

1997~2002년 제주도 고산지역과 한라산 1100고지 TSP 에어로졸의 화학적 특성 비교

강창희, 고희철, 홍상범¹⁾, 고희정, 김원형
제주대학교 자연과학대학 화학과, ¹⁾광주과학기술원 환경공학과

요 약

1997년부터 2002년까지 제주도 고산 측정소와 한라산 1100 고지 측정소에 high volume air sampler를 설치하여 고산지역에서 총 453개, 한라산 1100 고지에서 총 451개의 TSP 에어로졸 시료를 채취하여 수용성 성분 및 금속 성분을 분석하였다. 연구 결과 두 지역에서 모두 인위적인 오염원에 의해 영향을 받는 성분들이 가장 높은 농도를 보였다. 수용성 성분과 황, 금속 성분은 고산지역에서 1100 고지보다 각각 1.1 ~ 10.9배, 1.1 ~ 5.5배 정도 높은 값을 나타냈다. 수용성 성분 가운데 가장 높은 농도를 보인 $nss-SO_4^{2-}$ 의 평균 농도는 고산지역과 1100 고지에서 각각 $6.12 \mu g/m^3$, $4.75 \mu g/m^3$ 로 조사되었다. 금속 및 황 성분의 연평균 농도를 비교해 본 결과 고산지역과 1100고지 모두 주로 인위적 발생기원을 나타내는 S의 농도가 가장 높았고, 그 다음으로 Na, K, Al, Ca, Fe, Mg 등의 해염 및 토양 성분들이 높은 농도를 보였다. 두 지역에서 측정된 TSP 조성은 고산지역에서 상대적으로 해염 성분이 증가하는 반면, 1100 고지에서는 인위적 기원 성분들이 크게 증가하였다. 고산지역과 1100 고지에서 $nss-Ca^{2+}$, $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , S, Al, Ca, Fe, K, Mg 모두 봄철에 가장 높은 농도를 보였다. 이러한 원인은 황사 및 대륙으로부터 유입되는 대기오염물질의 영향으로 조사되었다. 에어로졸 성분들 간의 상관관계를 조사한 결과 두 지점에서 Na^+ 와 Cl^- , 그리고 $nss-SO_4^{2-}$ 과 NH_4^+ 간의 상관성이 높았으며, Al, Fe, Ca, Ti, Mn, Ba, Sr들이 서로 높은 상관관계를 나타내었다. 농축 인자는 고산지역과 1100 고지에서 Na, Mg, Ca, Fe, Mn, Cd, K, Ti 성분들은 토양의 농축인자가 5이하의 값들을 보여 대부분 토양에서 유입 가능성을 보였다. 또한 고산지역과 1100 고지에서 해양의 농축인자는 Cl^- , Mg^{2+} 이 5보다 작은 값들을 보여 조사되어 주로 해양으로부터 유입되는 특성을 나타내었다.

1. 서 론

대기 오염물질은 확산 영역이 넓고 기상 조건에 따라 장거리 이동이 가능하기 때문

에 대기오염현상은 광역적으로 나타나고, 한 국가에서 배출된 오염물질은 주변국에 광범위하게 영향을 미칠 수 있다. 이러한 이유로 대기 오염 현상은 국지적이고 단기적인 측정

에서 벗어나 보다 광범위하고 장기적인 대기 질 변화를 측정하기 위한 연구에 관심이 집중되고 있다. 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하기 위한 연구는 1970년대 후반 이후 주로 미국을 비롯한 선진국을 중심으로 진행되어 왔고, 북미와 유럽에서 약 15년 이상 국가 간 이해관계의 쟁점으로 부각되기도 했다. 현재 대기오염물질의 장거리이동에 관한 연구는 modeling과 대기오염 측정망을 통한 측정 등에 의해 이루어지고 있으며, 다양한 경제적, 기술적 분석을 거쳐 이해관계에 있는 국가들의 정책수립에 반영되고 있다.

동북아 지역에서 장거리이동에 의한 대기오염물질의 양을 정량화하기 위한 연구는 1980년대 초부터 지속해 오고 있다. 1990년대 IGAC (International Global Atmospheric Chemistry)이 주도하는 APARE (East Asia-North Pacific Regional Experiment), NASA를 중심으로 한 PEM-WEST (Pacific Exploratory Mission-West)와 PEACAMPOT (Perturbation of East Asian Continental Air Mass to Pacific Oceanic Troposphere)에 적극적으로 참여하여 항공기 관측과 지상 관측을 진행하였다. 그 외에도 일본의 자원 환경 종합연구소, 일본 전력중앙연구소 등 여러 기관에서 대기 오염 물질의 장거리 이동에 대한 연구를 지속적으로 수행하고 있다(국립환경연구원 보고서, 1997). 우리나라의 경우 1980년대 후반부터 동북아시아 지역에서의 대기오염 물질 장거리 이동에 대해 부분적으로 연구가 이루어지기 시작했다(문길주 등, 1999; 한진석, 1999). 최근 들어서 우리나라에서도 대기 오염물질의 장거리 이동에 관한 국제적인 관심도가 높아지면서 ACE (Aerosol

