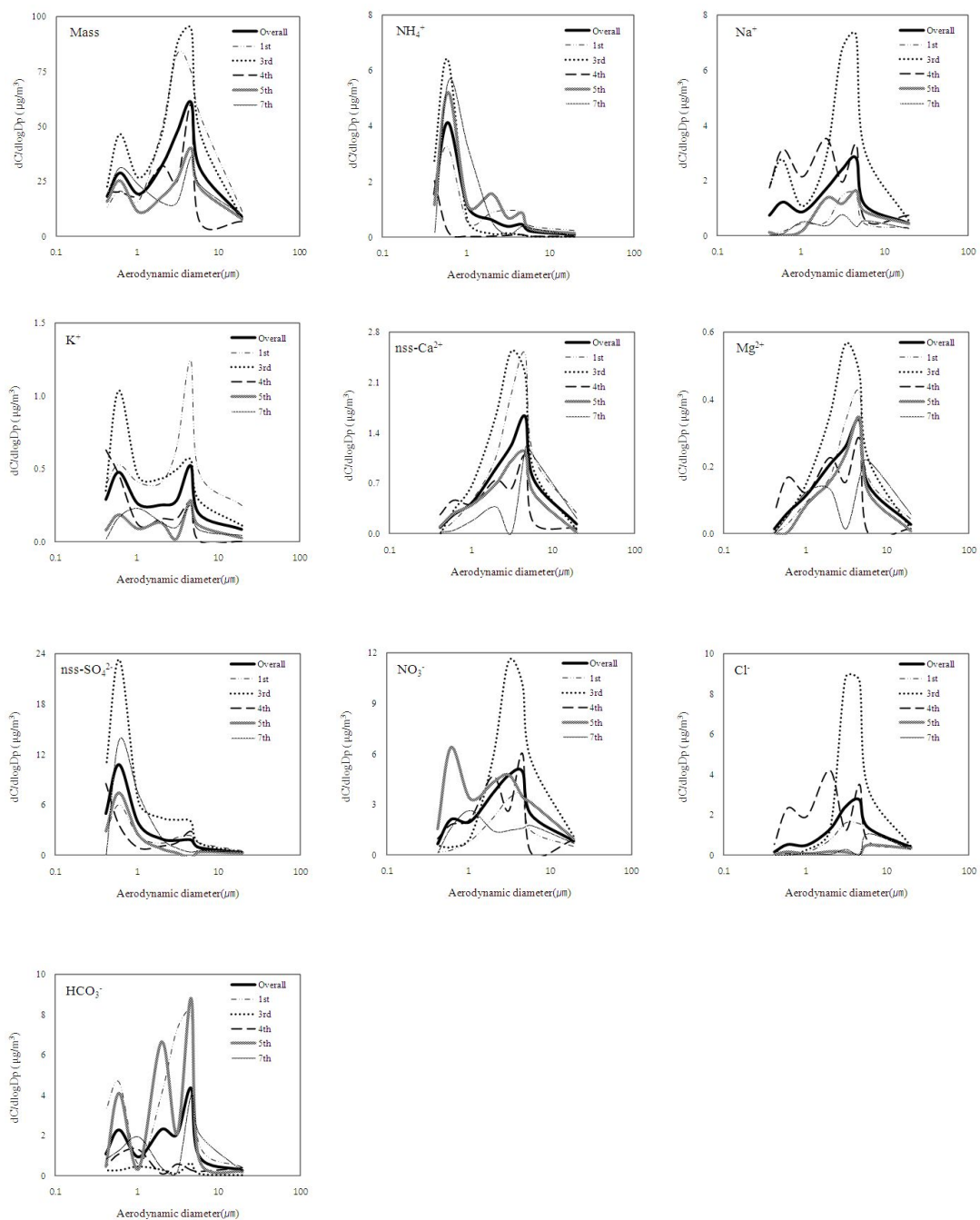


Figure 3. Size distribution of ionic concentrations of atmospheric aerosols.

1.3 원소성분의 입경별 농도 비교

본 연구에서 모두 7회에 걸쳐 채취한 대기 에어로졸 시료들에 대해 20여종의 원소성분을 분석하였다. 그리고 시료 채취 시기별 원소성분 농도를 Table 7에 정리하였다. 이 중 2회의 황사기간을 제외한 나머지 5회의 원소성분 평균농도는 $S > Ca > Na > Al > K > Mg > Fe > Zn > Ba > Sr > Ti > Pb > Cr > Ni > Mn > Cu > Mo > V > Cd > Co$ 순으로 높은 농도를 나타내었다. 원소성분들 중에서는 S가 가장 높은 농도를 나타내었고, 차수별로는 대체적으로 1차시기에 높은 농도를 나타내었다.

각 원소성분들의 입경별 농도를 살펴본 결과, Table 8의 결과와 같이 인위적 기원의 S, Zn, Pb은 대체적으로 0.7~1.1 μm 의 극미세 및 미세입자 영역에서 높은 농도를 보였다. S은 자연 상태에서 순수한 황 또는 황화물이나 황산염의 형태 등으로 존재한다. 그러나 대기 중의 황 화합물은 대부분 인위적 기원으로 발생되고 있으며, 주로 자동차, 화석 연료의 연소 등으로부터 배출된다. Zn의 주요 배출원은 석탄, 석유연료 사용, 철 및 비철관련 금속산업, 자동차 타이어 마모, 자동차 브레이크 라이닝 마모, 윤활유 등이다(Fang *et al.*, 2005; Oravisjärvi *et al.*, 2003). 또한 Pb은 납 광석의 제련이나 철 생산, 구리제련, 석유연소 등의 산업 활동에서 배출되고 있다(정용 등, 1997). 그러나 대기 중의 Pb은 자동차의 배출가스에서 발생된 유기금속 화합물이 대부분이다. 납은 각종 산업에서 다양하게 이용되고 있고, 연료의 옥탄가를 높이기 위해 첨가제로 많이 사용되고 있다. 특히 유연휘발유의 연소로 인한 알킬 납이 대기 납 오염도의 80~90%를 차지한다. 미국에서는 1920년 이래 대기 중 유연휘발유가 납 오염에 차지하는 기여율은 약 90%였으나 최근에는 무연휘발유의 전환정책으로 35%로 감소하였다(이혜문 등, 1996). 우리나라 역시 이미 유연휘발유의 사용을 금지하고 무연휘발유로 전환시켰기 때문에 최근에 대기 납 농도는 현저하게 감소하는 경향을 보이고 있다.

K는 1.1~2.1 μm 범위의 미세입자와 5.8~9.0 μm 의 조대입자 영역에서 높은 농도를 나타내었다. 일반적으로 K은 생체소각(biomass burning) 등과 같은 인위적 발생에 의해서 유입되는 것으로 보고되고 있다. 이 경우 K은 주로 미세입자에 분포되는 경향을 보인다(조은경, 2010). 그러나 본 연구에서는 조대입자에서도 비교적 많이 분포되는 경향을 보였고, 이는 K이 생체소각 외에도 부분적으로 토양이나 해염의 영향을 함께 받았기 때문인 것으로 판단된다.

대표적 토양 성분인 Al, Ca은 5.8~9.0 μm 의 조대입자 영역에서 일산형 분포를 보였고, Fe, Mg은 3.3~4.7 μm 입경 범위에서 높은 농도를 나타내었다. 이들 성분들은 주로 토양의 비산에 의해 대기 에어로졸에 유입되거나, 식물의 개화 시에 화분의 비산에 의해 유입되는 등 자연적인 발생기원을 갖고 있고, 이 경우 주로 조대입자에 분포한다. 그러나 이 중 Fe은 암석의 풍화 등에 의해 토양으로부터 발생하기도 하고, 석탄, 중유의 연소, 산화철의 비산 등과 같은 인위적인 오염원으로부터 발생하기도 한다(전병일 등, 2005). 또 Mg은 주로 해염에 의해 발생되나 토양입자로부터도 유입되기도 한다(Fang *et al.*, 2005; Oravisjärvi *et al.*, 2003). 본 연구에서 이들 성분들이 조대입자에서 높은 농도를 보이는 토양입자의 유입에 의한 결과로 판단된다.

Ti은 2.1~3.3 μm , V은 0.7~1.1 μm , 5.8~9.0 μm 에서 높은 농도를 보였고, 극미세와 조대입자 영역에서 이산형 분포를 나타내었다. V이 조대 입자에서 높은 농도를 보이는 것으로 보아 이 성분은 인위적인 기원보다는 토양입자의 비산에 의해 대기 중에 유입되었을 가능성이 큰 것으로 추측된다. Cu의 경우에는 0.4~0.7 μm 와 5.8~9.0 μm 에서 높은 농도를 보였다. Cu는 토양에 존재하기도 하지만 전기도금과정, 쓰레기 소각, 제철 및 다양한 금속합금 과정 및 브레이크 라이닝 마모 등 다양한 오염원으로부터 발생한다고 보고되고 있다(오미석, 2008). 비교적 미량인 Mn성분 역시 조대 입자에서 높은 분포를 나타내었다. Mn은 토양이나 비산먼지에 기인하는 중금속으로 알려져 있다(Seinfeld *et al.*, 1998).

Table 7. Elemental concentrations of atmospheric aerosols for each sampling periods.

Species	Concentration (ng/m ³)/Particle size (μm)					Overall
	1st	3rd	4th	5th	7th	
Al	1380.6	1258.9	1367.8	712.4	305.5	1005.0
Fe	554.5	506.3	209.2	663.2	166.2	419.9
Ca	2398.3	1098.0	1183.6	1213.9	538.8	1286.5
Mg	1489.7	439.5	455.8	352.6	133.4	574.2
Na	2916.6	618.3	631.0	1025.4	309.8	1100.2
K	2337.1	431.6	599.6	647.9	328.9	869.02
S	4404.1	3670.6	1442.5	1585.0	2259.2	2672.3
Zn	565.7	693.9	640.4	144.8	53.4	419.6
Ti	71.7	59.9	22.1	57.4	44.8	51.2
Mn	72.0	22.8	8.3	17.8	8.6	25.9
Ba	101.4	180.0	179.6	10.6	5.2	95.3
Sr	115.2	107.7	121.0	7.0	3.6	70.9
V	15.2	8.0	4.4	11.1	9.6	9.7
Cr	26.9	55.0	39.9	31.7	10.7	32.8
Pb	150.5	21.5	10.9	12.3	7.0	40.4
Cu	19.7	29.9	30.5	10.4	4.8	19.1
Ni	82.7	18.0	10.5	25.1	11.7	29.6
Co	5.1	0.6	0.3	1.0	0.3	1.5
Mo	63.5	0.6	0.4	0.7	0.3	13.1
Cd	3.8	1.9	0.7	0.6	0.4	1.5

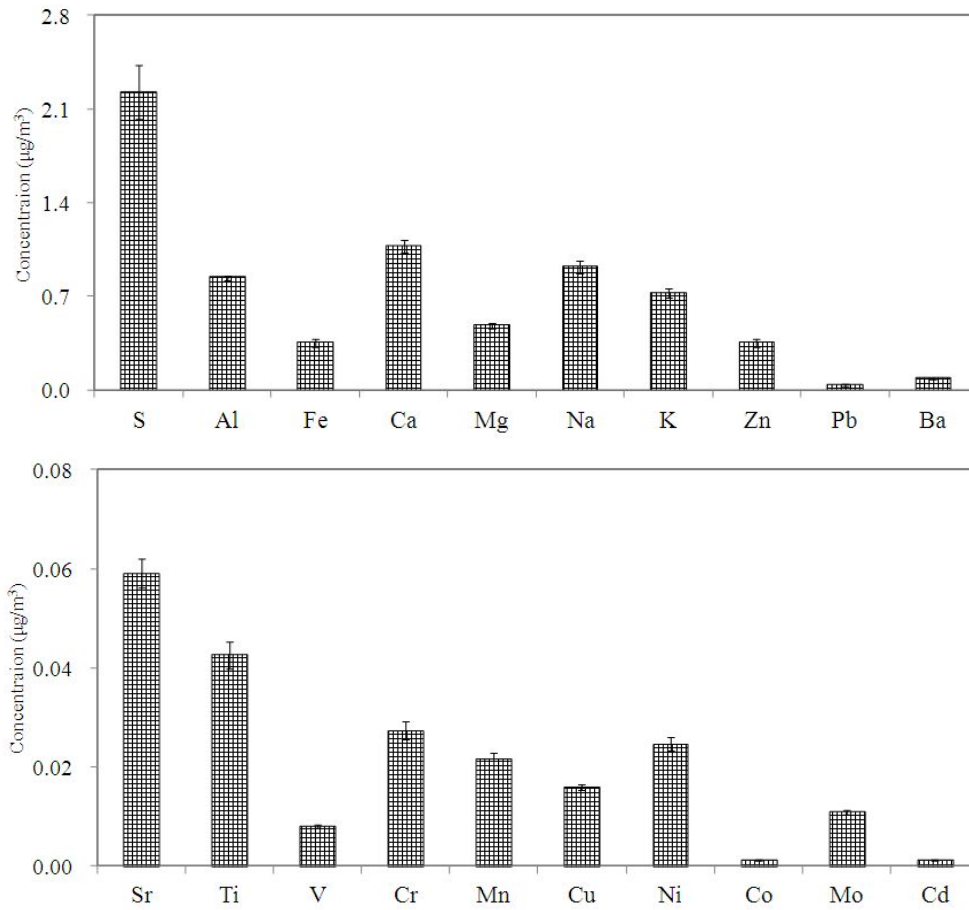


Figure 4. Comparison of elemental concentrations during the Non-Asian Dust periods.

Table 8. Elemental concentrations of size-fractionated aerosols during the Non-Asian Dust periods.

Species	Concentration (ng/m ³) / Particle size (μm)							
	0.4~ 0.7	0.7~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	9.0 Up
Al	95.8	94.3	146.6	132.6	137.4	129.2	157.9	111.3
Fe	19.6	22.3	53.3	82.7	114.4	49.1	31.7	46.9
Ca	86.7	136.2	146.3	167.2	234.7	133.7	245.5	136.2
Mg	55.5	35.2	72.3	105.2	117.6	54.1	88.2	46.1
Na	66.1	97.7	187.3	237.7	141.4	109.5	121.7	138.8
K	101.4	111.4	171.2	100.2	109.6	75.9	148.7	50.6
S	483.6	811.5	498.2	217.9	204.7	131.0	150.6	174.6
Ti	2.4	5.5	4.7	13.5	7.4	5.3	4.7	7.7
Mn	1.1	2.3	3.8	4.2	5.8	3.0	3.5	2.2
Ba	9.4	5.5	9.4	18.0	14.3	10.0	20.4	8.4
Sr	8.2	5.2	12.3	11.2	11.7	12.8	4.6	5.0
Zn	86.1	124.8	49.6	28.2	36.8	34.3	37.4	22.5
V	1.6	1.8	1.1	1.2	1.4	0.8	1.0	0.8
Cr	2.0	1.4	5.1	8.4	4.1	3.8	3.3	4.7
Pb	3.6	21.6	5.2	1.3	1.4	1.8	2.4	3.2
Cu	3.8	1.6	2.1	1.7	2.1	2.2	3.2	2.5
Ni	2.5	2.0	6.0	5.4	6.0	2.7	2.4	2.7
Co	0.3	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.3
Mo	1.3	1.3	1.3	1.5	1.5	1.5	2.9	1.7
Cd	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2	0.4	0.1

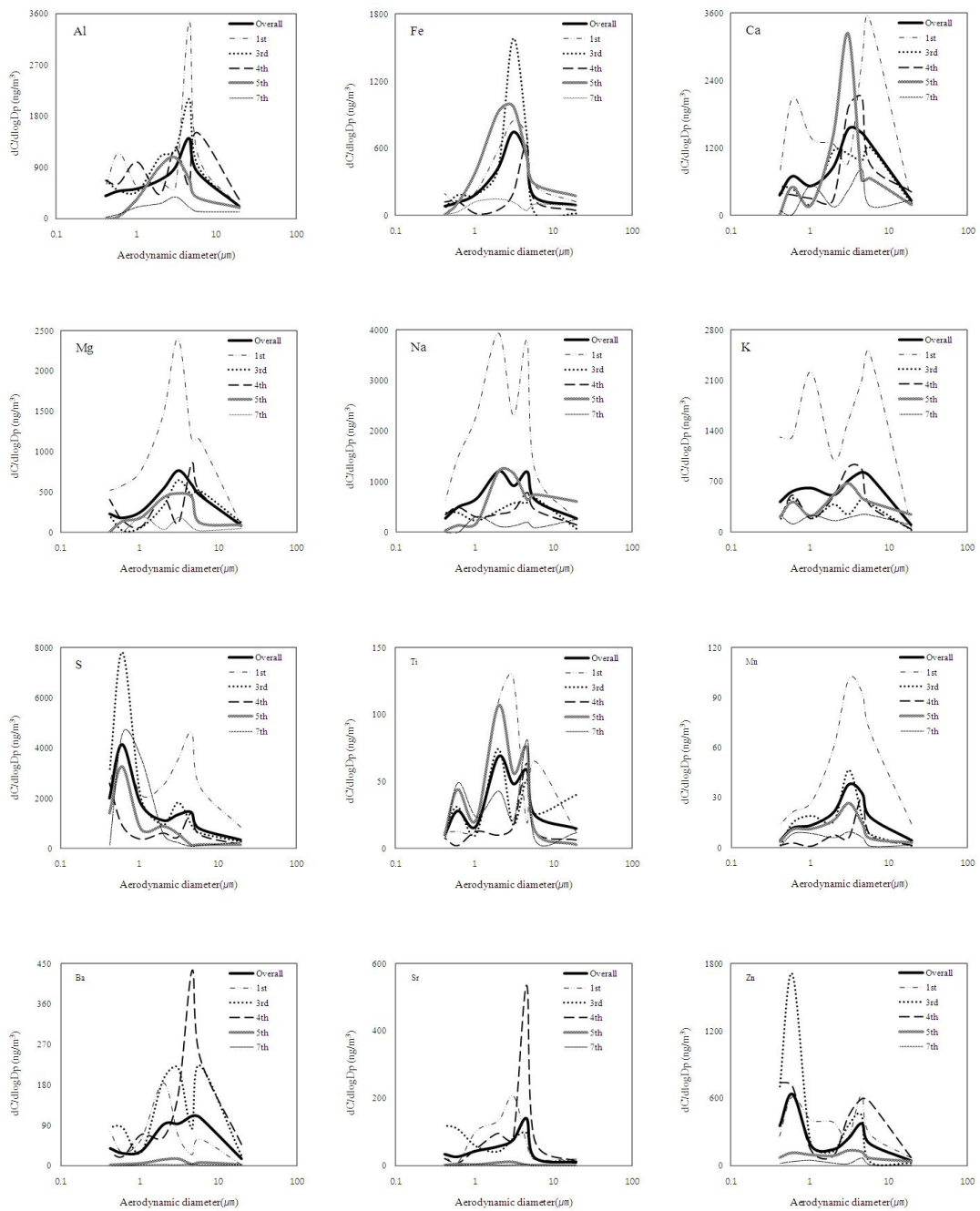


Figure 5. Size distribution of elemental concentrations of atmospheric aerosols.