Characterization Experiment) 프로그램에 적극적으로 참여하였다. 대기 중 부유하는 에어로졸은 지구 대기 환경과 기후, 그리고 인체 건강에 영향을 미치는 까닭에 에어로졸을 효과적으로 분석하여 그 특성을 규명하는 연구는 매우 중요하다. ACE는 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하고, 대기 에어로졸이 기후변화에 미치는 영향을 집중적으로 조사하기 위한 국제공동연구로 IGAC이 주도 하에 이루어졌다(Huebert *et al.*, 1998).

동북아시아 지역에서 발생하는 대기오염물질의 대표적인 예로 매년 봄, 주로 3월과 5월 사이에 중국의 중앙아시아 사막지대에서 발원하여 동북부 아시아로 이동하는 황사 현상이 있다. 황사는 동북아시아 지역인 한국, 일본뿐만 아니라 멀리 태평양과 미국 서부해안까지 장거리를 이동한다는 사실이 잘 알려져 있다. 황사 입자는 중국의 대규모 공업단지인 중국 북동부지역을 거쳐 장거리 이동을 하면서 황산염이나 질산염, 해염입자와 반응하는 것으로 추정되고 있는데 이들이 한국이나 일본, 태평양으로 이동될 수 있다는 점에서 특히 중요하게 여겨진다(Hayami *et al.*, 1997).

대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하기 위해서 지역적인 오염 영향을 최소화시켜야 하기 때문에 도시 지역보다는 자체 오염원이 없고 오염원으로부터 멀리 격리된 청정지역에서의 측정이 필요하다(He *et al.*, 2003). 따라서 동아시아 지역에서 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하기 위한 지상 관측소로 제주도가 아주 적합한 것으로 평가되고 있다(Carmichael *et al.*, 1996). 본 연구에서는 제주도 고산지역과 한라산 1100고지의 두 청정지역에서 고용량 공기 채취기

(high volume air sampler)를 설치하여 대기 에어로졸을 지속적으로 채취하고, 각종 성분들을 분석하였다. 한라산 1100 고지는 해발 1100 m에 위치하고 있어 대기 경계층 상부를 통해 이동되는 대기오염물질의 거동을 비교적 수월하게 관찰할 수 있는 지역이다(강창희 등, 1999).

본 연구에서는 분석 결과로부터 배경지역의 대기오염 실태, 제주지역 저지대와 고지대 대기 에어로졸의 조성 비교, 오염원의 발생기원 등을 다양하게 조사하였다. 이러한 연구 결과는 주변국가로부터 유입되는 오염물질의 영향 및 이동 경로 등을 규명하기 위한 기초 자료로 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험 방법

2.1 TSP 에어로졸 시료의 채취

본 연구를 위한 측정소는 제주도 북제주군 한경면 고산리 소재 수월봉(33°28' N, 127°17' E)과 제주도 한라산 중턱의 해발고도 1100 m 지점(33°21' 23" N, 126°27' 46" E)에 위치해 있으며 각 측정소에 컨테이너를 설치하여 마련하였다.

대기 중의 총 부유분진(TSP) 시료는 일본 KIMOTO Electric사에서 제작한 high volume air sampler(model 195A)를 사용하여 채취하였다. 이 sampler는 roll type의 PTFE (Polytetrafluoroethylene) 필터를 사용하여 연속적으로 시료를 채취할 수 있는 자동시스템이며, 시료의 채취시간을 임의로 조절할 수 있는 장점을 갖고 있다. 각 컨테이너 내부에

탑재한 흡입관은 고산 측정소(길이 7m, 내경 38mm인 flexible hose, 지상 6m 높이)와 한라산 1100 고지(길이 6m, 내경 38mm인 flexible hose, 지상 5m 높이) 컨테이너의 천장 측면을 관통시켜 에어로졸이 효과적으로 포집될 수 있도록 고정시켰다. 에어로졸 시료는 24시간 단위로 1997년 3월부터 2002년 12월까지 고산지역과 한라산 1100고지에서 동시에 채취하였다.

2.2 시료의 분석

에어로졸 시료가 채취된 필터는 -20 °C 냉동고에 보관하여, 대략 3개월 간격으로 동시에 분석하였다. 에어로졸을 채취한 PTFE 필터는 시료가 채취된 필터의 원형부분을 잘라낸 뒤 다시 2등분하여 이 중 한 개는 수용성 성분, 나머지 한 개는 금속 성분 분석에 이용하였다. 수용성 성분 분석용 필터는 에탄올 0.2 mL로 침적시킨 후 초순수 50 mL를 가하여 초음파 세척기에서 30분간 수용성 성분을 용출시키고, 재차 진탕기(shaker)에서 1시간 동안 수용성 성분들을 완전히 용출시켰다. 이 때 용기는 125 mL 용량의 PE병을 사용하였다. 용출액은 0.45 µm 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 13mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 및 음이온 분석용 시료로 이용하였다.

TSP 에어로졸의 금속 및 황 성분은 EPA Method 3051A의 방법으로 마이크로파 분해장치를 사용하여 혼산 용액으로 용출시켰다. 시료가 채취된 필터를 테프론 vessel에 넣고 진한 질산 9 mL와 진한 염산 3 mL를 가한 후 마이크로파를 조사하여 10분 동안 온도를 175 °C로 올리고, 다시 이온도에서 10분간 유

지시킨 후 8분간 서서히 온도를 떨어뜨려 분해하였다. 마이크로파 분해를 거친 용액은 0.45 μm 필터로 여과하여 불용성 입자를 거른 후 초순수를 사용하여 최종적으로 용량플라스크에서 50 mL로 표충하여 ICP분석용 시료로 사용하였다. 본 연구에서 이용된 자세한 분석 조건은 김원형 등(2002)에 제시되어 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TSP 에어로졸 분석 결과

3.1.1 수용성 성분 분석 결과

1997년과 2002년에 걸쳐 고산지역과 1100 고지 두 지역에서 채취한 904개의 시료에 대해 수용성 성분들을 분석하였고, 그 결과를 Table 1과 Figure 1 ~ 2에 나타내었다. 수용성 성분들의 평균농도는 고산지역에서 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$, 1100 고지에서 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+}$ 의 순위를 보였다. 연구 결과, 두 지점의 TSP 수용성 성분들의 농도는 고산지역에서 1100 고지보다 1.1 ~ 10.9배 높은 것으로 조사되었다. 성분 가운데, 해염의 영향을 많이 받는 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 들이 3.3 ~ 10.9배로 가장 큰 농도차를 보이며, NH_4^+ , NO_3^- , nss-SO_4^{2-} 는 1.3 ~ 2.1배, K^+ 와 nss-Ca^{2+} 는 1.1 ~ 1.5배 고산지역이 높은 농도를 나타내었다. NH_4^+ , NO_3^- , 그리고 nss-SO_4^{2-} 성분들은 대기 중으로 방출된 SO_2 및 NO_x , NH_3 가스상 물질로부터 형성되는데, 강수 시 물에 용해되어 여러 가지 화학

반응을 유발하고, 구름의 생성과 성장과정에서 응결핵의 역할을 한다고 알려져 있다 (Lester *et al.*, 1980). 해염이 주로 방출원인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 등이 두 측정소에서 가장 큰 농도차를 나타내는 이유는 고산 측정소가 해안가에 근접해 있어 1100 고지에 비해 상대적으로 해양의 영향을 직접적으로 받았기 때문으로 판단된다.

TSP 수용성 성분들의 조성을 조사한 결과 고산지역과 1100고지는 다른 특징을 보였다. 연구 기간 동안 고산지역의 경우, 인위적 기원의 성분들(NH_4^+ , K^+ , NO_3^- , nss-SO_4^{2-})의

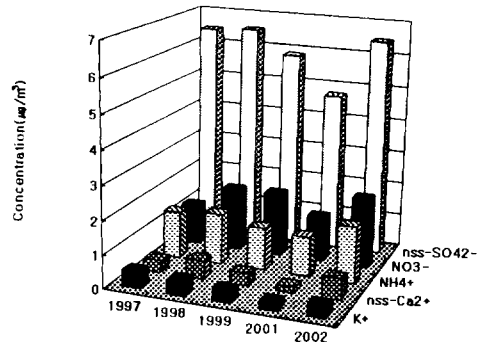


Figure 1. Intercomparison of annual mean concentrations of water-soluble components at Gosan Site.

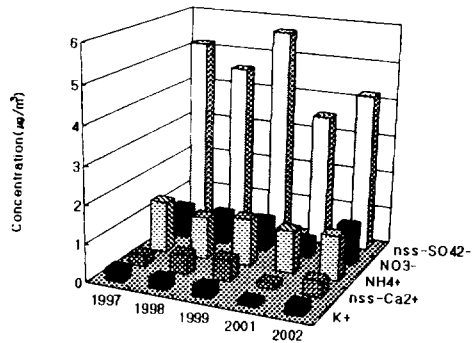


Figure 2. Intercomparison of annual mean concentrations of water-soluble components at 1100 Site.