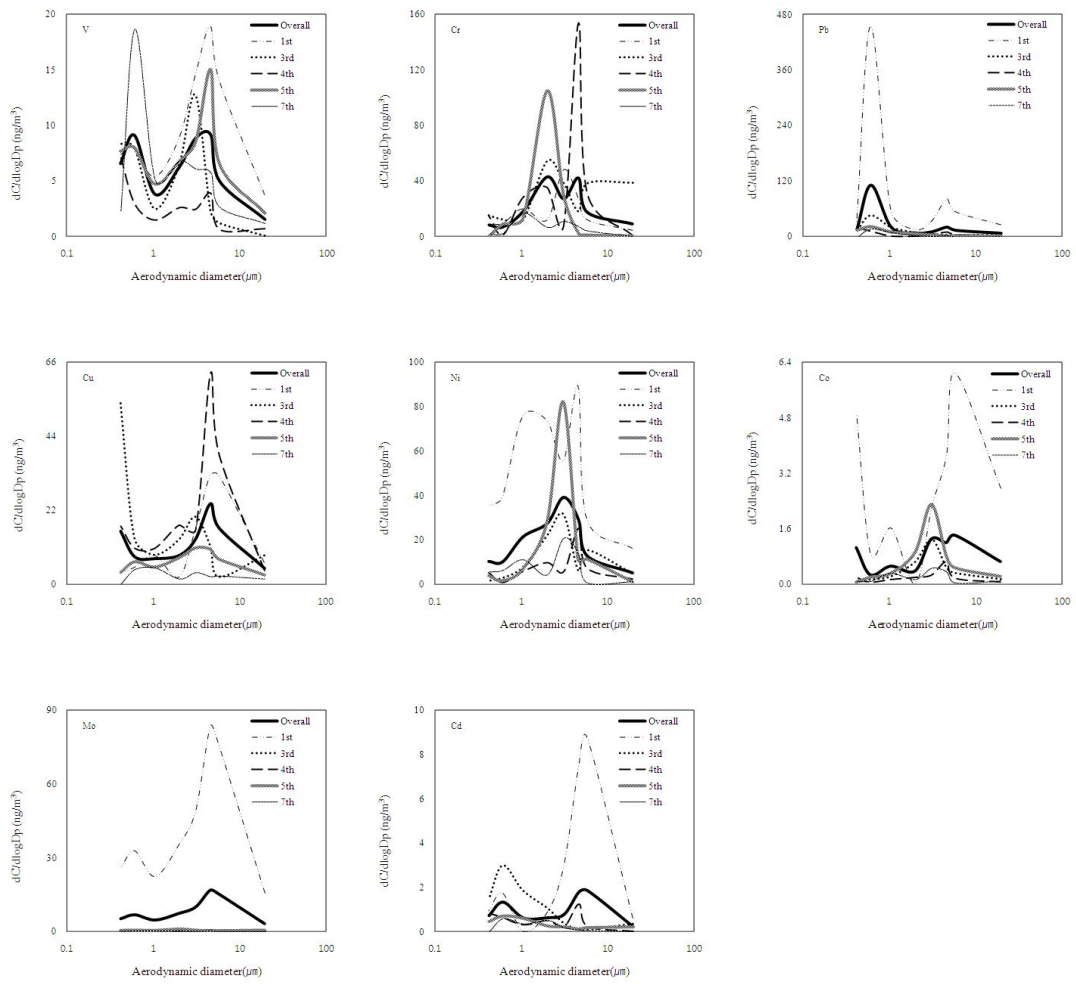


Figure 5. Size distribution of elemental concentrations of atmospheric aerosols.

2. 에어로졸 성분의 입경분포 특성

2.1 이온성분의 입경분포 특성

입경이 2.0 μm 이상인 조대입자는 주로 해염, 꽃가루, 화산재, 토양먼지 등과 같은 자연발생 기원의 물질들을 포함하고 있다. 그러나 0.1~2.0 μm 의 미세입자는 상대적으로 인위적으로 생성, 배출된 가스상 물질이 대기 중에서 물리·화학적 반응을 거쳐 생성된 2차 입자가 많이 포함하는 것으로 나타나고 있다. 특히 이러한 2차 오염물질들은 빛의 소산(흡수, 산란)에 의해 시정장애, 지구복사 수지에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 그리고 인체에 대한 폐포 침착률이 높고, 황산염, 질산염, 염화물 등의 산성 물질과 다환방향족탄화수소(PAHs) 등과 같은 독성 유기물질을 함유하고 있어서 인체와 환경에 피해를 주고 있다. 더욱이 미세 입자에 포함된 황산암모늄염, 질산암모늄염 등은 대기 중에 장기간 체류하기 때문에 발생원으로부터 수백~수천 km까지 장거리 이동하여 국지적인 오염이 주변지역으로 넓게 광역화되는 경향을 보인다(김병곤 등, 2008; Seinfeld *et al.*, 1998; 최금찬 등, 1994; 김필수 등, 1986; 김희강 등, 1986; Kadowaki, 1976; Fennelly, 1975).

본 연구에서 채취한 에어로졸의 입경별 조성을 크게 극미세(U), 미세(F), 조대(C)입자로 분류하였다. 그리고 이렇게 분류한 입경별 이온조성과 이들의 분포비(U/F, U/C, F/C)를 상호 비교해 보았다. 이 때 각 입경별 크기는 임의로 극미세입자(0.4~1.1 μm), 미세입자(1.1~3.3 μm), 조대입자(3.3 μm 이상)로 구분하였다. 이렇게 구분한 에어로졸의 이온성분 농도를 입경별로 비교해 본 결과, 대체적으로 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} 성분은 극미세 > 미세 > 조대 입자의 순으로 높은 분포를 나타내었다. 그리고 NO_3^- 은 조대 > 미세 > 극미세 입자 순으로 높은 분포를 보였다. 이처럼 NO_3^- 성분이 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} 성분들과 다른 입경분포를 나타내는 것은 토양성분인 nss-Ca^{2+} 성분과 같이 조대입자 영역에 많이 분포하여, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 성분과 같은 염 형태로 전환된 것으로 추정된다. 반면에 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 과 nss-Ca^{2+} 성분들은 조대 > 미세 > 극미세 입자 순으로 높은 분포를 보여 앞의 2차 오염물질들과는 현저하게 다른 경향을 나타내었다.

또한 극미세, 미세, 조대 입자에서 수용성 이온 성분의 농도 분포비를 U/F, U/C, F/C로 구분하여 비교해 보았다. 결과에서 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} 의 U/F의 분포비는 각각 2.7, 2.3로 미세보다 극미세 입자 영역에 더 많이 분포하는 것으로 조사되었다. 그리

고 F/C의 분포비가 1보다 큰 값을 나타내어 극미세 > 미세 > 조대 입자 영역의 순으로 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 K^+ 는 조대 > 극미세 > 미세 입자 순으로 분포하였고, 미세입자에 분포도가 낮은 것으로 조사되었다. 반면에 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , $nss-Ca^{2+}$, NO_3^- , HCO_3^- 은 U/C와 F/C의 분포비가 0.7 이하로 조대입자 영역에 더 많이 분포하여 NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$ 과는 다른 분포 패턴을 나타내었다.

한편 이렇게 구분한 극미세, 미세, 조대 입자에서 이온성분들의 조성은 $nss-SO_4^{2-}$ 의 경우, 극미세, 미세, 조대 입자에서 각각 43.8, 27.2, 11.2%를 나타내었다. 그리고 NH_4^+ 은 극미세, 미세, 조대 입자에서 각각 19.0, 8.1, 2.8%의 조성비를 나타내어 이들 성분들은 극미세에서 조대 입자로 갈수록 조성이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 $nss-Ca^{2+}$ 은 극미세, 미세, 조대 입자에서 각각 1.4, 6.3, 8.6%로 극미세에서 조대입자로 갈수록 조성이 증가하였고, Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 역시 같은 경향을 나타내었다. 이러한 결과로부터 대체적으로 인위적인 기원 성분들은 극미세입자 영역에 많이 분포하고, 자연적인 기원 성분들은 조대입자 영역에 많이 분포함을 알 수 있었다.

Table 9. Concentrations and their ratios of ionic components in ultrafine, fine and coarse particles.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			Ratio		
	Ultrafine(U)	Fine(F)	Coarse(C)	U/F	U/C	F/C
NH_4^+	1.2	0.4	0.2	2.7	6.0	2.2
Na^+	0.4	0.6	1.1	0.7	0.4	0.5
K^+	0.2	0.1	0.2	1.3	0.9	0.7
$nss-Ca^{2+}$	0.1	0.3	0.6	0.2	0.1	0.5
Mg^{2+}	0.0 ₂	0.1	0.1	0.2	0.1	0.6
$nss-SO_4^{2-}$	3.3	1.5	0.8	2.3	4.2	1.8
NO_3^-	0.6	1.3	2.1	0.5	0.3	0.6
Cl^-	0.1	0.4	1.1	0.4	0.1	0.4
HCO_3^-	0.7	0.7	1.0	1.0	0.7	0.7

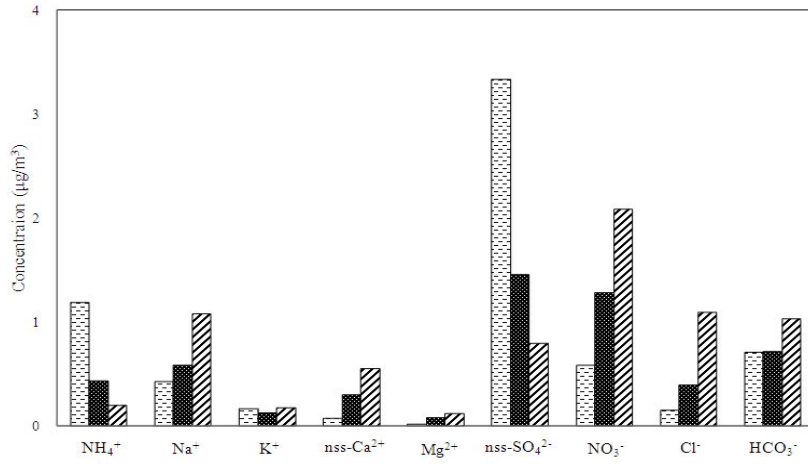


Figure 6. Comparison of ionic concentrations in ultrafine, fine and coarse particles.

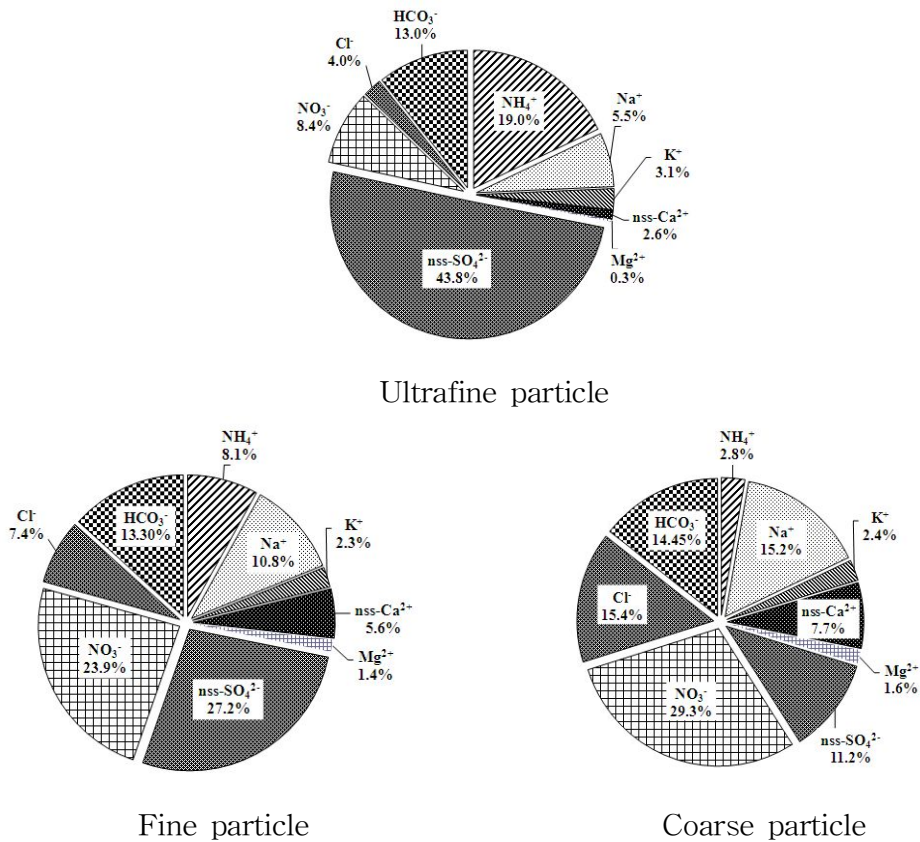


Figure 7. Composition ratios of ionic components in ultrafine, fine and coarse particles.

2.2 원소성분의 입경분포 특성

에어로졸의 원소성분들에 대한 입경별 분포를 이온성분들과 동일한 방법으로 비교하였다. 에어로졸의 입자크기를 크게 극미세(U), 미세(F), 조대(C)입자로 분류하였고, 이렇게 분류한 입경별 원소성분의 분포비(U/F, U/C, F/C)를 비교하였다. 그리고 그 결과를 Table 10과 Figure 8~9에 나타내었다.

원소성분들 중에서 S는 극미세 > 미세 > 조대 입자 순으로 높은 농도를 나타내었다. 그리고 Zn, V 성분은 극미세 > 조대 > 미세, Pb, Cu, Co 성분은 조대 > 극미세 > 미세 입자 순으로 높은 농도를 나타내었다. 그러나 Al, Na, Ca, Fe 등의 주요 토양 및 해염 기원 성분들은 조대 > 미세 > 극미세 입자 순으로 높은 농도를 나타내었다.

또한 원소성분들을 극미세입자(0.4~1.1 μm), 미세입자(1.1~3.3 μm), 조대입자(3.3 μm 이상)에서의 입경별 농도 분포비(U/F, U/C, F/C)를 비교하였다. 이렇게 비교한 원소성분들의 분포비는 S, Zn, V, Pb, Cu, Co, Cd를 제외한 모든 성분들이 모두 1 이하의 값을 나타내었다. 이는 대체적으로 극미세, 미세입자 영역보다는 조대입자 영역에서 농도가 높음을 의미한다. 특히 이들 성분들의 U/C 비가 모두 0.6 이하로 나타나 0.4~1.1 μm 구간인 극미세입자 영역보다 3.3 μm 이상의 조대입자 영역에 원소 성분들이 분포비가 상대적으로 높음을 알 수 있었다. 그러나 S, Zn, V, Pb, Cu, Co, Cd 성분들은 U/F 농도비가 S(1.8), Zn(2.7), V(3.8), Pb(1.5), Cu(1.4), Co(1.4), Cd(1.5)로 1 이상을 나타내어 이들 성분들은 미세 입자보다는 극미세 입자에 더 높은 농도를 보였다. 그러나 이들 성분들 또한 S를 제외하고는 F/C 분포비가 1 이하의 값을 나타내어 이 성분들은 1.1~3.3 μm 미세입자 영역에서 가장 낮은 분포를 보이는 것으로 확인되었다.

또 극미세, 미세, 조대 입자에서 원소 성분들의 조성을 보면, S의 경우 극미세, 미세, 조대입자에서 각각 51.5, 28.5, 17.8%로 극미세에서 조대입자로 갈수록 조성비가 감소하였고, Zn, Pb도 S와 유사한 경향을 나타내었다. 반면에 Al의 경우에는 극미세, 미세, 조대 입자에서의 조성이 각각 7.6, 11.1, 14.4%를 나타내어 극미세에서 조대입자로 갈수록 조성비가 커지는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 Ca, Fe, Mg 성분 역시 같은 경향을 나타내었다. 따라서 에어로졸에서 원소성분들은 인위적 기원 성분(S, Pb, Zn)들이 극미세입자 영역에서, 토양, 해염성분(Al, Ca, Fe, Mg)은 조대입자 영역에서 그 함량이 높고, 발생기원에 따라 입경별 분포가 다를 수 있었다.

Table 10. Concentrations and their ratios of elemental components in ultrafine, fine and coarse particles.

Species	Concentration (ng/m ³)			Ratio		
	Ultrafine	Fine	Coarse	U/F	U/C	F/C
Al	158.4	232.6	446.5	0.7	0.4	0.5
Fe	34.9	113.3	201.7	0.3	0.2	0.6
Ca	185.7	261.3	625.1	0.7	0.3	0.4
Mg	75.6	147.9	255.0	0.5	0.3	0.6
Na	136.5	354.1	426.2	0.4	0.3	0.8
K	177.4	226.1	320.7	0.8	0.6	0.7
S	1079.3	596.8	550.8	1.8	2.0	1.1
Ti	6.6	15.1	20.9	0.4	0.3	0.7
Mn	2.8	6.6	12.1	0.4	0.2	0.5
Ba	12.4	22.8	44.3	0.5	0.3	0.5
Sr	11.2	19.5	28.4	0.6	0.4	0.7
Zn	175.8	64.8	109.1	2.7	1.6	0.6
V	21.0	5.4	7.3	3.8	2.9	0.7
Cr	2.8	11.2	13.4	0.3	0.2	0.8
Pb	2.8	1.9	3.3	1.5	0.9	0.6
Cu	4.5	3.2	8.2	1.4	0.5	0.4
Ni	3.7	9.5	11.5	0.4	0.3	0.8
Co	0.3	0.2	0.8	1.4	0.3	0.2
Mo	2.2	2.3	6.4	0.9	0.3	0.4
Cd	0.4	0.2	0.6	1.5	0.6	0.4

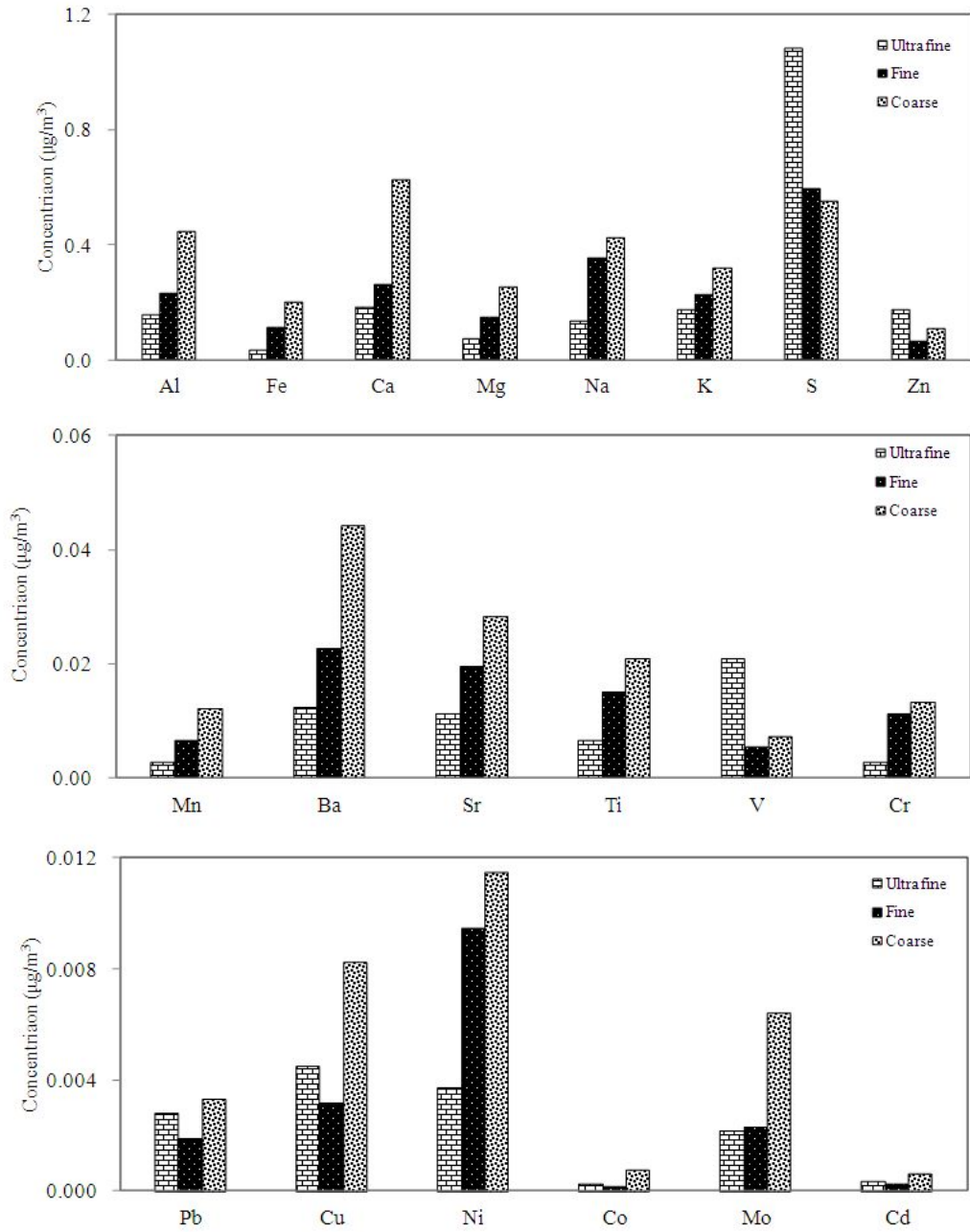


Figure 8. Comparison of elemental concentrations in ultrafine, fine and coarse particles.

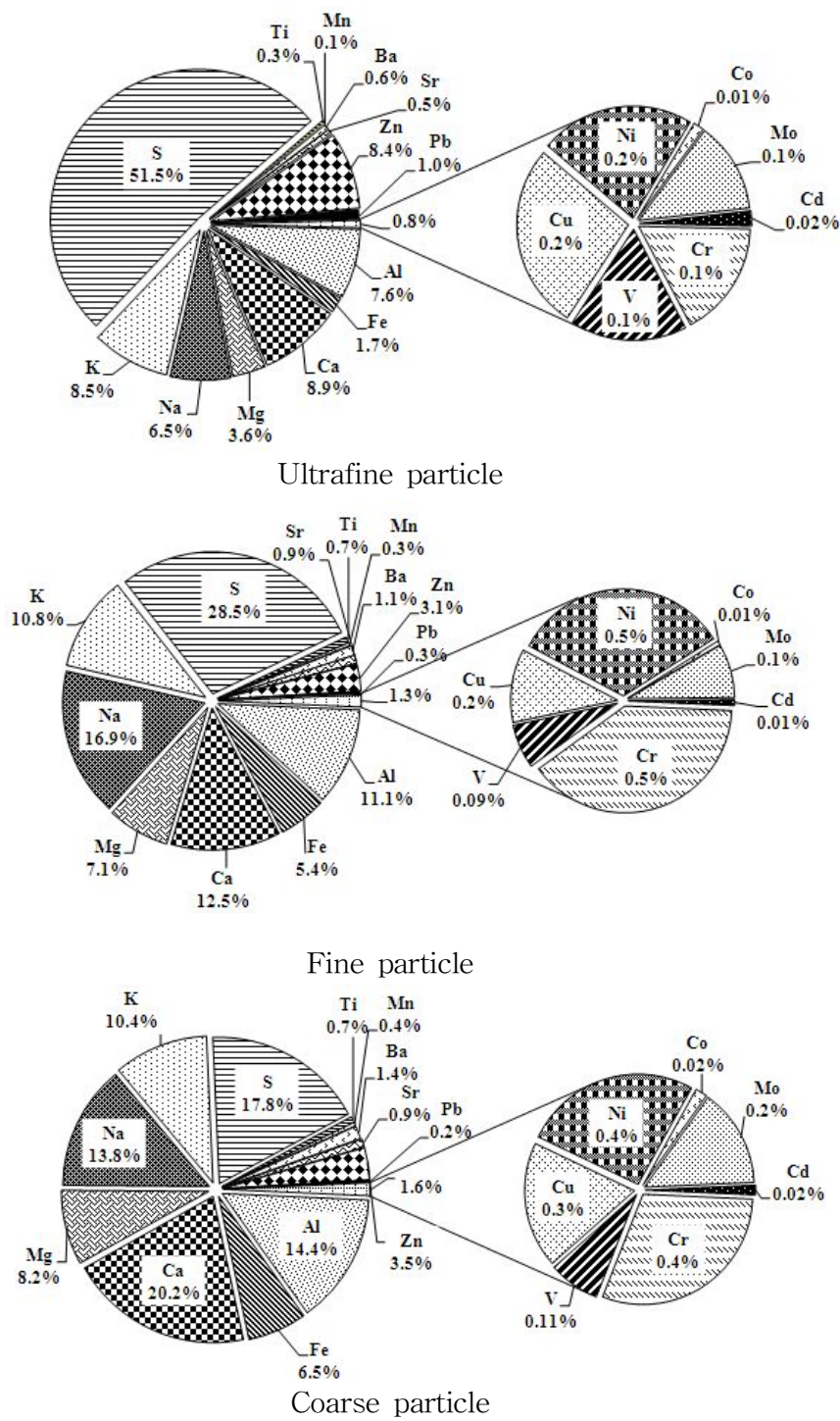


Figure 9. Composition ratios of elemental components in ultrafine, fine and coarse particles.

2.3 산성화 및 중화 특성

2.3.1 산성화 특성

채취한 에어로졸 성분들 중에서 산성 음이온의 농도와 염기성 양이온의 농도 합을 비교하여 에어로졸의 산성화 특성을 조사하였다. 그리고 이들의 입경별 특성을 조사하기 위하여 전체, 극미세, 미세, 조대입자로 나누어 비교해 보았다.

대기 에어로졸의 산성화가 황산, 질산, 염산 성분들에 의해서만 일어난다면, 이론적으로 이들 음이온 농도의 합과 수소이온을 포함한 양이온 농도의 합은 일치해야 한다. 그러나 산성화에 기여하는 일부 미량 성분들이 분석 대상에서 제외되었고, 또한 분석 데이터 역시 오차를 수반하기 때문에 위의 두 값은 다소 차이를 보일 것으로 추측된다. 그러나 주요 성분들을 대부분 분석하였고, 데이터가 어느 정도 정확도를 유지할 경우, 두 값은 대체적으로 비슷한 수치를 나타낼 것으로 기대된다.

본 연구에서는 에어로졸의 이온 분석 결과를 이용하여 산성 음이온 당량농도의 합과 염기성 양이온 당량농도의 합을 상호 비교함으로써 대기 에어로졸의 산성화 특성을 조사하였다. 대기 중으로 방출된 황산화물(SO_x)과 질소산화물(NO_x)이 산화 과정을 거쳐 각각 H₂SO₄, HNO₃의 형태로 대기 에어로졸에 유입되고, 입자상 황산염과 질산염 형태로 존재한다. 따라서 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 농도를 측정하면 대략적으로 H₂SO₄, HNO₃에 의한 산성화 기여도를 평가할 수 있다. 이를 위해 대표적인 무기산성 음이온 SO₄²⁻와 NO₃⁻를 중심으로 이들의 산성화 기여율을 조사하였다.

또한 이를 기초로 이온 성분들 중에서 수소이온과 중화작용을 나타내는 염기성 이온([H⁺]+[NH₄⁺]+[Ca²⁺])들의 당량농도 합과, 주요 산성음이온([SO₄²⁻]+[NO₃⁻])의 당량 농도 합 간의 상관관계를 입경별로 조사하였다. Figure 10에서 보인 결과와 같이 전체적으로 상관계수(r)가 0.921로 양호한 상관성을 나타내었다. 5회에 걸쳐 측정된 결과를 전체적으로 평균한 결과로부터 염기성 양이온과 산성 음이온 당량농도 합 간의 상관성을 회귀분석법으로 조사하였다. 이 결과, 상관분석 추세선의 기울기는 1.274로 염기성 양이온보다 산성 음이온이 다소 큰 농도를 나타내었다.

또한 이들 성분들의 농도를 입경별로 비교해 보면, SO₄²⁻는 극미세, 미세, 조대입자에서 각각 61.41, 27.05, 9.67 µeq/L를 나타내어 극미세입자에서 높은 농도를 보였다. 반면, NH₄⁺성분은 극미세, 미세, 조대 각각 6.37, 16.25, 13.95 µeq/L 조대입자에서 높은 농도를 나타내었다. 따라서 이와 반대로 NO₃⁻와 Ca²⁺ 성분은 조대입자일수

록 농도가 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 수소이온을 포함한 염기성 양이온과 산성 음이온 당량농도 합 간의 상관계수는 극미세, 미세, 조대 입자에서 각각 0.937, 0.737, 0.882로 극미세 입자에서 가장 좋은 상관성을 나타내었다. 또 이 추세선의 기울기는 모두 1 이상이었다. 이러한 결과들을 종합해 보면, 극미세 입자에서는 H₂SO₄에 의한 산성화 기여율이 높고, 상대적으로 조대 입자에서는 HNO₃에 의한 산성화 기여율이 커지는 것으로 판단된다. 그리고 이들의 중화에는 암모니아와 탄산칼슘이 기여하고 있음을 알 수 있었다.

Table 11. Comparison between the sums of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in particles.

Overall				Ultrafine particle			
Cation(μeq/L)		Anion(μeq/L)		Cation(μeq/L)		Anion(μeq/L)	
H ⁺	4.57	NO ₃ ⁻	12.63	H ⁺	2.53	NO ₃ ⁻	6.37
NH ₄ ⁺	18.82	SO ₄ ²⁻	26.95	NH ₄ ⁺	51.74	SO ₄ ²⁻	61.41
Ca ²⁺	10.28			Ca ²⁺	3.85		
Total	33.67	Total	39.58	Total	58.12	Total	67.78
Fine particle				Coarse particle			
Cation(μeq/L)		Anion(μeq/L)		Cation(μeq/L)		Anion(μeq/L)	
H ⁺	3.81	NO ₃ ⁻	16.25	H ⁺	5.96	NO ₃ ⁻	13.95
NH ₄ ⁺	16.13	SO ₄ ²⁻	27.05	NH ₄ ⁺	3.71	SO ₄ ²⁻	9.67
Ca ²⁺	13.47			Ca ²⁺	11.90		
Total	33.41	Total	43.30	Total	21.57	Total	23.62

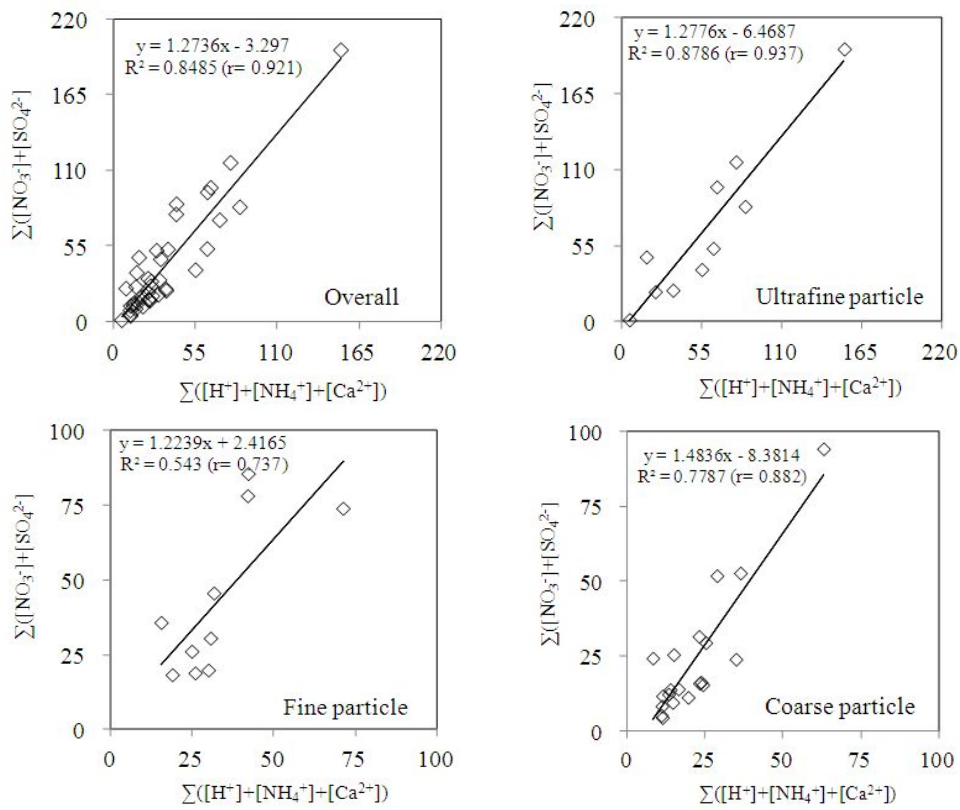


Figure 10. Correlations between the sums of equivalent concentrations of neutralizing substances and acidic anions in particles.

2.3.2 중화 특성

대기 중의 산성 물질들은 대부분 NH_3 , CaCO_3 , MgCO_3 등과 같은 염기성 물질에 의해 중화되고, 이 중 NH_3 , CaCO_3 이 주로 중화에 기여하고 있는 것으로 알려져 있다. 이들 두 물질에 의한 중화는 다음 식으로부터 중화인자(neutralization factor, NF)를 구하여 그 기여도를 평가할 수 있다(Galloway *et al.*, 1989).

$$\text{NF}_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]}$$

$$\text{NF}_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]}$$

위의 식에서 $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{Ca}^{2+}]$ 는 각 성분의 당량농도이다. 본 연구에서는 에어로졸의 이온 분석 결과로부터 위 식에 의해 중화인자를 구하여 주요 염기성 성분(NH_3 , CaCO_3)들에 의한 중화율을 입경별로 조사하였다.

Table 12의 결과에서 보인 바와 같이 NH_3 에 의한 중화율은 50%이고 CaCO_3 에 의한 중화율은 42%를 나타내었다. 이를 극미세, 미세, 조대 입자별로 구분하여 살펴보면, NH_3 에 의한 중화율은 극미세, 미세, 조대 입자에서 각각 78, 44, 28%로 극미세 입자에서 NH_3 에 의한 중화가 가장 많이 일어났음을 알 수 있다. 반면에 CaCO_3 에 의한 중화율은 극미세, 미세, 조대 입자에서 각각 7, 36, 62%로 조대 입자에서 CaCO_3 에 의한 중화가 더 많이 일어났음을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과들로부터 에어로졸에서 산성물질의 중화는 주로 NH_3 , CaCO_3 두 성분에 의해 일어나고 있고, 극미세 입자에서는 NH_3 , 조대입자에서는 CaCO_3 성분이 중화에 더 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

Table 12. Neutralization factors by NH_3 and CaCO_3 in particles.

Species	$\text{NF}_{\text{NH}_4^+}$	$\text{NF}_{\text{Ca}^{2+}}$
Overall	0.50	0.42
Ultrafine Particle	0.78	0.07
Fine Particle	0.44	0.36
Coarse Particle	0.28	0.62

3. 황사 에어로졸 성분의 입경분포 특성

3.1 황사입자의 입경별 농도 비교

황사는 아시아 대륙의 건조지대인 타클라마칸, 몽골고원의 고비사막, 황토고원에 서 발생한 토양입자가 편서풍을 타고 장거리 이동하여 중국, 우리나라, 일본 등에 직접적인 영향을 주는 현상이다(최순호 등, 2009; 김애리 등, 2006; Husar, 2001). 황사는 알칼리 성분을 다량 포함하고 있어 산성비와 산성토양을 중화시키는 역할을 한다. 그리고 해양 프랑크톤에 무기염류를 제공함으로써 마그네슘 등의 성분이 식물성장을 촉진시킨다는 긍정적인 측면도 있다. 하지만 황사입자는 시정과 대기질 악화의 중요한 원인이 되고 있다. 더욱이 정밀기계의 손상 등 각종 재산상의 피해를 일으키고, 호흡기와 안질환을 유발하는 등 그 피해가 광범위하게 나타나고 있다(Kang, 2009). 이러한 황사의 발생과 피해에 대한 관심이 고조되면서 황사의 장거리 이동현상을 체계적으로 규명하기 위한 연구들이 다양하게 이루어지고 있다(고희정, 2010; 최규훈 등, 2003; Carmichael *et al.*, 2001; Lin, 2001; Chung *et al.*, 1996).

우리나라에서 황사강도의 예보기준은 1시간 평균 PM_{10} 미세먼지 농도를 기준으로 약한 황사($400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 미만), 강한 황사($400\sim 800 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 매우 강한 황사($800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상)로 구분하고 있다. 1시간 평균 미세먼지농도가 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상이 2시간 이상 지속되면 황사주의보를 발령한다. 그리고 $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상 농도로 2시간 이상 지속될 것으로 예상되면 황사경보 등의 특보를 발령하고 있다(Asian dust center, 2009).

본 연구기간에는 2차 측정 기간인 2010년 3월 20일과 6차 측정 기간인 2011년 5월 1일 황사가 발생하였다. 이 시기에 제주도 고산지역에서는 2010년 3월 20일 19시부터 21일 02시 사이에 $500\sim 1789 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 미세먼지농도가 관측되었고, 20일 22시에 $1789 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 기록하여 기상 기록 이후 최고의 농도를 나타내었다(기상청 2010). 이때 발생한 황사는 Figure 11과 같이 고비사막 및 중국 북부지방에서 발생하여, 발해만과 중국 동해안을 거쳐 제주도로 유입되었다. 또한 6차 측정 시기에는 2011년 5월 1일 12시부터 3일 07시까지 $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상의 미세먼지를 나타내었고, 2일 09시부터 16시까지는 $500\sim 600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 황사가 관측되었다. 이 황사는 Figure 12와 같이 몽골에서부터 시작하여 주요 황사 발원지(중국 건조지대, 내몽골고원, 황토고원 및 만주)를 거쳐 우리나라로 유입되었다. 이 황사는 1일부터 4일까지 가장

오래 지속된 황사로 기록되었고, 황사기간에 토양성분이 급격히 증가한 경향을 보인 것으로 보고되었다(국립환경과학원, 2011).

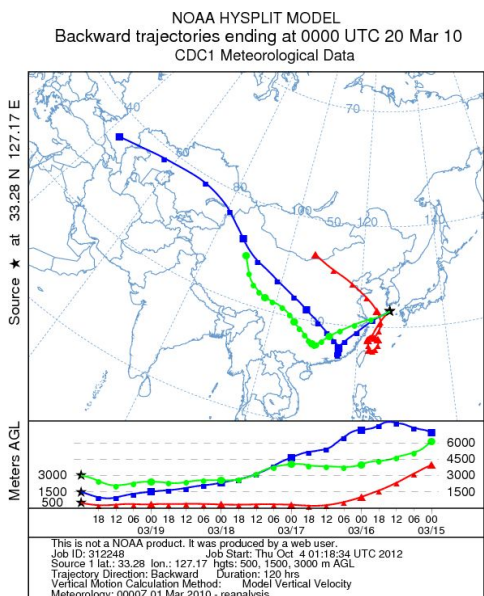


Figure 11. 5-Day backward trajectories for the first Asian Dust on March 20, 2010 in Jeju.

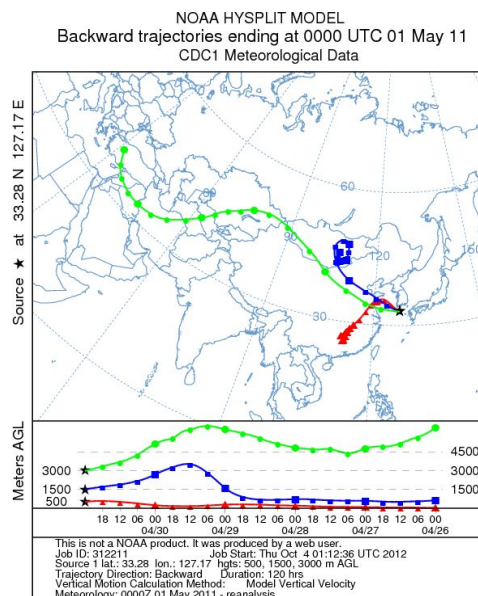


Figure 12. 5-Day backward trajectories for the second Asian Dust on May 1, 2011 in Jeju.