Table 1. Annual mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components at Gosan Site and 1100 Site between 1997 and 2002 (N : number of sample)

Component	Gosan Site						1100 Site					
	1997	1998	1999	2001	2002	Mean	1997	1998	1999	2001	2002	Mean
NH_4^+	1.40	1.50	1.26	1.17	1.67	1.41	1.36	1.11	1.26	1.13	1.18	1.21
Na^+	1.41	1.82	1.76	2.39	1.81	1.79	0.21	0.39	0.35	0.26	0.39	0.32
K^+	0.51	0.44	0.37	0.24	0.36	0.40	0.33	0.28	0.29	0.14	0.26	0.27
$^{\text{a}}\text{nss-Ca}^{2+}$	0.38	0.55	0.37	0.18	0.63	0.44	0.30	0.49	0.57	0.16	0.43	0.41
Mg^{2+}	0.21	0.26	0.27	0.25	0.31	0.26	0.07	0.09	0.10	0.05	0.08	0.08
$^{\text{b}}\text{nss-SO}_4^{2-}$	6.46	6.53	5.85	4.73	6.47	6.12	5.17	4.57	5.68	3.51	4.21	4.75
NO_3^-	1.21	1.88	1.90	1.35	2.08	1.69	0.83	0.84	0.83	0.46	1.04	0.81
Cl^-	1.27	1.61	1.77	1.85	1.84	1.64	0.21	0.13	0.10	0.12	0.19	0.15
N	99	130	92	63	69		97	130	92	63	69	

$$^{\text{a}}\text{nss-Ca}^{2+} = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Na}^+] \times 0.041$$

$$^{\text{b}}\text{nss-SO}_4^{2-} = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.251 \text{ (Lester et al., 1980; Yoshizumi et al., 1986)}$$

조성은 62 ~ 75 %, 해염기원의 성분들(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})의 조성은 22 ~ 37 %, 그리고, 토양 기원 성분(nss-Ca^{2+})의 조성은 1 ~ 4 %로 나타났다. 한편, 1100고지는 각각 88 ~ 91 %, 6 ~ 8 %, 그리고 3 ~ 6 %로 조사되었다. 따라서 고산지역과 1100 고지의 TSP 조성은 해염의 영향을 받는 성분들과 인위적인 영향을 받는 성분들의 조성이 매우 다르다는 것을 알 수 있다. 즉, 고산지역은 1100 고지에 비해 상대적으로 해염의 영향이 증가한 반면, 1100 고지는 인위적 기원의 성분들의 조성이 크게 증가한 것을 확인할 수 있다. 비록 인위적 오염원에 기인하는 성분들의 경우, 고산지역이 1100 고지에 비해 높은 농도를 보였으나, TSP 조성은 1100 고지가 훨씬 높은 특성을 나타냈다. 토양의 영향을 많이 받는 nss-Ca^{2+} 은 비슷한 농도를 보였으며, 조성 또한 비슷한 수준으로 조사되었다.

3.1.2 금속 성분 분석결과

본 연구에서는 고산지역과 1100고지에서 채취한 총 249개 TSP에 포함된 19종의 금속 성분들과 황 성분을 분석하였고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 우선 각 성분들의 4년간 평균농도를 비교해 본 결과 고산지역에서 $\text{S} > \text{Na} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Mo} > \text{Cd} > \text{Co}$ 의 순으로 조사됐다. 1100고지에서는 $\text{S} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Fe} > \text{Na} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{V} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Cr} > \text{Mo} > \text{Co} > \text{Cd}$ 순으로 높은 농도를 보였다. 공통적으로 두 지역에서 인위적 오염원의 영향이 지배적인 S 농도가 가장 높았다. 이러한 특징은 수용성 성분 가운데, nss-SO_4^{2-} 성분이 두 지역에서 가장 큰 농도를 나타낸 것과 일치한다. S 다음으로 고산지역의 경우, 해양과 지

표의 영향을 동시에 받는 Na이 높은 농도를 보여, 앞서 말한 수용성 성분의 분석 결과와 같이 해양의 영향이 크게 나타난 것을 알 수 있었다. 그렇지만 1100 고지에서는 토양의 지표 원소들인 Ca, Al, Fe 다음에 Na이 높은 농도로 조사되었는데, 고산지역에 비해 해양의 영향이 작은 1100 고지의 지리적 특성으로 판단된다. 이러한 연구 결과는 수용성 성분의 연구 결과와 매우 일치하는 것이다. 두 지역에서 측정된 성분들의 농도를 비교한 결과 해염과 지표의 영향을 받는 Na, Mg이 각각 5.5, 1.1배 정도 고산지역이 1100 고지보다 높은 농도를 나타내었다. 토양의 영향을 주로 받는 Al, Fe, Ca은 각각 2.1, 1.9, 1.3배, 인위적인 방출원들에 의해 주로 영향을 받는 S와 Pb, Zn는 각각 1.9, 1.2, 1.1배 고산지역이 1100고지에 비해 높은 농도를 보였다.

황과 금속 성분들의 TSP 조성은 고산지역의 경우 Al, Fe, Ca은 21 ~ 38%, Na와 Mg이 25 ~ 36%, S, Pb, Zn은 27 ~ 36%의 조성을 보였다. 한편, 1100고지에서는 각각, 22 ~ 43%, 14 ~ 23%, 31 ~ 45%로 나타났다. 따라서 두 지역에서 해양과 인위적인 오염원에 의해 영향을 받는 성분들이 뚜렷하게 다른 특징을 보였다. 즉, 고산지역 TSP에서는 해염에 의해 영향을 받는 성분들의 조성이 상대적으로 높게 나타났으며, 1100고지는 인위적인 영향을 주로 받는 성분들의 조성이 고산지역에 비해 증가하였음을 알 수 있었다.

이러한 결과들을 종합해보면 1100 고지에 비해 고산지역에서 거의 모든 성분들의 농도가 높게 조사되었으며, 특히 해염의 영향을 주로 받는 성분들이 가장 큰 농도차를

보였다. 그리고 두 지역 모두 인위적인 오염원에 기인하는 성분들은 가장 높은 농도를 나타내었다. 두 지역에서 TSP 조성은 고산지역에서 해염 성분들이 상대적으로 증가한 반면, 1100 고지에서 인위적인 영향을 받는 성분들의 조성이 증가한 것을 확인하였다. 이러한 조성 특성은 두 지점에서 측정된 해염 성분들의 상대적인 영향에 따라 크게 달라지고 있음을 의미한다.

3.2. 계절별 농도 비교

3.2.1 수용성 성분의 계절별 농도 비교

고산지역과 1100 고지 TSP 성분의 계절별 농도 변화 특성을 알아보기 위해 수용성 성분의 농도를 계절별로 비교하여 Table 3과 Figure 3 ~ 6에 수록하였다. NH_4^+ 는 고산지역에서 봄철에 $1.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 보였고, 1100 고지에서도 $1.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었다. nss-SO_4^{2-} 는 고산지역과 1100 고지에서 각각 $7.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $5.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 봄철에 가장 높은 농도를 보였다. NO_3^- 또한 고산지역과 1100 고지에서 $2.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 앞의 다른 성분들과 마찬가지로 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었다. K^+ 의 경우 고산지역은 봄철과 가을철에 다른 계절에 비해 높은 농도 값을 보였다. nss-Ca^{2+} 은 봄, 여름, 가을, 겨울철에 고산지역에서 각각 $0.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보였고, 1100 고지에서 $0.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 고산지역과 1100고지에서 모두 봄철에 높은 농도를 나타내었다.

고산지역에서 Na^+ 는 가을과 겨울철 평균 농도가 $2.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄과 여름에

Table 3. Intercomparison of seasonal mean concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components at Gosan and 1100 Sites.

Component	Gosan Site				1100 Site			
	Spring	Summer	Fall	Winter	Spring	Summer	Fall	Winter
NH_4^+	1.66	1.18	1.37	1.29	1.36	1.25	1.11	0.94
Na^+	1.51	1.65	2.24	1.98	0.35	0.18	0.42	0.35
K^+	0.47	0.25	0.47	0.38	0.36	0.18	0.27	0.21
nss- Ca^{2+}	0.68	0.13	0.43	0.39	0.76	0.12	0.29	0.28
Mg^{2+}	0.26	0.20	0.28	0.30	0.12	0.04	0.08	0.07
nss- SO_4^{2-}	7.11	5.16	6.02	5.58	5.86	4.23	4.31	3.74
NO_3^-	2.17	1.17	1.55	1.67	1.50	0.21	0.53	0.66
Cl^-	1.54	1.22	1.87	2.16	0.22	0.05	0.18	0.10

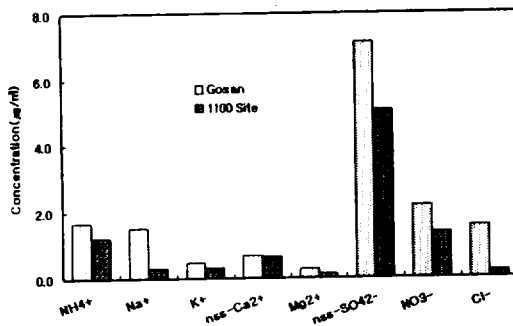


Figure 3. Intercomparison of water-soluble components measured at Gosan Site and 1100 Site in spring season.