2회의 황사 기간 중 2010년 3월 황사에서 이온성분의 농도는 HCO_3^- , nss-SO_4^{2-} 가 높은 농도를 나타내었고, 원소 성분은 $\text{S} > \text{Ca} > \text{Na}$ 순으로 높게 나타났다. 2011년 5월 황사에서는 HCO_3^- , NO_3^- 의 농도가 높았고, 원소 성분은 $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Ca}$ 순으로 높은 농도를 나타내었다. 이처럼 2010년 3월 황사에서는 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} , S이 높은 농도를 나타낸 반면, 2011년 5월 황사에서는 NO_3^- , Al, Fe, Ca 등이 높은 농도를 나타내어 서로 다른 특징을 보이고 있다. 이러한 원인은 2010년 3월 황사가 중국 동부의 산업지역을 통과하여 유입되었지만, 2011년 5월 황사는 내몽골고원과 황토고원을 거쳐 직접적으로 한반도로 유입되었기 때문인 것으로 추정된다.

에어로졸에서의 수용성 이온성분의 조성을 살펴본 결과, 인위적 성분(nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^-)은 3월 황사에서는 29.1%, 5월 황사에서는 27.5%이었다. 인위적 성분의 조성비는 2011년 5월 황사에 비해 2010년 3월 황사에서 높은 비율을 나타내었다.

반면에 토양기원의 nss-Ca^{2+} , HCO_3^- 조성은 2010년 3월 황사기간에는 두 성분의 조성이 각각 11.9, 47.5%(전체 59.4%)이었고, 2011년 5월 황사에서는 두 성분의 조

성이 각각 15.3, 37.5%(전체 52.8%)이었다. 따라서 $nss-Ca^{2+}$ 성분은 2010년 5월 황사, HCO_3^- 성분은 2011년 3월 황사에 더 큰 비율을 나타낸 것으로 확인되었다. 또한 해양성분(Na^+ , Cl^-)의 조성은 2010년 3월 황사에서 8.6%, 2011년 5월 황사에서 17.5%의 비율을 차지하였다.

또한 황사입자에서 원소성분들의 조성비를 보면 인위적 성분(S, Zn, Pb)은 2010년 3월에 43.7%, 2011년 5월에 4.2%로 2010년 3월 황사가 2011년 5월 황사에 비해 약 10배 정도 더 높은 비율을 보였다. 반면에 토양기원(Al, Ca, Fe)의 조성은 2010년 3월에 27.0%, 2011년 5월에 71.1%로 2011년 5월 황사가 2010년 3월 황사보다 토양성분의 조성비가 현저히 증가하는 것으로 확인되었다.

이러한 이유는 앞의 이온성분의 경우와 마찬가지로 두 황사의 유일경로 차이에 기인한 것으로 추정된다. 2010년 3월 황사는 빠른 속도로 이동하여 중국 동부의 산업지역을 통과하였고, 한반도에 체류시간이 짧았다. 따라서 중국에서 발생한 인위 오염물질의 황사와 함께 유입된 것으로 추정된다. 반면에 2011년 5월 황사의 경우, 내몽골고원과 황토고원을 거쳐 직접적으로 한반도로 유입되었다. 그리고 장기간 지속적으로 한반도 대기질에 영향을 미쳤고, 상대적으로 토양입자의 유입이 많았던 것으로 판단된다. 이러한 결과는 토양성분의 농도가 높고 상대적으로 유해 중금속 성분의 농도가 낮았다는 국립환경과학원의 보고와도 잘 일치하는 결과이다(국립환경과학원, 2011).

또 황사입자에서 이온과 원소 성분의 입경별 분포를 조사하여 Figure 13에 나타내었다. 그림의 결과에서 보듯이 수용성 이온성분 중 $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+ 은 대체적으로 두 황사 기간에 모두 극미세입자에서 높은 농도를 나타내었다. 그러나 앞의 비황사 기간의 입경분포에서와 달리 부분적으로 조대입자에서도 다소 농도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이처럼 $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+ 성분이 비황사 입자와 다른 입경분포 경향을 나타내는 이들 황산암모늄 염 성분들이 황사의 조대입자에 흡착되었거나 조대입자 표면에서 아황산가스가 산화반응을 일으켰기 때문인 것으로 판단된다.

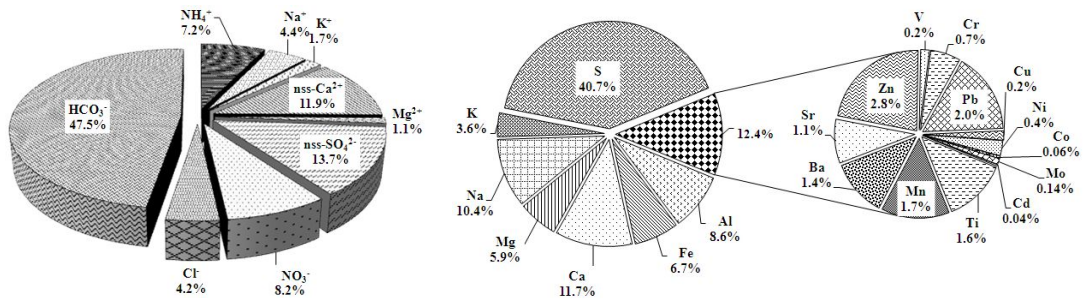
K^+ 의 농도 역시 앞의 비황사 기간과 달리 조대입자에서도 농도가 증가하는 다른 패턴을 보이고 있다. 이는 K^+ 의 상당 부분이 토양입자로부터 유입되고 있음을 의미하는 결과이다. Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- 은 황사 시에 비황사 시와 마찬가지로 조대입자에서 일산형 분포를 나타내었다. 또한 원소성분의 입경별 분포를 조사해 본 결과, 토양 기원의 Al, Ca, Fe, Ba 등은 대부분 조대입자 영역에서 높은 농도를 나타내었

으며, 반면에 S, Pb, Zn, K, Mg, V은 황사 시 미세입자와 조대입자 영역에서 높은 농도를 나타내는 이산형 분포를 나타내었다.

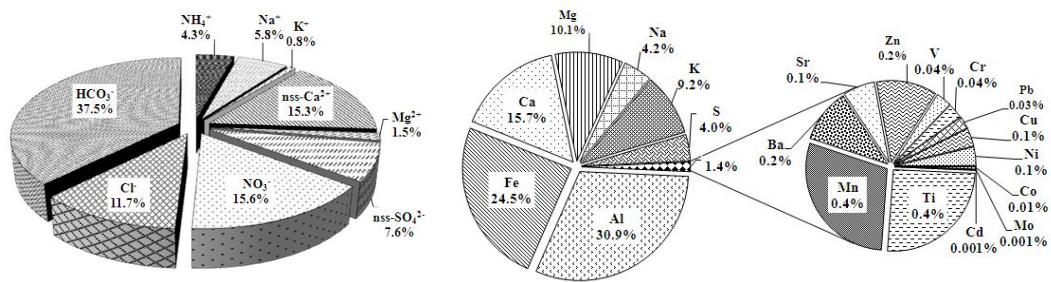
Table 13. Ionic and elemental concentrations of atmospheric aerosols during Asian Dust periods.

species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, ng/m^3) ¹⁾		
	2 nd (2010/3)	6 th (2011/5)	Mean
H ⁺	0.0 ₀₁	0.0 ₀₀₆	0.0 ₀₁
NH ₄ ⁺	9.7	2.9	6.3
Na ⁺	5.9	3.9	4.9
K ⁺	2.3	0.5	1.4
nss-Ca ²⁺	16.1	10.4	13.2
Mg ²⁺	1.5	1.0	1.2
nss-SO ₄ ²⁻	18.5	6.1	11.8
NO ₃ ⁻	11.1	10.4	10.8
Cl ⁻	5.7	7.8	6.8
HCO ₃ ⁻	64.1	25.1	44.6
Al	2704.7	21651.7	12178.2
Fe	2119.9	17182.0	9651.0
Ca	3669.7	11015.0	7342.4
Mg	1863.7	7068.5	4466.1
Na	3275.4	2978.0	3126.7
K	1134.8	6481.4	3808.1
S	12818.6	2771.8	7795.2
Zn	868.9	119.5	494.2
Ti	496.6	253.3	374.9
Mn	536.8	288.1	412.5
Ba	448.8	106.7	277.7
Sr	344.3	62.9	203.6
V	68.8	30.8	49.8
Cr	235.9	30.2	133.1
Pb	632.6	24.1	328.3
Cu	72.5	36.1	54.3
Ni	119.2	36.8	78
Co	20.1	5.9	13
Mo	45.3	0.8	23
Cd	11.4	0.9	6.1

¹⁾Units: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - H⁺, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, nss-Ca²⁺, Mg²⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, HCO₃⁻
 ng/m^3 - Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, STi, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd



2nd (March 20, 2010)



6th (May 1, 2011)

Figure 13. Composition ratios of ionic and elemental components for Asian Dust periods.

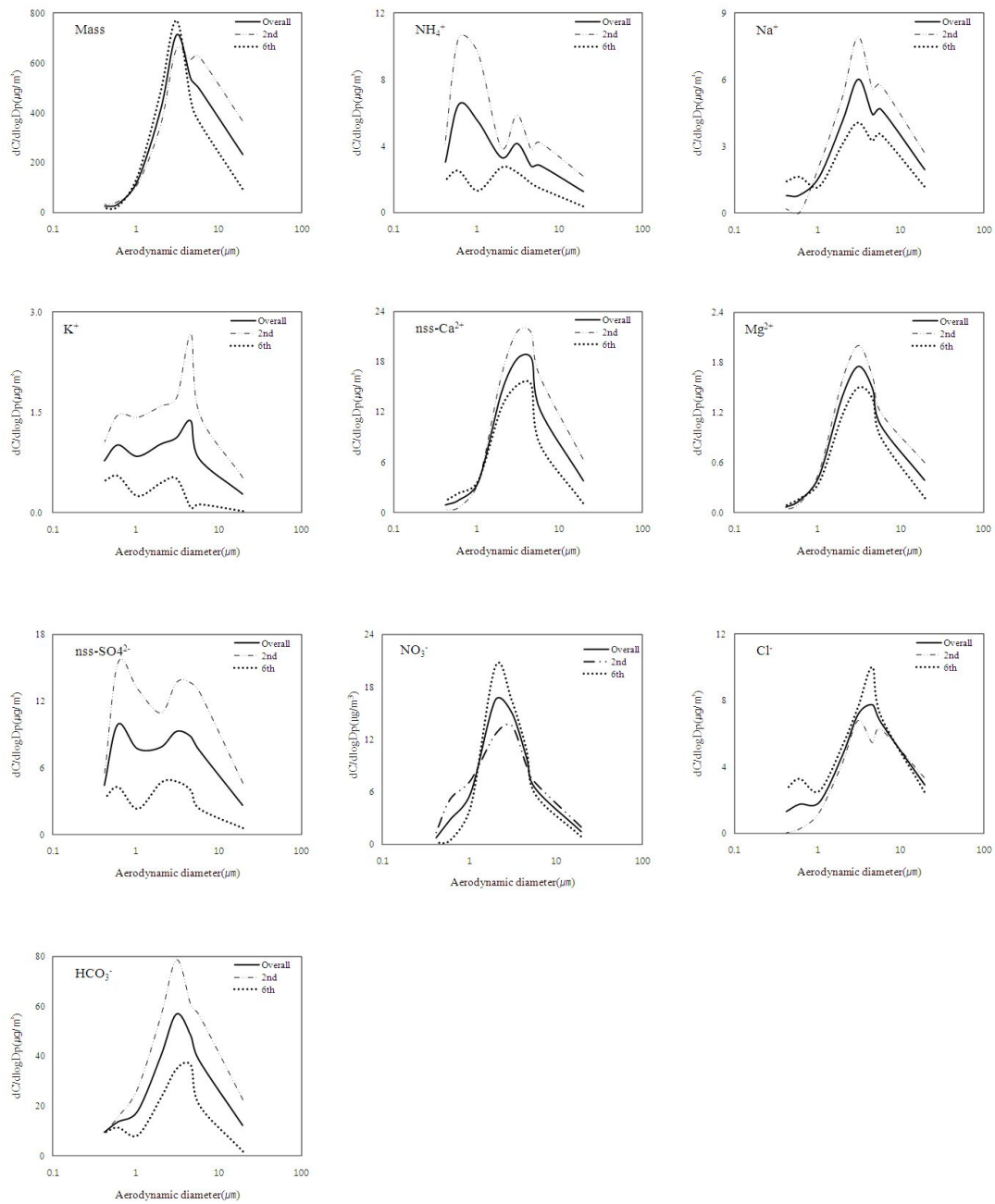


Figure 14. Size distribution of ionic concentrations of Asian Dust particles.

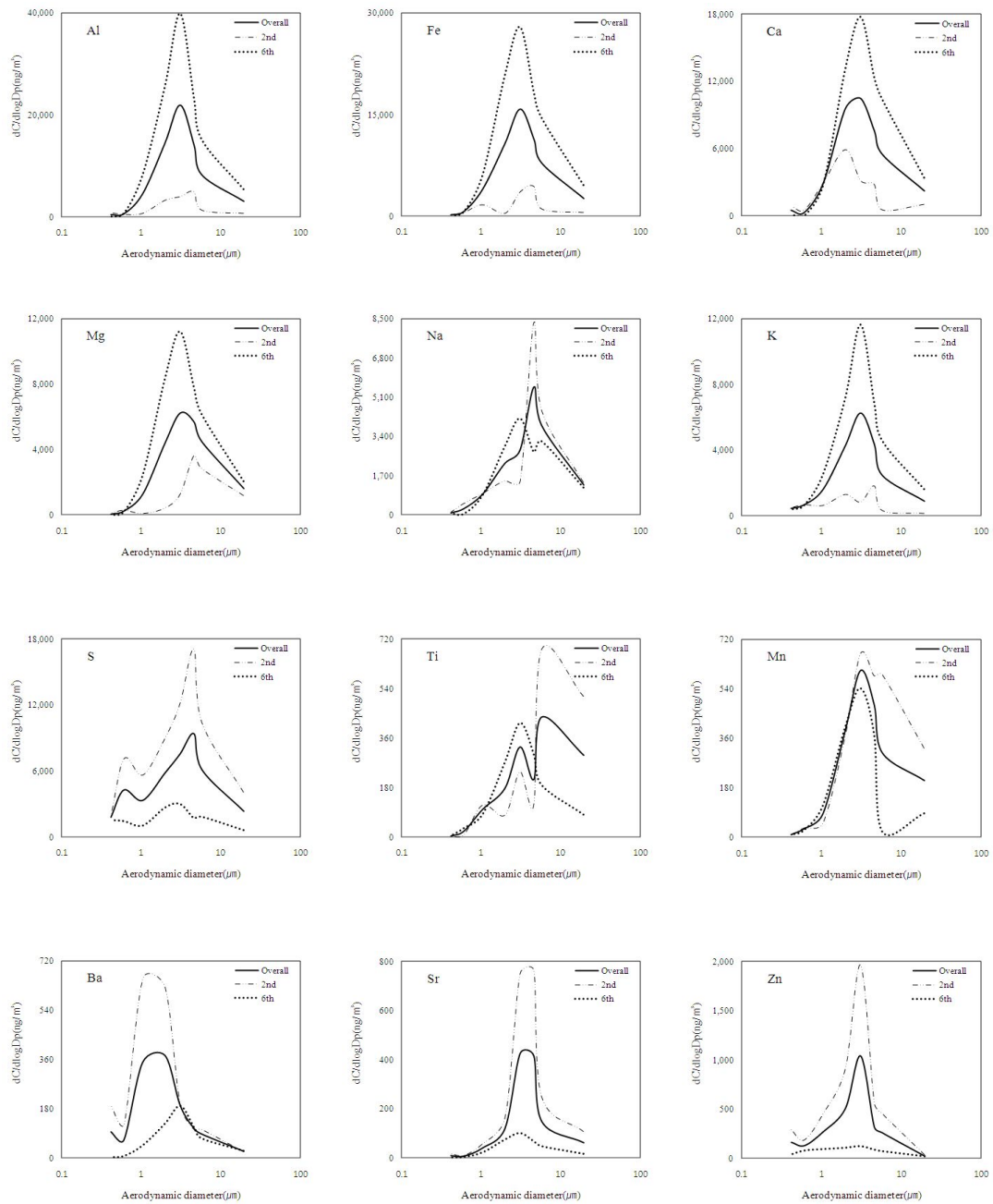


Figure 15. Size distribution of elemental concentrations of Asian Dust particles.

(Continued)

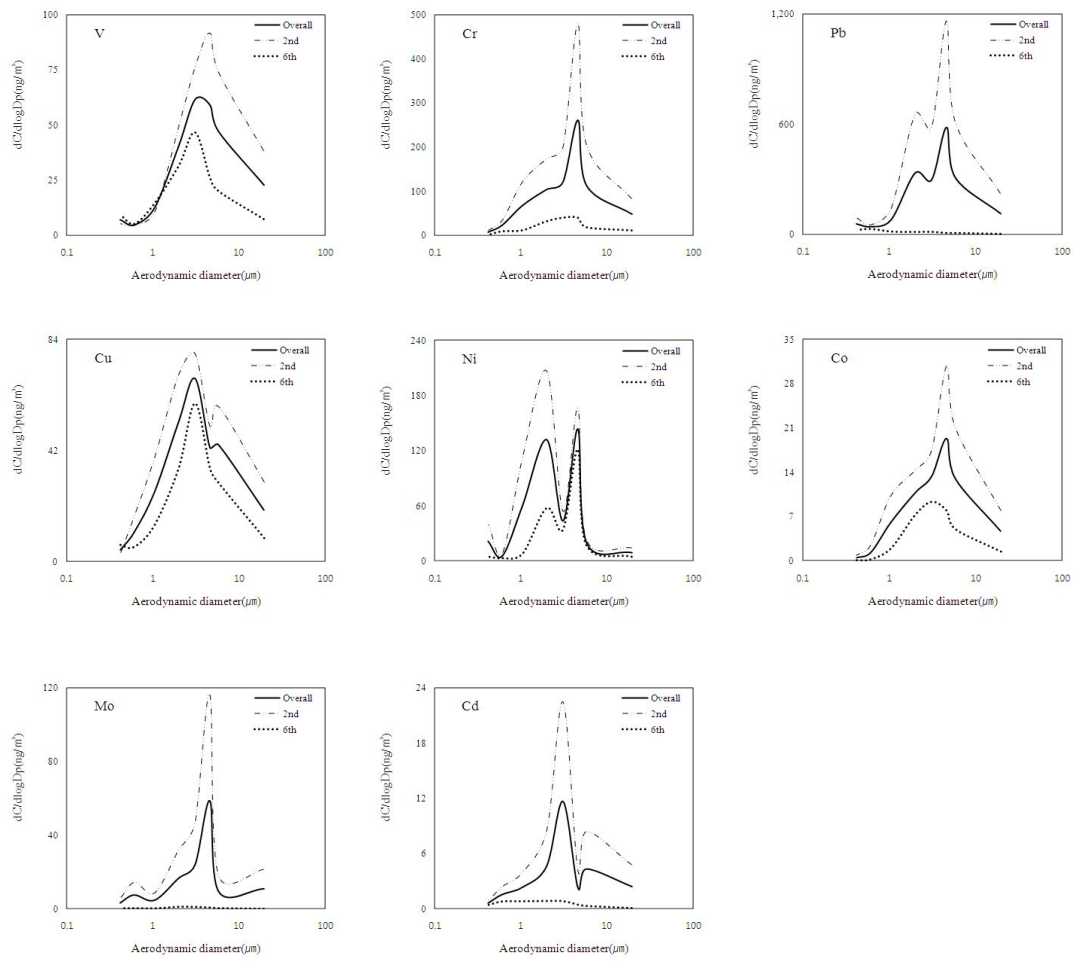


Figure 15. Size distribution of elemental concentrations of Asian Dust particles.

3.2 황사입자의 입경별 분포 비교

황사 에어로졸을 입자크기 영역별로 크게 극미세(U), 미세(F), 조대(C) 입자 세 가지로 분류하여, 각각의 분포 특성과 분포비(U/F, U/C, F/C)를 조사하였다. 먼저 이온 성분들의 농도를 보면, 대부분의 성분들이 조대 > 미세 > 극미세 입자 순으로 높은 농도를 나타내었다. 이러한 분포 경향은 비황사 기간에 주요 2차 오염물질 성분들이 주로 미세입자 영역에 분포했던 것과는 다른 특성이다. 2010년 3월 황사 시 주요 성분들의 입경별 농도를 보면, NH_4^+ 을 제외한 모든 성분들이 조대 > 미세 > 극미세 입자 순으로 높은 농도를 보였다. 그러나 2011년 5월 황사는 K^+ , NO_3^- 성분을 제외하고 모든 성분이 조대 > 미세 > 극미세 입자 순으로 높은 농도를 나타내었다.

또 입자크기 영역별 농도 분포비는 2010년 3월 황사 시 NH_4^+ 을 제외한 모든 성분들이 1 이하의 값을 나타내었다. 이는 대체적으로 황사입자 성분들이 대부분 극미세, 미세입자 영역보다는 조대 입자 영역에서 분포하는 것을 의미한다. 반면에 NH_4^+ 의 경우에는 F/C 비가 1 이상의 값을 보였고, U/F, U/C 분포비는 1 미만의 값을 나타내어 상대적으로 미세입자 영역에 많이 분포하는 것으로 확인되었다. 2011년 5월 황사의 경우에는 NH_4^+ , K^+ , NO_3^- , nss-SO_4^{2-} 를 제외한 나머지 성분들이 모두 1 이하의 분포비를 나타내었다. NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} 성분들은 U/F 분포비가 1 이상의 값을 나타내었지만, U/C, F/C 분포비는 1 미만의 값을 나타내어 조대 > 극미세 > 미세 입자에 분포하는 것으로 확인되었다. K^+ 은 이러한 분포비가 모두 1 이상의 값을 나타내어 조대입자 영역보다는 극미세 또는 미세입자 영역에 분포되는 특성을 나타내었다. 또 NO_3^- 는 F/C 분포비가 1 이상을 나타내어 미세입자 영역에 더 많이 분포되고 있는 것으로 조사되었다.

Figure 16~17은 황사입자의 주요 성분들의 조성을 입자크기 영역별로 조사한 결과이다. 그림에서 보듯이 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} 성분은 2010년 3월, 2011년 5월 황사 모두 극미세 > 미세 > 조대입자 순으로 높은 조성비를 나타내었다. 그러나 nss-Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 등의 토양, 해양 기원 성분들은 두 황사시기에 조대 > 미세 > 극미세입자 순의 조성비를 나타내어 앞의 인위성분들과는 상반된 분포를 나타내었다. 그리고 2회의 황사 기간에 HCO_3^- 성분은 모든 영역에서 조성비가 크게 증가하는 경향을 보였고, 특히 조대입자 영역에서 증가가 두드러진 것으로 확인되었다.

또한 원소성분들의 농도를 입자크기 영역별로 비교해 본 결과, 2010년 3월 황사에

서는 Ca, Ba, Ni 성분이 미세입자 영역에서 높은 농도를 보였고, 나머지 성분은 조대입자 영역에서 높은 농도를 보였다. 그리고 2011년 5월 황사에서는 Pb는 극미세, Cd는 미세입자 영역에 나머지 성분은 조대입자 영역에서 높은 농도를 나타내었다.

원소 성분의 입자크기 영역별 분포비(U/F, U/C, F/C)는 2010년 3월 황사의 경우 Ca, Ba, Ni를 제외한 모든 성분들이 1 이하의 값을 나타내었다. 그러나 Ca, Ba, Ni의 경우 F/C 비가 1 이상으로 미세입자 영역에 더 많이 분포되는 경향을 보였다. 반면에 2011년 5월 황사의 경우에는 Pb, Cd를 제외한 모든 원소성분들이 모두 1 이하의 값을 나타내어 대체적으로 조대입자 영역에 많이 분포하는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 Pb는 U/F, U/C, F/C 분포비가 모두 1 이상의 값을 나타내었고, 극미세 > 미세 > 조대입자 영역 순으로 분포되는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 Cd는 F/C의 값이 1이상으로 미세입자 영역에 더 많이 분포되는 것으로 조사되었다.

또 Figure 16~17의 결과와 같이 입자 영역별 원소 조성비율을 비교해 보면, S은 2010년 3월 황사 시에 극미세, 미세, 조대 입자에서 각각 56.6, 37.5, 39.4%를 나타내었다. 그리고 2011년 5월 황사에서는 이들 영역에서의 조성비가 각각 46.7, 3.5, 2.8%를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 S은 황사입자에서도 주로 극미세입자 영역에 많이 분포하는 것으로 보인다. 그러나 2010년 3월의 경우와 같이 아주 심한 황사 시에는 조대입자 영역에서의 분포비도 비황사 시에 비해 크게 증가하는 특성을 보이고 있다. 또한 토양과 인위적(또는 biomass) 발생기원을 동시에 나타내는 K과 Zn 성분 역시 극미세입자 영역에서 높은 조성을 보였다. 반면에 토양의 지표성분인 Ca의 경우 2010년 3월 황사에서는 극미세, 미세, 조대입자 영역에서 각각 9.2, 22.1, 7.2%이었고, 2011년 5월 황사는 각각 2.4, 14.5, 16.7%이었고, Fe은 극미세, 미세, 조대입자 영역에서 각각 4.6, 6.1, 7.4%와 12.1, 25.3, 24.4%를 나타내었다. Al 또한 2010년 3월 황사에서 조성비가 극미세, 미세, 조대입자 영역에 각각 7.8, 9.1, 8.5%, 2011년 5월 황사에서는 각각 13.8, 32.1, 30.7%로 미세와 조대입자 영역에서 상대적으로 높은 조성을 나타내었다. 이러한 결과들로 보아 토양성분들의 조성은 대체적으로 조대입자 영역에서 큰 비중을 차지하고 있는 것으로 확인되었다.

Table 14. Concentration and their ratios of ionic and elemental components in ultrafine, fine and coarse particle during Asian Dust event on March 20, 2010.

species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, ng/m^3) ¹⁾			Ratio		
	Ultrafine(U)	Fine(F)	Coarse(C)	U/F	U/C	F/C
NH_4^+	3.1	3.5	3.2	0.9	1.0	1.1
Na^+	0.0 ₅	1.6	4.3	0.0 ₃	0.0 ₁	0.4
K^+	0.5	0.7	1.1	0.8	0.5	0.7
nss- Ca^{2+}	0.2	4.2	11.7	0.0 ₅	0.0 ₂	0.4
Mg^{2+}	0.0 ₃	0.5	1.0	0.1	0.0 ₃	0.5
nss- SO_4^{2-}	4.4	5.8	8.2	0.8	0.5	0.7
NO_3^-	1.3	4.5	5.3	0.3	0.3	0.9
Cl^-	0.1	1.2	4.5	0.0 ₄	0.0 ₁	0.3
HCO_3^-	5.4	18.6	40.1	0.3	0.1	0.5
Al	264.3	812.0	1628.4	0.3	0.2	0.5
Fe	153.8	545.4	1420.7	0.3	0.1	0.4
Ca	311.7	1981.3	1376.8	0.2	0.2	1.4
Mg	82.5	104.9	1676.3	0.8	0.1	0.1
Na	132.9	557.2	2585.3	0.2	0.1	0.2
K	256.9	435.1	442.8	0.6	0.6	1.0
S	1910.2	3351.6	7556.9	0.6	0.3	0.4
Ti	2.4	48.6	445.6	0.1	0.0 ₁	0.1
Mn	9.1	88.2	439.5	0.1	0.0 ₂	0.2
Ba	70.5	306.7	71.6	0.2	0.9	4.3
Sr	6.4	48.7	289.2	0.1	0.0 ₂	0.2
Zn	107.1	304.9	456.9	0.4	0.2	0.7
V	2.1	12.5	54.2	0.2	0.0 ₄	0.2
Cr	9.8	68.5	157.6	0.1	0.1	0.4
Pb	32.8	169.1	430.7	0.2	0.1	0.4
Cu	4.0	24.9	43.7	0.2	0.1	0.6
Ni	11.2	72.5	35.5	0.2	0.3	2.0
Co	0.7	5.7	13.7	0.1	0.1	0.4
Mo	4.2	8.7	32.4	0.5	0.1	0.3
Cd	0.7	2.8	7.9	0.2	0.1	0.4

¹⁾Units; $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - NH_4^+ , Na^+ , K^+ , nss- Ca^{2+} , Mg^{2+} , nss- SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^-

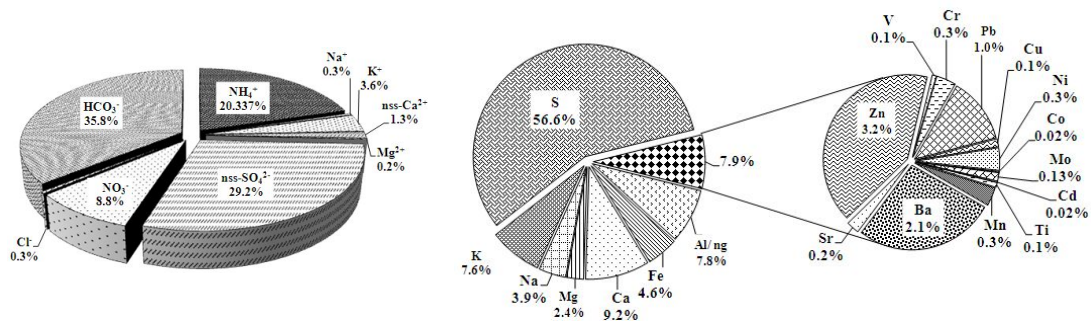
ng/m^3 - Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, STi, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd

Table 15. Concentration and their ratios of ionic and elemental components in ultrafine, fine and coarse particle during Asian Dust event on May 1, 2011.

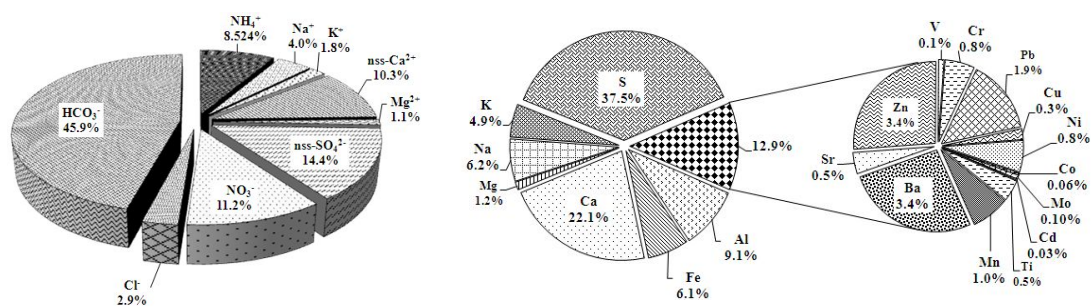
species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, ng/m^3) ¹⁾			Ratio		
	Ultrafine(U)	Fine(F)	Coarse(C)	U/F	U/C	F/C
NH_4^+	0.9	0.9	1.0	1.1	0.9	0.9
Na^+	0.7	0.9	2.2	0.7	0.3	0.4
K^+	0.2	0.2	0.1	1.4	1.8	1.3
nss- Ca^{2+}	0.8	3.5	5.9	0.2	0.1	0.6
Mg^{2+}	0.1	0.3	0.6	0.2	0.1	0.5
nss- SO_4^{2-}	1.6	1.6	1.9	1.0	0.9	0.8
NO_3^-	0.1	5.2	5.1	0.0 ₂	0.0 ₃	1.0
Cl^-	1.3	1.8	4.8	0.7	0.3	0.4
HCO_3^-	4.5	6.9	13.6	0.7	0.3	0.5
Al	193.9	7422.6	14035.1	0.0 ₃	0.0 ₁	0.5
Fe	170.3	5850.2	11161.5	0.0 ₃	0.0 ₂	0.5
Ca	33.1	3352.9	7629.0	0.0 ₁	0.0 ₀₄	0.4
Mg	43.2	2336.4	4688.9	0.0 ₂	0.0 ₁	0.5
Na	24.7	831.4	2121.8	0.0 ₃	0.0 ₁	0.4
K	218.5	2128.4	4134.6	0.1	0.0 ₅	0.5
S	656.5	817.7	1297.6	0.8	0.5	0.6
Ti	7.1	76.8	169.5	0.1	0.0 ₄	0.5
Mn	7.9	112.7	167.5	0.1	0.0 ₅	0.7
Ba	2.0	37.8	66.9	0.1	0.0 ₃	0.6
Sr	1.3	21.4	40.1	0.1	0.0 ₃	0.5
Zn	23.9	46.3	49.3	0.5	0.5	0.9
V	3.2	10.3	17.3	0.3	0.2	0.6
Cr	1.9	9.4	19.0	0.2	0.1	0.5
Pb	12.0	7.0	5.1	1.7	2.4	1.4
Cu	2.6	10.8	22.7	0.2	0.1	0.5
Ni	1.6	13.4	21.8	0.1	0.1	0.6
Co	0.1	2.0	3.9	0.0 ₄	0.0 ₂	0.5
Mo	0.1	0.3	0.3	0.5	0.4	0.8
Cd	0.3	0.4	0.3	0.7	0.9	1.4

¹⁾Units; $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - NH_4^+ , Na^+ , K^+ , nss- Ca^{2+} , Mg^{2+} , nss- SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^-

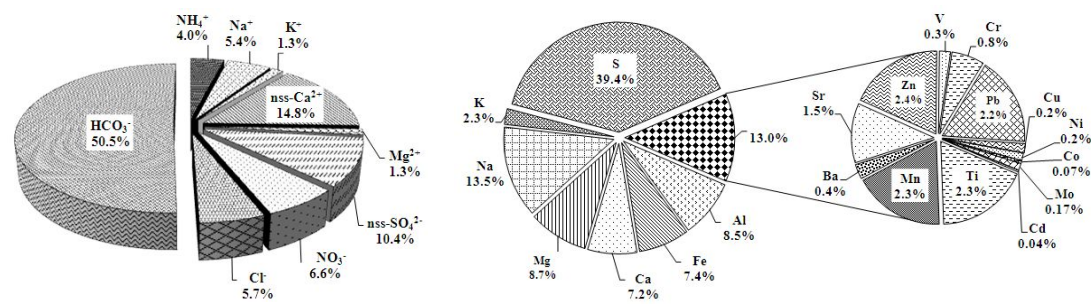
ng/m^3 - Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, STi, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd



Ultrafine particle

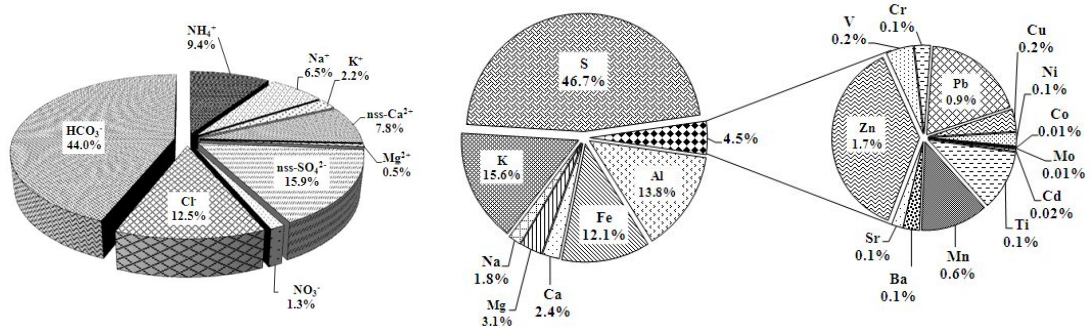


Fine particle

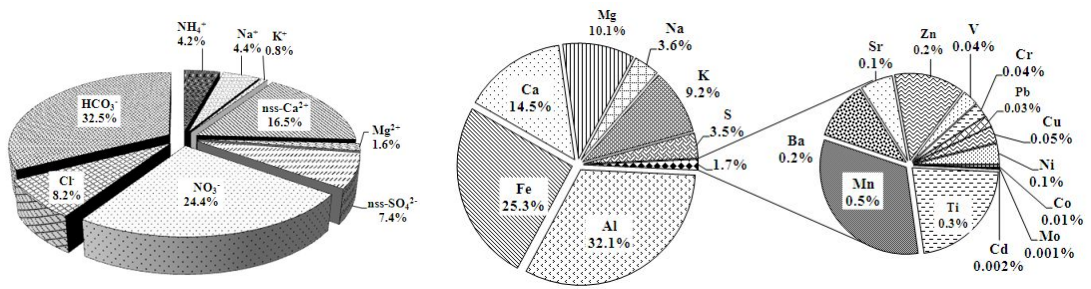


Coarse particle

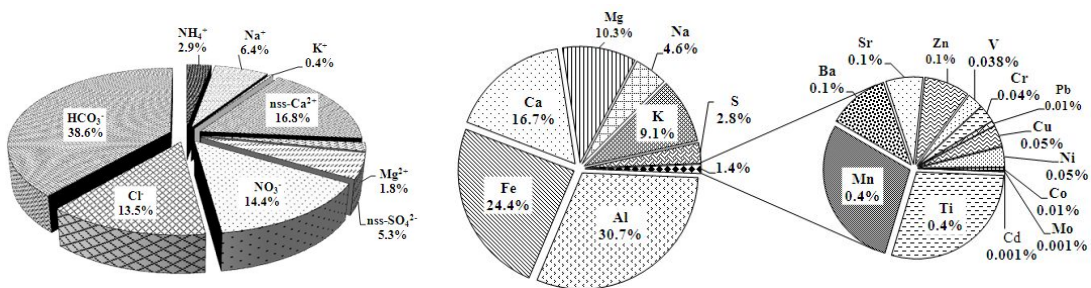
Figure 16. Composition ratios of ionic and elemental components in ultrafine, fine and coarse particles during Asian Dust event on March 20, 2010.



Ultrafine particle



Fine particle



Coarse particle

Figure 17. Composition ratios of ionic and elemental components in ultrafine, fine and coarse particles during Asian Dust event on May 1, 2011.

4. 황사와 비황사 입자 특성 비교

4.1 황사와 비황사 입자의 조성 비교

연구기간의 시료를 황사(2차, 6차)와 비황사(1차, 3차, 4차, 5차, 7차)로 분류하여 각 성분들의 농도와 그 농도비(AD/NAD)를 조사하였다. 우선 황사입자의 이온성분은 $\text{HCO}_3^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 순으로 높은 농도를 나타내었다. 반면에 비황사 입자의 이온성분은 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 순으로 높은 농도를 보였고, 황사 시에 HCO_3^- , nss-Ca^{2+} 성분이 비황사 시에 nss-SO_4^{2-} 성분의 농도가 증가한 것을 확인할 수 있었다.

원소성분은 황사 시에 $\text{Al} > \text{S} > \text{Na} > \text{Fe} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Pb} > \text{Ba} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{V} > \text{Sr} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Mo} > \text{Cd}$, 비황사 시에 $\text{S} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Al} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ti} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Mo} > \text{V} > \text{Cd} > \text{Co}$ 순으로 높은 농도를 나타내었다. 이처럼 원소성분은 황사 시에 토양기원 성분인 Al의 농도가 상승한 반면, 비황사 시에는 S 성분이 가장 높은 농도를 나타내었다.

또한 황사와 비황사의 농도비를 구하여 에어로졸 조성에 미치는 황사의 영향을 정량적으로 조사하였다. 성분별 황사/비황사 비를 비교해 보면, nss-Ca^{2+} 14.3, HCO_3^- 18.2, Al 9.9, Fe 17.0, Ca 5.7, Mn 14.9, Ti 11.4로 황사 시에 큰 증가율을 보였다. 이들 성분들은 주로 토양으로부터 유래되는 성분들로 황사 시에 토양입자의 유입이 크게 증가한 결과를 나타내었다. 반면에 인위성분들의 황사/비황사 비는 nss-SO_4^{2-} 2.1, NH_4^+ 3.5, NO_3^- 2.7, S 2.9, Zn 1.1, Pb 8.5로 앞의 토양성분들보다는 상대적으로 낮은 증가율을 나타내었다. 이는 황사 시에 토양입자는 물론 일부 인위적 성분들도 함께 유입되고 있음을 보여 주는 결과이다.