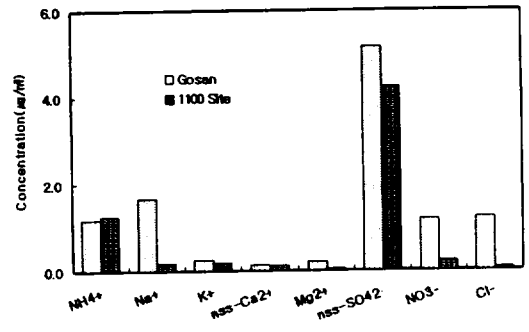


Figure 4. Intercomparison of water-soluble components measured at Gosan Site and 1100 Site in summer season.

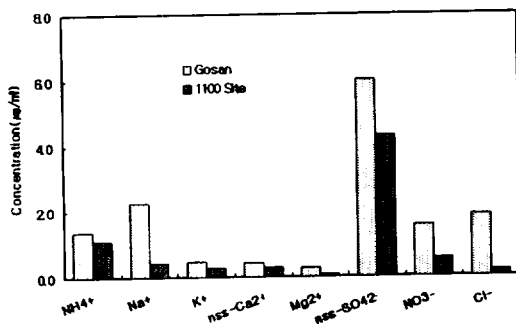


Figure 5. Intercomparison of water-soluble components measured at Gosan Site and 1100 Site in fall season.

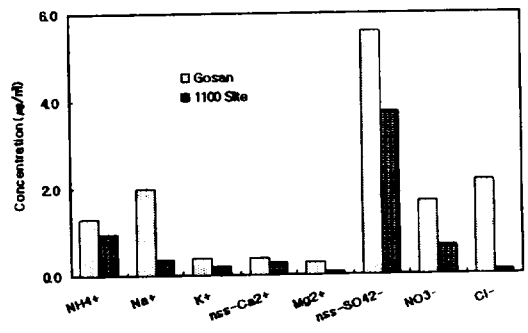


Figure 6. Intercomparison of water-soluble components measured at Gosan Site and 1100 Site in winter season.

비해 높은 값을 보였다. 이에 반해 1100고지에서 가장 낮은 농도를 나타내는 여름을 제외한 다른 계절은 비슷한 농도($0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$)로 조사되었다. Mg^{2+} 은 고산지역에서 겨울철에 $0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 1100고지에서 봄철에 $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 보였다. Cl^- 는 고산지역에서 겨울철에 가장 높은 농도($2.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$)를 나타내지만, 1100고지에서는 봄철에 가장 높은 농도($0.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$)로 조사되었다. 고산지역의 경우, 이들이 겨울철에 상대적으로 높은 농도를 나타내는 것은 계절적으로 강한 북서풍이 지속적으로 유지되기 때문으로 판단된다. 그렇지만, 1100고지에서는 상대적으로 해양의 영향이 감소하여 고산지역과는 다른 분포특성을 보이는 것으로 조사되었다. 즉, 해염성분들이 고산지역과 1100지역에 미치는 영향이 상대적으로 다르기 때문에 계절적인 농도 분포가 서로 다른 결과를 보였다.

계절별 농도 분포 특징은 두 지역 모두 NH_4^+ , nss-Ca^{2+} , nss-SO_4^{2-} , 그리고 NO_3^- 이 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었다. 선행 연구 결과, nss-Ca^{2+} 의 봄철 농도 증가는 이 시기에 자주 발생하는 황사가 제주 지역으로 유입되고 있기 때문이라고 밝히고 있다. 또한 봄철에 제주지역은 중국 대륙으로부터 주로 바람이 불어오는 풍하 지역에 놓이기 때문에 제주 지역의 대기 질이 중국의 영향을 크게 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 인위적인 오염원에서 발생한 가스상 물질에서 에어로졸 중에 2차적으로 생성되는 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 의 농도 분포는 대륙으로부터 중·장거리 이동에 의해 큰 영향을 받는 것으로 조사되고 있다. 또한 황사시기에 황사 입자들이 중국 대륙을 거쳐 이동하

는 과정에서 인위적 오염물질 성분들과의 상호 작용 등도 원인으로 제기되었다. 특히 NO_3^- 는 황사 입자에 많이 포함되어 있는 nss-Ca^{2+} 성분과 인위적인 오염원에서 발생한 질소 화합물과의 상호작용의 증가에 기인하는 것으로 보고되고 있다(Hayami *et al.*, 1998; Gregory *et al.*, 1986). 일반적으로 NH_3 는 동물의 배설물, 비료, 식물의 부식 등에 의해 주로 배출되며 이 중 약 80% 정도가 동물의 배설물에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다. 봄철에는 비료의 사용으로 여름에는 동물의 배설물이나 식물의 부패가 높은 기온의 영향으로 활발히 이루어지면서 NH_3 의 농도가 상승하는 것으로 알려져 있다(강창희 등, 2003).

1100고지의 NH_4^+ 과 nss-SO_4^{2-} 와 고산에서 Na^+ 이 각각, 겨울철과 봄철에 가장 낮은 농도를 보이는 것을 제외하고는 공통적으로 여름철에 가장 낮은 농도를 보였다. 제주도는 여름철의 경우 우기에 해당하고, 남풍계열의 바람의 영향에 놓이게 된다. 따라서 제주도 지역이 오염물질의 농도가 낮은 해양지역으로부터 주로 영향을 받기 때문에 다른 계절에 비해 농도가 낮은 것으로 판단된다.

3.2.2 금속 성분의 계절별 농도 비교

에어로졸의 구성 성분 중에서 황 성분과 19종의 주요 금속 성분들에 대한 계절별 평균농도를 Table 4에 수록하였다. 연구 결과 S 성분이 전 계절에 걸쳐 고산지역과 1100고지에서 가장 높은 농도를 보였으며 Na, Al, Ca, Fe, K, Mg 성분이 비교적 높은 농도를 나타내었다.

대표적인 인위적 기원 성분인 S, Pb와 Zn의 농도를 계절별로 비교해 보았다. S는 고

Table 4. Intercomparison of seasonal mean concentrations(ng/m^3) of metal components at Gosan Site.

Season	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S
Spring	1093.6	812.7	1004.9	1419.5	534.9	505.3	2071.7
Summer	383.1	161.8	178.0	993.6	209.0	161.5	1593.6
Fall	509.4	394.0	470.5	1263.3	335.7	299.8	1589.6
Winter	350.6	317.6	416.5	1886.3	394.0	349.2	1856.6
	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo
Spring	8.0	0.8	0.8	3.3	4.0	26.6	1.0
Summer	2.0	0.7	0.3	1.7	2.7	8.4	0.5
Fall	4.8	0.6	0.6	2.5	3.7	17.2	1.0
Winter	4.3	0.9	0.6	1.8	3.7	15.7	0.8
	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn	
Spring	3.8	40.8	5.7	43.0	10.2	47.2	
Summer	2.8	20.6	1.7	13.8	4.2	30.2	
Fall	3.5	37.6	3.7	24.8	4.9	39.0	
Winter	3.6	46.6	3.5	21.5	3.4	46.1	

산지역과 1100 고지 모두 각각 $2070.1 \text{ ng}/\text{m}^3$, $1217.3 \text{ ng}/\text{m}^3$ 으로 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었다. 그렇지만 고산지역의 경우 여름과 가을철에, 1100 고지는 겨울철에 가장 낮은 농도를 보였다. Pb는 고산지역과 1100 고지에서 각각 겨울철에 $46.6 \text{ ng}/\text{m}^3$, $44.8 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 최고 농도를 나타내며 공통적으로 여름철에 가장 낮은 농도로 조사되었다. Zn는 봄철에 두 지역에서 각각 $47.2 \text{ ng}/\text{m}^3$, $44.3 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 보였다. 그러나 고산에서는 여름철에 $30.2 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 가장 낮은 농도를 보였고 1100 고지에서 S와 같이 겨울철에 최저농도를 나타내었다. 따라서 S와 Zn는 고산지역과 1100 고지에서 봄철에 최고 농도를 보이지만, 고산지역에서는 여름철에 최저 농도를, 1100 고지에서는 겨울철에 가장 낮은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다.