황사 시 이온성분의 조성은 인위적 성분(NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^-) 36.7%, 해염성분(Na^+ , Mg^{2+} , Cl^-) 16.4%, 토양성분(nss-Ca^{2+}) 16.7%를 나타내었고, HCO_3^- 이 28.4%로 높은 조성비를 보였다. 그러나 비황사 시에는 인위적 성분이 63.5%, 해염성분이 20.8%, 토양성분이 5.2%의 조성비를 나타내었고, HCO_3^- 는 6.8%로 감소하였다.

또한 원소 성분의 조성은 황사 시에 대표적인 토양성분(Al, Ca, Fe)이 57.2%로 가장 높은 조성을 나타내었고, 그 다음으로 해염 성분(Na, Mg)이 14.9%, 인위적 성

분(S, Zn, Pb)이 16.9%로 나타내었다. 반면에 비황사 시에는 이들 성분이 각각 34.1, 18.4, 34.3%의 조성을 보였다. 이러한 결과로 보아 비황사보다 황사 시에 토양과 해양 성분들의 조성이 상대적으로 더 크게 증가함을 확인할 수 있었다.

Table 16. Concentrations and their ratios of ionic and elemental components during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, ng/m^3) ¹⁾		Ratio AD/NAD
	Asian Dust (AD)	Non-Asian Dust (NAD)	
NH ₄ ⁺	6.30	1.82	3.5
Na ⁺	4.88	2.08	2.4
K ⁺	1.42	0.46	3.1
nss-Ca ²⁺	13.16	0.92	14.3
Mg ²⁺	1.24	0.20	6.1
Cl ⁻	6.76	1.64	4.1
NO ₃ ⁻	10.77	3.94	2.7
HCO ₃ ⁻	22.28	1.22	18.2
nss-SO ₄ ²⁻	11.77	5.59	2.1
Al	12.18	1.23	9.9
Fe	9.65	0.57	17.0
Ca	7.34	1.29	5.7
Mg	4.47	0.57	7.8
Na	3.13	1.10	2.8
K	3.81	0.85	4.5
S	7.80	2.67	2.9
Ti	504.62	44.47	11.4
Mn	480.18	32.32	14.9
Ba	297.81	95.02	3.1
Sr	210.66	70.61	3.0
Zn	456.06	410.71	1.1
V	63.73	9.41	6.8
Cr	126.88	32.31	3.9
Pb	340.70	40.22	8.5
Cu	46.25	19.25	2.4
Ni	74.85	29.56	2.5
Co	21.99	1.86	11.8
Mo	23.31	13.42	1.7
Cd	7.7	1.4	5.4

¹⁾Units: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - NH₄⁺, Na⁺, K⁺, nss-Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, nss-SO₄²⁻, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, S
 ng/m^3 - Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd

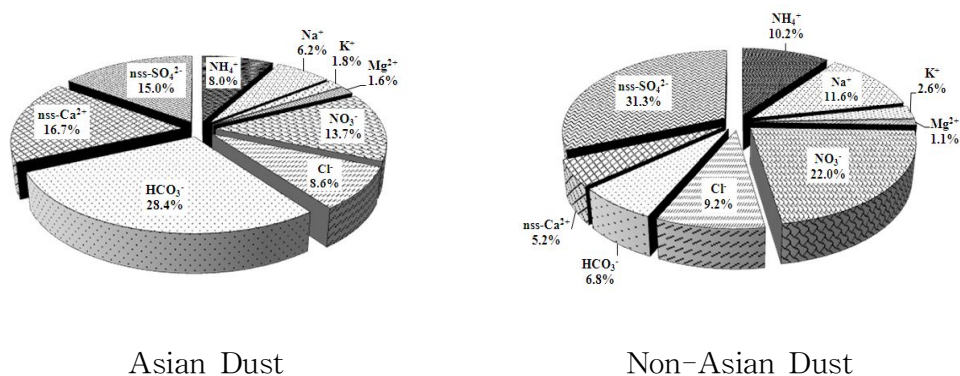


Figure 18. Composition ratios of ionic components during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.

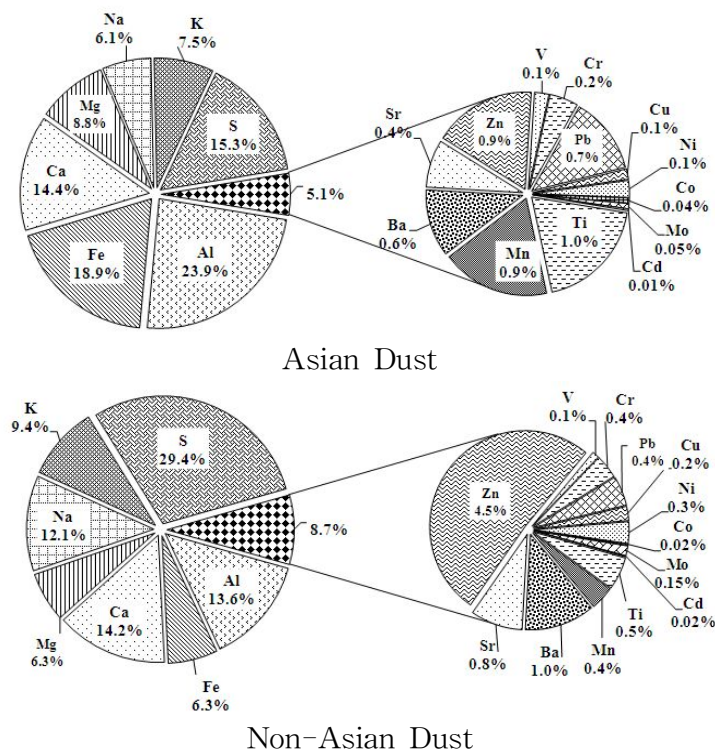


Figure 19. Composition ratios of elemental components during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.

4.2 해양 및 토양 농축인자 비교

대기 에어로졸 성분의 다양한 발생기원 중에서 해양과 토양 입자에서 유래되는 정도를 평가하기 위한 방법으로 농축인자(EF, enrichment factor)를 많이 이용한다. 농축인자는 Bowen(1966)이 제시한 방법으로 다음의 식에 의해 계산할 수 있다.

$$\text{Enrichment Factor (EF)} = \frac{\left(\frac{X}{Y}\right)_{\text{Aerosol}}}{\left(\frac{X}{Y}\right)_{\text{Reference}}}$$

여기서 X는 에어로졸 시료의 분석 성분 농도이고, Y는 해양 또는 토양에서의 기준물질 농도이다. 일반적으로 해양의 영향은 Na^+ 을 기준으로, 토양의 영향은 nss-Ca^{2+} , Al, Fe을 기준으로 에어로졸에 유입된 다른 성분들의 비율을 조사하여 농축인자를 구할 수 있다(Bowen, 1966). 본 연구에서는 에어로졸 분석 결과를 이용하여 해양과 토양의 기여도를 파악하였고, 해양의 영향은 Na^+ 을 기준으로, 토양의 영향은 Al을 기준으로 식 (1)과 (2)로부터 농축인자를 계산하였다.

$$\text{EF}_{\text{Seawater}} = \frac{\left(\frac{C_x}{C_{\text{Na}^+}}\right)_{\text{Aerosol}}}{\left(\frac{C_x}{C_{\text{Na}^+}}\right)_{\text{Seawater}}} \quad (1) \quad \text{EF}_{\text{Crust}} = \frac{\left(\frac{C_x}{C_{\text{Al}}}\right)_{\text{Aerosol}}}{\left(\frac{C_x}{C_{\text{Al}}}\right)_{\text{Crust}}} \quad (2)$$

식 (1)에서 $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ 는 해수 중의 Na^+ 과 각 성분의 농도비를 나타내며, $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}}$ 는 분석한 대기 에어로졸 중의 Na^+ 과 각 성분의 농도비를 나타낸다. 또한 식 (2)에서 $(C_x/C_{\text{Al}})_{\text{Crust}}$ 는 토양의 Al과 각 성분 농도비로 Taylor와 McLennan (1985)가 분석한 지각 성분의 조성을 기준으로 계산하였다. 여기서 $(C_x/C_{\text{Al}})_{\text{Aerosol}}$ 은 대기 에어로졸 중 Al과 각 성분의 농도비이다(김원형 등, 2003).

농축인자를 해석하는 방법에 있어, 그 값이 1에 가까울수록 각 기원에 따른 유입이 큼을 의미한다. 그리고 농축인자가 1보다 커질수록 각 기원보다는 다른 요인에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미하며, 1보다 작을 경우에는 세정작용이나 가스상 휘발 등의 손실을 의미한다. 그러나 일반적으로 각 성분들에 대해 구한 EF 값

은 지표성분에 따라 다소 차이를 보이기 때문에 편차범위를 생각하여 일반적으로 EF값이 3~5이하의 성분들은 지표성분과 같은 기원을 갖고, 그 이상의 값을 나타내면 다른 기원에 의해 유래된 것으로 추정하고 있다(송정민, 2008).

황사와 비황사 시 각 성분들의 해양농축인자 조사하였다. 우선 황사입자 성분들의 농축인자를 보면(Table 17), Mg^{2+} 과 Cl^- 은 각각 1.96, 0.77로 비교적 1에 가까운 값을 나타내었고, 이들 성분들은 주로 해양으로부터 유입된 것으로 판단된다. 또 비황사 시의 해양농축인자를 보면, Mg^{2+} 과 Cl^- 의 농축인자는 각각 0.76, 0.44로 1이하의 값을 보였다. 이러한 결과로 보아 비황사입자에서 이들 성분 역시 주로 해양으로부터 유래된 것으로 판단된다.

K^+ 은 황사 시에 해양농축인자가 7.28이나 비황사 시에는 5.53의 값을 나타내었다. 이와 같이 황사와 비황사 시에 모두 해양농축인자가 Mg^{2+} , Cl^- 보다 더 큰 값을 나타내었고, 이러한 결과로 보아 K^+ 은 부분적으로 토양입자로부터 유입되었을 가능성이 있는 것으로 사료된다. 더욱이 황사 시에 해양농축인자가 더 큰 값을 나타내는 것으로 보아 황사 시에 토양기원의 K^+ 이 더 많이 유입된 것으로 추측된다.

그러나 이에 비해 SO_4^{2-} , Ca^{2+} 성분은 황사 시에 해양농축인자가 9.27, 67.34의 값을 보였고, 앞의 Mg^{2+} , Cl^- 은 비해 훨씬 더 큰 수치를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 이들 성분들은 해양으로부터 유래되기보다는 다른 오염원의 영향으로 대기 에어로졸에 유입된 것으로 추정된다. 그리고 비황사 시의 SO_4^{2-} , Ca^{2+} 성분의 해양농축인자를 보면, 각각 10.34, 11.09로 이 역시 상대적으로 큰 수치를 나타내고 있다. 따라서 이들 성분들은 주로 해양보다는 다른 기원으로 에어로졸에 유입된 것으로 보인다. 그러나 SO_4^{2-} 성분은 비황사 시 2.1 μm 이상의 조대입자 영역에서 5 이하의 값을 나타내어 미세입자에서와는 다른 경향을 나타내었다. 이는 황산화물이 흡착 또는 중화반응에 의해 부분적으로 조대입자에 유입된 결과로 추정된다.

또한 원소 성분들의 토양농축인자를 살펴보면 Table 19와 같이 황사 시에는 Zn, Pb, Ni, V, Co를 제외한 모든 성분들이 1 값과 가까운 값을 나타내었다. 이처럼 토양농축인자가 작은 값을 나타내는 것으로 보아 Ca, Fe, K, Mg, Cu 등의 성분들은 주로 황사의 영향으로 토양과 함께 유입되는 것으로 추측된다. 또한 V와 Co는 5~10의 값을 나타내었고, 이 역시 토양 이외에 다른 영향으로 유입이 되는 것으로 보인다. Zn, Pb, Ni의 경우에는 EF 값이 30~100 이상의 값을 나타내면서 토양 기원 이외의 다른 요인들에 의해 대기 에어로졸에 유입되고 있음을 확인할 수 있었다. 비황

사 시에 Na, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Cd 원소 성분들의 토양농축인자는 모든 입경 범위에서 모두 1~4의 값을 나타내었다. 따라서 이들 성분들은 모두 토양입자의 유입에 기인한 성분들인 것으로 판단된다. 또 V와 Co는 토양농축인자는 모든 입경에서 10~40 범위를 나타내었고, Zn, Pb, N 성분들은 100 이상의 값을 보여 이들 성분들은 토양 이외의 다른 요인들에 의해 대기 에어로졸에 유입되고 있는 것으로 판단된다.

Table 17. Seawater enrichment factors of size-fractionated ionic components during Asian Dust periods.

Species (X)	Seawater ratio	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$								
		0.4~ 0.7	0.7~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	9.0 up	Mean
SO ₄ ²⁻	0.26	21.14	45.75	17.95	7.27	5.93	7.66	6.28	5.12	9.27
Ca ²⁺	0.04	27.37	43.97	54.86	86.43	76.34	103.79	66.02	47.87	67.34
K ⁺	0.04	24.13	30.40	12.73	6.17	4.66	7.77	4.34	3.51	7.28
Mg ²⁺	0.12	0.61	1.32	2.00	2.57	2.24	2.59	1.73	1.51	1.96
Cl ⁻	1.80	0.92	1.19	0.64	0.64	0.67	0.97	0.80	0.83	0.77

Table 18. Seawater enrichment factors of size-fractionated ionic components during Non-Asian Dust periods.

Species (X)	Seawater ratio	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$								
		0.4~ 0.7	0.7~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	9.0 up	Mean
SO ₄ ²⁻	0.26	25.71	33.93	16.79	4.47	2.87	2.52	3.21	2.81	10.34
Ca ²⁺	0.04	2.84	5.31	12.60	13.24	12.75	14.47	16.85	7.24	11.09
K ⁺	0.04	9.74	9.69	7.40	3.72	2.95	4.64	4.33	4.73	5.53
Mg ²⁺	0.12	0.16	0.39	1.04	0.94	0.83	0.93	1.02	0.48	0.76
Cl ⁻	1.80	0.13	0.24	0.32	0.42	0.56	0.54	0.69	0.48	0.44

Table 19. Crustal enrichment factors of size-fractionated elemental components during Asian Dust periods.

Species (X)	Crust ratio	$(C_x/C_{Al})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$								Overall
		0.4~ 0.7	0.7~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	9.0 up	
Na	0.3595	1.18	1.30	1.08	0.36	0.43	0.55	1.27	0.61	0.71
Ca	0.3731	1.94	1.78	1.43	1.28	1.77	1.67	1.21	2.91	1.62
Fe	0.4353	1.93	2.17	1.84	1.65	1.69	1.98	2.40	0.77	1.82
K	0.3483	0.83	0.86	0.88	0.82	0.84	1.00	3.09	2.85	0.90
Mg	0.1654	3.20	3.29	2.43	1.72	1.84	1.69	2.46	0.77	2.22
Zn	0.0009	9.53	35.27	25.18	52.92	39.05	65.91	235.19	409.49	45.09
Pb	0.0002	185.02	189.32	205.40	68.13	116.00	86.82	346.88	647.87	134.81
Ti	0.0093	10.42	5.70	1.58	1.61	1.31	2.36	3.56	0.74	3.31
Mn	0.0075	8.98	4.98	4.51	3.69	3.59	2.51	6.77	2.94	4.52
Ni	0.0002	15.37	12.26	50.55	10.04	45.71	66.45	45.64	245.28	32.03
Cu	0.0003	2.13	1.79	1.01	1.05	1.22	1.93	6.09	3.36	1.49
V	0.0007	10.63	8.17	5.93	4.01	3.99	3.90	11.02	22.81	5.84
Co	0.0001	15.39	15.87	13.60	6.11	7.45	13.49	21.49	11.31	10.67
Cd	0.0012	0.66	0.44	0.14	0.44	0.27	0.43	2.14	1.22	0.42

Table 20. Crustal enrichment factors of size-fractionated elemental components during Non-Asian Dust periods.

Species (X)	Crust ratio	$(C_x/C_{Al})_{Aerosol}/(C_x/C_{Al})_{Crust}$								
		0.4~ 0.7	0.7~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	9.0 up	Overall
Na	0.3595	3.47	2.14	2.36	2.86	4.99	3.55	2.88	1.92	3.47
Ca	0.3731	3.28	4.17	2.77	4.58	3.38	2.67	3.87	2.43	3.28
Fe	0.4353	0.97	0.46	0.87	1.91	1.43	0.83	0.54	0.47	0.97
K	0.3483	1.31	2.70	1.69	2.29	2.17	3.35	3.39	3.04	1.31
Mg	0.1654	2.50	3.38	2.53	5.17	4.80	2.98	2.26	3.50	2.50
Zn	0.0009	224.28	263.08	294.75	297.83	236.32	375.93	1471.66	998.30	224.28
Pb	0.0002	142.42	75.23	68.56	51.77	49.21	178.47	1144.85	187.09	142.42
Ti	0.0093	7.41	3.22	4.44	5.79	10.91	3.41	6.25	2.73	7.41
Mn	0.0075	2.65	2.96	3.06	5.67	4.20	3.45	3.30	1.47	2.65
Ni	0.0002	119.22	77.13	102.89	218.59	202.77	204.40	104.78	129.74	119.22
Cu	0.0003	7.37	6.69	5.62	4.99	4.20	4.84	5.63	13.27	7.37
V	0.0007	10.44	8.67	9.27	14.16	13.23	10.43	27.10	23.81	10.44
Co	0.0001	30.68	17.11	8.50	14.58	5.59	9.99	5.58	26.83	30.68
Cd	0.0012	0.89	1.86	1.05	0.72	0.78	0.98	2.31	1.53	0.89

4.3 황사와 비황사 성분의 입경분포 비교

황사와 비황사 기간에 이온과 원소성분을 분석하여 각 성분의 입경분포를 Figure 20, 21에 도시하였다. 그림의 결과에서 보듯이 에어로졸 성분들은 황사 시에 농도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 이 중 H^+ 은 다른 성분들과 달리 황사보다 비황사 시에 오히려 농도가 훨씬 더 높은 상반된 경향을 나타내었다.

이온성분 중 $nss-SO_4^{2-}$ 은 황사 시에 극미세 입자와 4.7~5.8 μm 의 조대입자 범위에서 농도가 높은 이산형 분포를 나타내었다. 반면에 비황사 기간에는 0.7~1.1 μm 범위의 극미세 입자 영역에서 높은 분포를 보여 황사와 비황사 간에 현저한 차이를 나타내었다. 일반적으로 $nss-SO_4^{2-}$ 은 인위적 기원의 2차 오염물질로 주로 2.5 μm 이하의 미세 입자에 분포하는 경향을 나타내는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서 황사 시에는 조대입자 영역에서도 다소 높은 농도를 보이고 있다. 이처럼 조대입자 영역에서 높은 농도를 나타낸 것은 황사 시에 토양입자에 황산염이 흡착되거나 중화반응을 일으켜 $CaSO_4$ 형태로 유입되었을 가능성이 있음을 암시하는 결과이다(Sirois and Fricke, 1992).

NH_4^+ 은 황사와 비황사 시에 모두 극미세 입자에서 높은 분포를 나타내었다. 그러나 황사 시에는 4.7~5.8 μm 의 조대 입자에서도 다소 농도가 증가하는 이산형 분포를 나타내었다. 이러한 현상은 NH_4^+ 의 경우 황사 시 NH_3 가 조대 입자 표면에 흡착된 상태에서 산성물질과 반응을 일으켜, NH_4NO_3 , NH_4HSO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ 등의 형태로 응고, 배기와 같은 물리적 과정을 통해 조대입자로 이동되었기 때문인 것으로 추정된다(송정민, 2008; Yeatman *et al.*, 2001).

Na^+ , Mg^{2+} , NO_3^- , Cl^- 은 황사와 비황사 시 모두 동일하게 조대입자 영역에 분포되는 경향을 보였고, 일산형 분포를 나타내었다. 그리고 HCO_3^- 성분 역시 황사 시에 현저하게 높은 농도 증가를 보였고, 조대입자 영역에 일산형 분포를 나타내어 H^+ 과는 정반대의 입경분포 특성을 보였다.

또한 원소성분의 입경별 분포를 조사해 본 결과, 토양 기원의 Al, Ca, Fe, Ba 성분은 황사 시에 훨씬 더 높은 보이고 대부분 4.7~5.8 μm 범위의 조대입자 영역에서 높은 농도를 나타내었다. 그리고 이들 성분들은 비황사 시에도 4.7~5.8 μm 범위의 조대입자 영역에서 동일한 입경분포를 나타내어 유사한 패턴을 보였다. 이 밖에도 Ni, Co를 제외한 대부분의 원소성분들은 황사 시에 조대입자 영역에서 높은 분포를 나타내었다.

또한 S, Pb, Zn은 황사 시 극미세입자는 물론 조대입자 영역에서 농도가 증가하는 이산형 분포를 나타내었다. 그러나 비황사 시에는 극미세입자 영역에서만 높은 분포를 나타내어 황사와 비황사 시에 다소 다른 분포 패턴을 보였다.

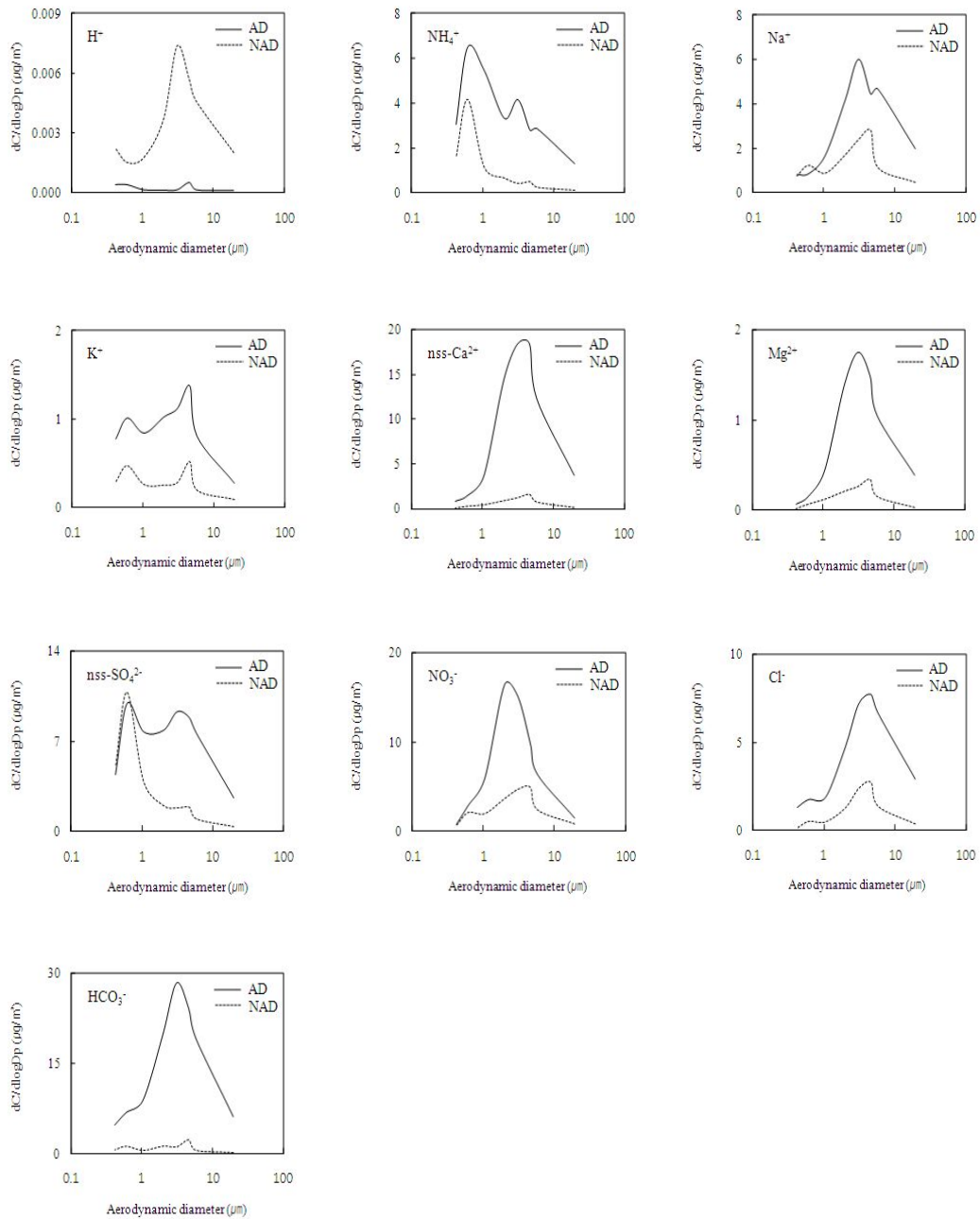


Figure 20. Size distributions of ionic concentrations during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.

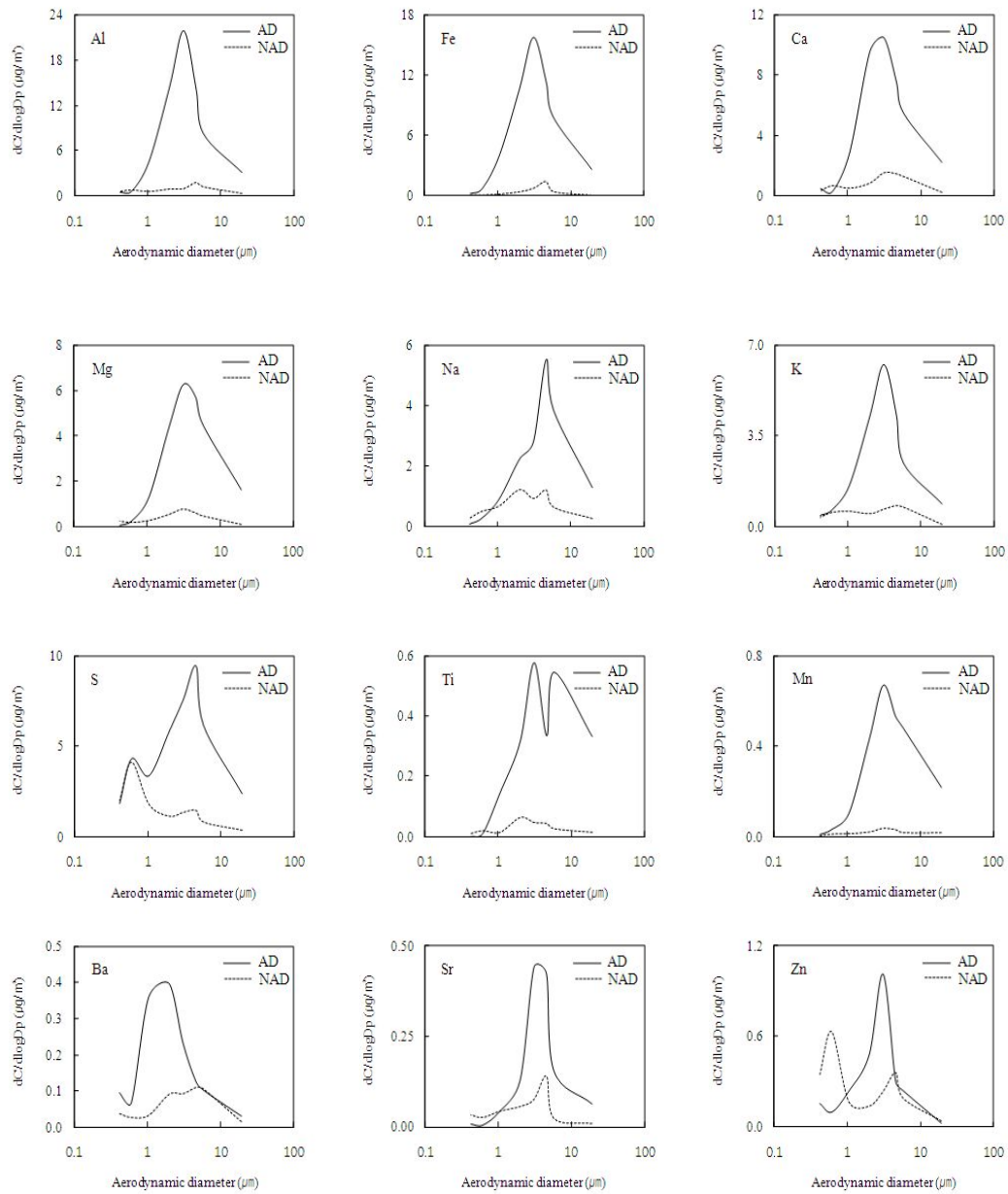


Figure 21. Size distributions of elemental concentrations during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.

(Continued)

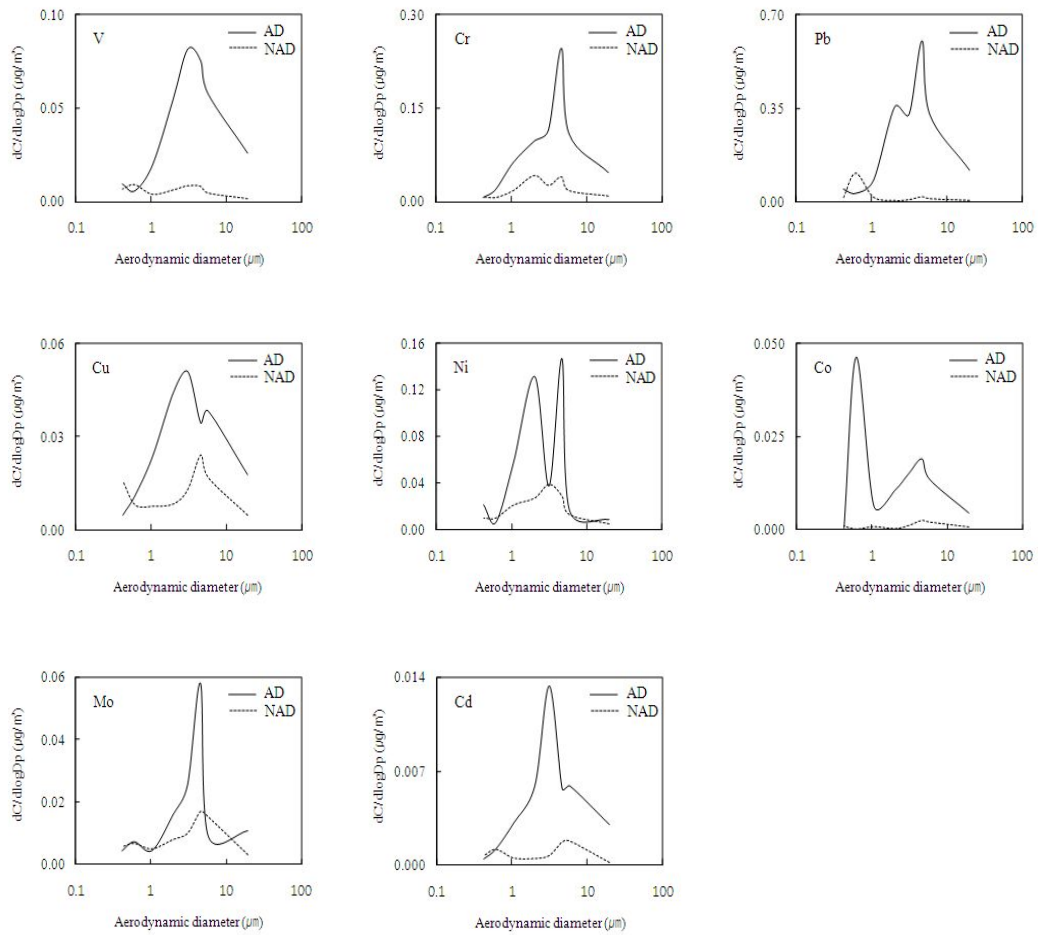


Figure 21. Size distributions of elemental concentrations during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.

4.4 황사와 비황사 수농도 비교

대기 에어로졸의 체류 기간은 가스 상태의 대기오염물질이 수개월 내지 수년 동안 대기 중에 체류하는 것과는 달리 수일~일주일 정도로 짧기 때문에 시·공간적 분포 편차가 크게 나타난다. 또 에어로졸이 대기 중 체류시간이 짧은 다른 이유는 중력낙하와 강수에 의한 세정효과 때문이다. 에어로졸은 과포화상태에서 구름의 응결핵 역할을 하면서 구름방울로 활성화 될 수 있고, 강수에 의해 세정되어 제거되기도 한다. 또한 건조 상태로 지면에 전이되는 건조침적도 에어로졸 제거 과정중의 하나의 요인이다.

특히 에어로졸 중에서도 0.1~1.0 μm 크기의 대핵 에어로졸은 대표적인 인위적 기원의 에어로졸이다. 이러한 대핵 에어로졸은 고농도 가스상 물질의 핵생성, 가스상 물질이 에어로졸에 달라붙는 응결, 작은 크기의 입자들끼리 달라붙는 응고 등의 과정을 거쳐 생성, 성장한다. 이들은 대기 중에 부유하여 태양빛을 효과적으로 산란시킬 뿐만 아니라 구름의 주요 응결핵 역할을 한다(Seinfeld and Pandis, 1998). 그리고 대기 에어로졸은 토양, 해염, 화산재 등의 자연 기원 물질과 인위적인 기원의 황산염, 질산염, 검댕 등 발생원이 매우 다양하다. 이처럼 대기 에어로졸은 대도시 스모그, 대기오염물질의 장거리 이동, 황사, 지구기후 변화 등의 문제와 직접적으로 관련되며, 이러한 현상을 정확히 규명하기 위해서는 에어로졸의 수농도와 입경분포에 대한 정보가 필요하다(배귀남 등, 2002). 또 관측지점의 주변 환경에 따라 분포가 매우 불규칙하기 때문에 물리적·광학적 특성, 변화 경향 등을 종합적으로 평가하려면 장기적인 실시간 측정이 필요하다.

그러나 대기 에어로졸을 실시간으로 채취하여 성분을 분석하는 것은 어렵기 때문에 실시간 측정법은 주로 질량농도나 수농도 측정에 국한되고 있다. 이 중 에어로졸의 수농도 측정은 대기 중에서 에어로졸의 물리적 특성을 파악하기 위한 목적으로 종종 이용되고 있다. 대기 에어로졸의 입경별 수농도를 측정하는 방법으로는 Electrical Aerosol Analyzer (EAA), Optical Particle Counter (OPC), Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), 공기역학적 입자계수기 (Aerodynamic Particle Sizer spectrometer, APS) 등이 주로 이용되고 있다. 그리고 이러한 방법의 입경별 대기 에어로졸 수농도 측정은 주로 대도시나 해양, 전원지역, 극지방에서 에어로졸 입경분포 특성을 연구하기 위해서 많이 이루어지고 있다(김병곤 등, 2008).

본 연구에서는 공기역학적 입자계수기(APS)를 사용하여 실시간으로 수농도를 측

정하였다. APS는 입자가속노즐과 광학산란장치를 조합하여 공기역학적 입경을 측정하는 시스템이다. 입자가속 노즐과 OPC의 광학 산란 장치를 조합하여 흡입구를 통해 유입된 입자들을 가속시켰을 때 입자의 크기에 따라 가속되는 차이를 이용하여 입경별 수농도를 측정한다. 이 때 입자에 의해 레이저가 산란시키는 빛의 pulse 간격을 측정함으로써 공기역학적 입경을 측정할 수 있다. 수농도는 입자의 모양(화학적 특성)에 상관없이 동일한 가속도를 갖는 입자는 같은 크기로 측정된다(오용수, 2011).

본 연구에서는 2010년 3월부터 고산측정소에 APS를 설치하여 5분 단위로 수농도를 측정하였다. 이 때 에어로졸 수농도는 입자의 측정범위가 0.25~32.0 μm 이고, 수농도 범위가 0.1~1,500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며, 입경 측정 구간별로는 0.25~10.0 μm 에서 8개, 10.0~32.0 μm 7개로 총 30-channel로 세분하여 측정하였다. 그리고 그 결과로부터 7회중 5차(2011년 3월 19일)를 제외한 황사, 비황사 시의 수농도 변화를 조사하였다. 황사는 2차(2010년 3월 20일)와 6차(2011년 5월 1일) 때 이루어 졌으며 나머지 차는 비황사로 나타내었다.

이러한 수농도 측정 결과를 Figure 22~23에서 나타내었다. 그림의 결과에서 보듯이 에어로졸 수농도는 0.25~0.28 μm 영역에서만 황사보다 비황사 시에 수농도가 높은 값을 보였다. 그리고 나머지 0.28~32.0 μm 범위에서는 비황사시보다 황사 시에 수농도가 더 높은 결과를 나타내었다. 그리고 0.25~0.30 μm 의 극미세 입자 영역에서는 황사와 비황사의 수농도가 별다른 차이를 보이지 않았다. 그러나 0.30~0.35 μm 범위에서는 황사 시에 수농도가 1.24배 더 상승하였고, 30.0~32.0 μm 범위에서 16.0배 정도로 더 큰 증가율을 보였다. 이처럼 대기 에어로졸의 수농도는 극미세 입자에서는 황사와 비황사 간에 큰 차이를 보이지 않지만, 입자크기가 커질수록 황사 시에 수농도가 크게 증가하는 것으로 조사되었다.

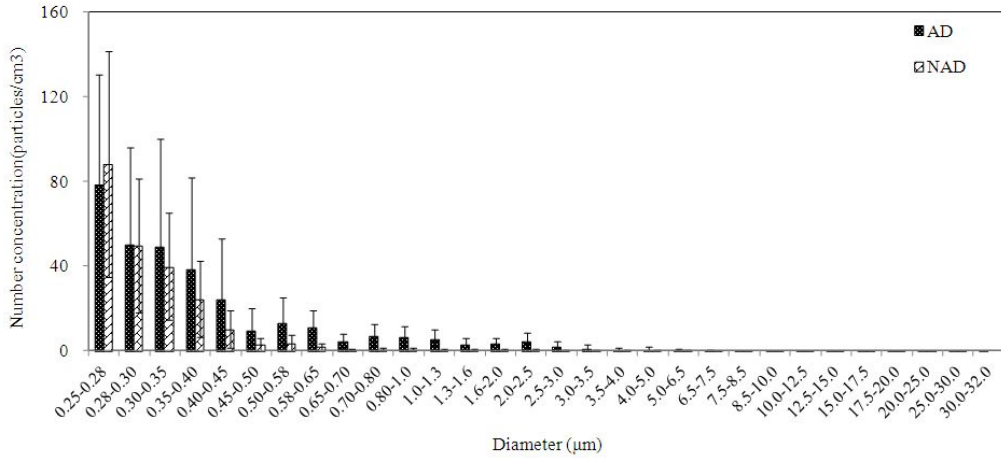


Figure 22. Size-fractionated number concentrations during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.

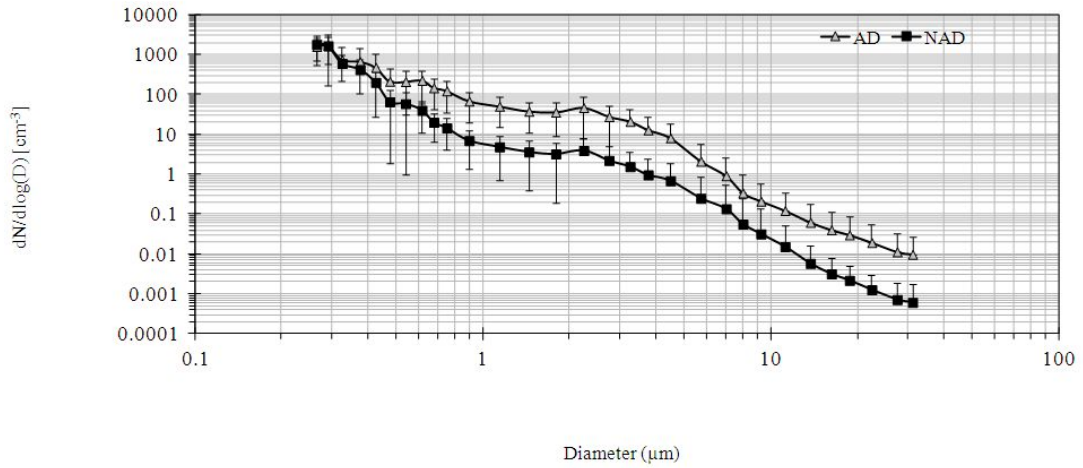


Figure 23. Deviation of size-fractionated number concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust periods.

IV. 결 론

제주도 고산지역에서 2010~2011년 봄철에 대기 에어로졸 시료를 입경별로 채취 하여 주요 성분들을 분석하였고, 그 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 봄철 대기 에어로졸의 수용성 이온성분 농도는 $nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > HCO_3^- > Cl^- > Na^+ > NH_4^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+} > H^+$ 순으로 높게 나타났다. 그리고 NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$ 성분은 0.7~1.1 μm 극미세 입자, NO_3^- 은 3.3~4.7 μm 의 조대입자, Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , $nss-Ca^{2+}$ 은 4.7~5.8 μm 의 조대 입자에서 높은 농도를 나타내었다. 또 이온 조성은 인위적 성분(NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^-)이 극미세 > 미세 > 조대 입자, 해염(Na^+ , Cl^-) 및 토양($nss-Ca^{2+}$) 성분이 조대 > 미세 > 극미세 입자에서 높은 조성비를 나타내었다.
2. 원소성분은 Al, Fe, Ca은 3.3~4.7 μm 의 조대입자, S과 Pb은 0.7~1.1 μm 의 극미세입자에서 높은 분포를 나타내었다. 원소성분의 조성비는 인위적 성분(S, Zn, Pb)이 극미세 > 미세 > 조대 입자, 주요 토양성분(Al, Ca, Fe)이 조대 > 미세 > 극미세입자 순으로 높은 비율을 나타내었다.
3. 대기 에어로졸의 산성화에는 주로 H_2SO_4 , HNO_3 이 관여하고 있고, 중화에는 NH_3 , $CaCO_3$ 이 기여하고 있는 것으로 조사되었다. NH_3 에 의한 중화율은 극미세, 미세, 조대 입자에서 각각 78, 48, 28%, $CaCO_3$ 에 의한 중화율은 극미세, 미세, 조대 입자에서 각각 7, 36, 62%를 나타내었다.
4. 황사와 비황사 시 에어로졸 성분의 농도를 입경별로 비교해 본 결과, 대부분의 성분들이 황사 시에 현저하게 상승하였으나, H^+ 은 오히려 황사 시에 감소하는 상반된 결과를 나타내었다. 또 인위적 성분(NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$, S, Pb, Zn)은 대부분 극미세 입자, NO_3^- 은 조대입자에 분포하는 경향을 보이나 황사 시에는 이들 모두 조대입자에서 증가하는 경향을 보였다. 반면에 토양 및 해염 성분($nss-Ca^{2+}$, Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , Al, Ca, Fe, Na, Mg)은 황사와 비황사 모두 조대입자에서 높은 농도를 나타내었다.
5. 황사 시 이온성분의 조성은 인위적 성분(NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^-) 36.7%, 해염성분 (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^-) 16.4%, 토양성분($nss-Ca^{2+}$) 16.7%를 나타내었고, HCO_3^- 이 28.4%로

높은 조성비를 보였다. 그러나 비황사 시에는 인위적 성분이 63.5%, 해염성분이 20.8%, 토양성분이 5.2%의 조성비를 나타내었고, HCO_3^- 는 6.8%로 감소하였다.

6. 원소성분의 조성은 황사 시에 토양성분(Al, Ca, Fe)이 57.2%로 가장 높고, 다음으로 해염성분(Na, Mg)이 14.9%, 인위적 성분(S, Zn, Pb)이 16.9%를 나타내었다. 반면에 비황사 시에는 이들 조성비가 각각 34.1, 18.4, 34.3%로 황사 시에 토양과 해양 성분들의 조성비가 크고, 비황사 시에는 상대적으로 인위적 기원 성분의 조성비가 크게 증가하는 경향을 보였다.
7. 대기 에어로졸의 수농도는 0.25~0.30 μm 의 극미세입자 영역에서는 황사와 비황사 시에 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 0.30~32.0 μm 범위에서는 황사 시에 수농도가 1.2~16.0배 정도 더 증가하였다.

V. 참 고 문 헌

- 강병욱, 이학성, 김희강 (1997) 청주지역 산성 가스상물질과 미세 입자의 계절 변동 특성, 한국대기보전학회지, 13(5), 333-343.
- 강혜림 (2011) 2008~2009년 제주도 고산지역 대기 에어로졸의 입경별 조성 비교 제주대학교 석사학위 논문.
- 고희정 (2010) 제주도 고산지역 대기 총부유분진의 화학조성에 미치는 영향인자 연구, 제주대학교 박사학위 논문.
- 국립환경과학원 (2011) 황사 발생 특성 분석 결과 <2010.3.20~21>
- 국립환경 과학원 (2010) 황사 발생 특성 분석 결과 <2011.5.1~4>
- 김병곤, 김유준, 은승희 (2008) 지상원격관측(AERONET)을 통한 한반도 주변 에어로솔 광학특성 분석, 한국대기환경학회지, 24(6), 629-640.
- 김용완, 김준연, 이채연, 전진호, 문덕환, 신해림, 이종태, 이명철, 김성천, 배기택 (1986) 부산의 대기오염조사, 예방의학회지, 19(2), 252-262.
- 김용표, 배귀남, 지준호, 진현철, 문길주 (1999) 제주도 고산에서의 에어로솔 입경분포별 조성: 1998년 4월 측정 연구, 한국대기환경학회지, 15(5), 677-685.
- 김애리, 이병규 (2006) 2006년도에 발생한 울산지역 황사의 입경별 농도 분포 특성 연구, 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 377-378.
- 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
- 김필수, 김운장, 이양호, 조숙현, 안승태 (1986) 도시대기 aerosol의 입자직경 0.01~1.0 μ m범위의 농도변화 특성, 한국대기보전학회지, 2(2), 41-50.
- 김희강, 신상은, 김승학 (1986) 도시대기 중 황산염과 질산염의 입도분포에 관한 연구, Ibid, 2(1), 33-39.
- 김행범 (2011) 제주도 고산지역과 한라산 1100고지 PM₁₀·PM_{2.5} 에어로졸 성분의 배경농도 비교, 제주대학교 석사학위 논문.
- 나덕재, 이병규 (2000) 산업도시 대기 중 PM₁₀의 농도 및 금속원소 성분의 특성연구, 16(1), 23-35.
- 박기형, 조정구, 유은철, 유평중, 류병순 (2010) 부산지역 대기 중 황산염 및 암모늄

- 이온의입경분포 특성, 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, 526.
- 배귀남, 김민철, 임득용, 문길주, 백남준 (2002) 2001년 겨울철 서울 대기 에어로졸의 입경별 수 농도 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 167-177.
- 손동현, 신경순 (1990) 도시 대기 부유분진 중 음이온의 농도, 약학회지, 34(3), 206-211.
- 송정민 (2008) 2006년 한라산 1100고지 대기 에어로졸의 입경별 조성 특성, 제주대학교 석사학위 논문.
- 송정화 (2005) 제주시 대기부유분진의 입경별 조성 특성, 제주대학교 석사학위 논문.
- 신훈중, 이태정, 김동술 (1996) 대기부유분진 중 미량 금속원소의 입경별 농도분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 12(1), 67-77.
- 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98-104.
- 오미석, 이태정, 김동술 (2009) 수원지역 분진의 입경별 이온 성분 분포특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 25(1), 46-56.
- 오미석 (2008) Cascade Impactor를 이용한 수원지역 부유분진 오염원의 정량적 추정에 관한 연구, 경희대학교 석사학위 청구논문
- 오용수 (2011) 2010년 봄철 제주지역 황사의 입경별 화학조성특성 제주대학교 석사학위논문.
- 유민경 (2005) 인천지역 초미세먼지의 입경분포 특성에 관한 연구 인하대학교 석사학위 논문.
- 이혜문, 김동술, 이진홍 (1996) PM-10 내 중금속의 장기간 평균농도 및 위해도 평가, 한국대기보전학회지, 12(5), 555-566.
- 전병일, 황용식, 이혁우, 양아름, 김현정, 설재환, 강영진, 김택훈, 장현석 (2005) 2004년 부산지역 미세먼지(PM₁₀, PM_{2.5})중의 금속 농도 특성, Jour. Korean Earth Society, 26(6), 573-583.
- 정용, 신동천 (1997) 대기오염물질의 위해성 평가 및 관리기술, pp178-186, 환경부.
- 조은경 (2010) 2008년 국내 배경지역 PM₁₀ 및 PM_{2.5} 미세먼지의 화학 조성 분석, 제주대학교 석사학위 논문.
- 지준호, 배귀남, 황정호 (2001) 대기 에어로졸 측정용 3단 임팩터의 설계 및 성능평

- 가, 한국대기환경학회지, 17(6), 441-450.
- 최규훈, 김기현, 강창희, 이진홍 (2003) 황사와 비황사기간의 중금속 농도 분포 특성: 2001년 황사기간에 대한 비교연구, 한국대기환경학회지 19(1), 45-56.
- 최금찬, 박정호, 임경택 (1994) 대기 에어로졸 중 음이온 성분에 대한 입경분포의 변화특성, 한국대기보전학회지, 10(2), 124-129.
- 최순호, 최용주, 김영성 (2009) 균집분석을 이용한 1997~2005년 7개 도시 황사일의 역궤적 분석, 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, 633-634.
- Alpert, D.J. and Hopke, P.K. (1981) A determination of the sources of airborne particles collected during the regional air pollution study. *Atmospheric Environment*. 15, 675-687.
- Andreae, M.O., Crutzen, P.J. (1997) Atmospheric aerosols : biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science* 276, 1052-1058.
- Anna avila (1996) Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in Northeastern Spain for the period 1983 - 1994, *Atmospheric Environment*, 30(9), 1363-1373.
- Appel, B.R., et al(1978) Sulfate and nitrate data from the California aerosol characterization experiment(ACHEX), *Environ. Sci. & Tech*, 12(4), 418-425.
- Asian dust center (2009) http://www.kma.go.kr/dust_02_01.jsp.
- Bowen, H. J. M. (1966) *Trace Elements in Bio-Chemistry*, Academic press, New York, 39.
- 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, *Journal of Geophysical Research*, 102(D5), 6047-6053.
- Cecilia Arsene, Romeo Iulian Olariu, Pavlos, Zarmpas, Maria Kanakidou, Nikolaos Mihalopoulos (2011) Ion composition of coarse and fine particles in Iasim, north-eastern Romania; Implications for aerosols chemistry in the area, *Atmospheric Environment*, 45(4), 906-916.
- Chow. J.C. (1995) Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, *Air & Waste Manage. Assoc.*, 45, 324-328.

- Chung, Y.S. and M.B. Yoon (1996) On the occurrence of Yellow Sand and Atmospheric Environment, 30(13), 2387-2397.
- 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.
- Fennelly, P.F. (1975) Primary and secondary particulate as particulate, JAPCA, 25, 697-704.
- Galloway, J.N. and W.C. Keene (1989) Processes controlling the precipitation on Bermuda, Tellus, 41B, 427-443.
- Gao, Y., R. Arimoto, R.A. Ducc, L.Q. Chen, M.Y. Zhou, and D.Y. Gu (1996) atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China Sea, Journal of Geophysical Research, 101, 12601-12611.
- Hidy, G.M. (1972) Aerosols and Atmospheric Chemistry, Academic Press.
- Hillamo, R.E., V.M. Kerminen, W. Maenhaut, J.L. Jaffrezo, S. Balachandran, and C.I. Davidson (1993) size distributions of atmospheric trace elements at Dye3, Greenland- I. Distribution characteristics and dry deposition velocities, Atmospheric Environment 27A, 2787-2802.
- 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_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Hong-Kong, Atmospheric Environment, 37(1), 31-39.
- Husar, R.B., D.M. Tratt, B.A. Schichtel, S.R. Falke, F. Li, D. Jaffe, S. Gasso, T. Gill, N.S. Laulainen, F. Lu, M.C. Reheis, Y. Chun, D. Westphal, B.N. Holben, C. Gueymard, I. McKendry, N. Kuring, G.C. Feldman, C. McClain, R.J. Frouin, J. Merrill, D. DuBois, F. Vignola, T. Murayama, S. Nickovic, W.E. Wilson, K. Sassen, N. Sugimoto, W.C. Malm. (2001) Asian dust event of April 1998, Journal of Geophysical Research, 106(D16), 18317-18331.
- Kadowaki, S. (1976) Size distribution of atmospheric total aerosols, sulfate, ammonium and nitrate particle in the Nagoya area, Atmospheric Environment, 10, 671-675.

- Kang, G. U. (2009) Concentration characteristics and health effect assessment of atmospheric particulate matters during Asian dust storm episodes. *Journal of environmental Health Sciences*, 35(1), 21–35.
- Keene, W. C. and Savoie, D. L.: The pH of deliquesced sea-salt aerosol in polluted marine air. *Geophysical Research Letters*, 25, 2181 - 2184, 1998.
- Liang, J.Y., Jacobson, M.Z., (1999) A study of sulfur dioxide oxidation pathways over a range of liquid water contents, pH values, and temperatures. *Journal of Geophysical Research* 104, 13749–13769.
- Li-Jones, X. and J.M. Prospero (1998) Variations in the size distribution of non-sea-salt sulfate aerosol in the marine boundary layer at Barbados: Impact of African dust, *Journal of Geophysical Research*, 103, 16037–16084.
- Lin. T. H., (2001) Long-range transport of yellowsand to Taiwan in Spring 2000: observed evidence and simulation, *Atmospheric Environment*, 35, 5879–5882.
- Linn, W.S., E.L. Avol, D.A. Shamo, J.D. Whynot, K.R. Anderson, and J.D. Hackney (1986) Respiratory responses of exercising asthmatic volunteers exposed to sulfuric acid aerosol, *JAPCA*, 36, 1323–1328.
- Lodge, Jr., J.P. and T.L. Chan (1986) Cascade impactor; Sampling & Data Analysis, American Industrial Hygiene Association.
- McMurry, P.H., M.F. Shepherd, J.S. Vickery (2004) *Particulate Matter Science for Policy Makers*, Cambridge University press, 235–281.
- Möller, D. (1990) The Na/Cl ratio in rainwater and the seasalt chloride cycle, *Tellus*, 42B, 254–262.
- Nishikawa, M., S. Kanamori, N. Kanamori, and T. Mozoguchi (1991) Kosa aerosol as eolian carrier of anthropogenic material. *Sci. Total Environ.*, 107, 13–27.
- Oravisjärvi, K., K. L. Timonen, T. Wiikinkoski, A. R. Ruuskanen, K. Heinanen and J. Ruuskanen, (2003) Source contributions to PM_{2.5} particles in the urban air of a town situated close to a steel works, *Atmospheric Environment*, 37(8), 1013–1022.

- Pakkanen, T.A. (1996) Study of formation of coarse particle nitrate aerosol. *Atmospheric Environment*, 30, 2475-2482.
- Plate, E., Schulz, M. (1997) Coarse nitrate formation in a coastal area of the North Sea. *Journal of Aerosol Science* 28(Suppl.1), S333-S334.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*, John Wiley & Sons Inc., 1326.
- Sirois, A. and W. Fricke (1992) Regionally representative daily air concentration of acid-related substances in Canada, *Atmospheric Environment*, 26A(4), 593-607.
- Utell, M.J., P.E. Morrow, R.W. Hyde, R.M. Schreck (1984) Exposure chamber for studies of pollutant gases and aerosols in human subjects: Design considerations, *Journal of Aerosol Science*, 15(3), 219-221.
- Wall, S.M., John, W., Ondo, J.L. (1988) Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. *Atmospheric Environment*, 22, 1649-1656.
- Wolff, G.T., M.S. Ruthkosky, D.R. Stoup, P.E. Korsog, M.A. Ferman, G.R. Wendel, and D.H. Stedman (1986) Measurement of SO_x, NO_x, and aerosol species on Bermuda, *Atmospheric Environment*, 20, 1229-1239.
- Yao, X., Lau, A.P.S., Fang, M., Chan, C.K., H, M. (2003) Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 1-inorganic ions. *Atmospheric Environment*, 37, 2991-3000.
- 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.
- Zhuang, H., Chan, C.K., Fang, M., Wexler, A.S., (1999a) Formation of nitrate and non-sea salt sulphate on coarse particles. *Atmospheric Environment*, 33, 4223-4233.

감사의 글

또 하나의 인생 터닝 포인트로 대학원에 입문하여 석사 학위과정을 보냈던 나날들은 학문의 길 보다는 조금 더 제 자신을 찾는 자아성찰의 길을 보낸 것 같습니다. 중도하차하지 않고 지금 이 글을 쓰기까지 부족한 저를 도와주신 모든 분들께 감사드립니다.

우선 부족한 점이 많은 저를 감싸주시고 이끌어 주신 강창희 지도교수님께 감사드립니다. 그리고 항상 곁에서 많은 조언을 해주시는 김원형교수님, 격려해주시는 정덕상교수님, 과학영재조교 할 때 많은 배움을 주신 변종철교수님, 하우스 맥주의 진리를 느끼게 해주신 이선주교수님, 물리화학이라는 과목을 잊지 않게 해주실 김덕수교수님, 항상 웃으면서 반겨주시는 이남호교수님까지 화학과 모든 교수님들께 존경과 감사를 표합니다.

그리고 우리 연구실의 최고 Operator, 항상 지원을 아껴주시지 않는 최정선생님께 감사인사를 드리고, 몸은 멀어져있지만 항상 만나면 즐거운 승주선생님께도 감사드립니다. 또한 우리 연구실의 승훈오빠, 준오오빠, 윤상오빠, 동림오빠, 수현, 은옥이와도 함께 기쁨을 나누고 싶습니다.

공부와 거리가 멀던 제가 대학원에 들어오면서 온갖 짜증과 투정을 다 받아준 사랑하는(선미, 꿈치, 소은, 유나, 정애, 은지, 연희, 윤주, 지민)친구들에게 고마움을 표합니다. 그리고 4년간의 대학생활도 모자라 대학원 생활까지 같이 하게 된 삼총사 은영, 수영이, 아직 1년 남은 정환이에게 너무너무 고맙고, 함께 기쁨을 나누고 싶습니다. 또한 대학원을 고민하고 있을 때 실질적으로 해답을 주신 유미언니와도 함께 기쁨을 나누고 싶습니다.

학교 다닌다고 찾아뵙지도 못하고, 전화도 자주 못드리는 못난 손녀를 항상 응원 해주시는 성할아버지, 성할머니, 외할아버지, 외할머니, 마지막으로 말쑥꾸러기 딸 키우시느라 고생 많으신 우리 엄무니, 아버지, 동생 말들어주느라 힘든 우리오빠, 그리고 곧 스무살이 될 막내 연주까지.. 우리 가족 모두에게 감사드리고 이 영광을 함께 나누고 싶습니다.