Pb, Zn와 S이 북풍 계열의 바람이 주로

불어오는 봄철과 겨울철에 높은 농도를 보이는 것은 이시기에 한반도와 중국 대륙으로부터 상당량 유입되고 있기 때문으로 추정된다. 그렇지만 Pb, S, Zn이 두 지역에서 서로 다른 계절 농도분포를 보이는 것은 특이한 현상으로 계절별로 영향을 주는 오염원이 다를 가능성을 나타내고 있다. 또한 1100 지역에서 Pb는 겨울철에 타 계절에 비해 뚜렷하게 높은 농도를 보이지만 S와 Zn는 겨울철에 가장 낮은 농도를 보였다. S와 Zn의 겨울철 분포 특성은 SO_4^{2-} , NH_4^+ 가 겨울철에 가장 낮은 분포와도 밀접히 관련되는 것으로 추정된다. 고산지역은 여름철 계절풍의 영향으로 가장 낮은 농도 분포를 보인 것으로 추정되며, 1100 고지에서 겨울철에 혼합고가 낮아지면서 깨끗한 상층의 공기가 유입되었을 가능성이 있다. 특히 Pb가 봄철이 아닌 겨울철에 두 지역에서 공통적으로 최고 농도를

Table 5. Intercomparison of seasonal mean concentrations(ng/m^3) of metal components at 1100 Site of Mt. Halla.

Season	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S
Spring	561.7	438.9	763.8	402.5	331.1	504.9	1217.3
Summer	89.7	88.6	155.5	50.9	183.1	174.2	843.1
Fall	291.3	276.8	329.8	167.0	362.6	236.3	828.5
Winter	163.5	143.7	251.1	101.3	305.0	188.4	734.2
	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo
Spring	7.9	0.6	1.2	2.7	11.0	12.7	2.1
Summer	1.9	0.8	0.6	1.9	1.7	4.8	1.0
Fall	3.3	0.8	0.8	2.1	1.8	11.0	0.9
Winter	2.8	1.0	1.3	2.0	1.7	8.9	1.4
	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn	
Spring	15.0	30.6	6.7	19.7	11.2	44.3	
Summer	2.9	22.6	2.8	5.5	1.2	27.3	
Fall	5.3	34.1	3.1	9.9	2.0	30.9	
Winter	4.1	44.8	3.9	7.1	1.4	26.8	

보이는 것은 향후 좀 더 체계적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

토양의 지표 성분인 Al은 고산지역에서 봄, 여름, 가을, 겨울에 평균농도가 각각 $1093.6 \text{ ng}/\text{m}^3$, $383.1 \text{ ng}/\text{m}^3$, $509.4 \text{ ng}/\text{m}^3$, $350.6 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 봄철에 가장 높은 값을 보였으며, 다른 계절에 비해 2.1 ~ 3.1배 정도 더 큰 농도를 나타내었다. 다른 Ca, Fe, K 등의 토양 기원 성분들 역시 봄에 가장 높은 농도를 보였다. 1100 고지에서 Al은 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 $561.7 \text{ ng}/\text{m}^3$, $89.7 \text{ ng}/\text{m}^3$, $291.3 \text{ ng}/\text{m}^3$, $163.5 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 역시 봄철에 최고 농도 값을 나타냈으며, 다른 계절에 비해 1.9 ~ 6.2배 높은 농도를 보였다. Ca의 경우 역시 고산지역에서 봄에 $1004.9 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 나타내고 있어 여름에 비해 봄철의 농도가 5.6배 더 높은 것으로 확인되었다. 1100 고지에서 또한 봄철에 $763.8 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 최고 농

도를 나타내었다. 비교적 농도가 낮은 금속들 중 토양 기원의 Ti, V 또한 봄철에 뚜렷하게 높은 농도를 보여주고 있다. 따라서 토양으로부터 주로 유래하는 이들 성분들의 농도 분포는 봄철에 빈번히 발생하는 황사 현상과 밀접히 관련되어 있음을 알 수 있다.

3.3. 성분들 간의 상관관계 비교

고산지역과 1100 고지 TSP 에어로졸에 존재하는 이온 성분들의 결합 형태와 동일 배출원 가능성을 조사하기 위해 상관성 연구를 수행하여 Table 6 ~ Table 7에 나타내었다.

우선 고산지역에서 수용성 이온들의 상관성을 확인한 결과 해염성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 의 상관계수가 0.70 ~ 0.85로 높은 상관관계를 보였다. 이는 고산지역 TSP 에어로졸에 NaCl과 MgCl_2 의 해염성분이 상당량 유입되고 있음을 나타낸다. NH_4^+ 은 K^+ , nss-SO_4^{2-}

Table 6. Cross correlation for aerosol components at Gosan Site.

Component	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Cr	Pb	Cu	Ni	Co	Mo	Cd	
NH ₄ ⁺	1.00																												
Na ⁺	-0.17	1.00																											
K ⁺	0.65	0.09	1.00																										
nss-Ca ²⁺	0.10	0.02	0.49	1.00																									
Mg ²⁺	0.08	0.70	0.38	0.39	1.00																								
nss-SO ₄ ²⁻	0.85	-0.11	0.81	0.43	0.23	1.00																							
NO ₃ ⁻	0.23	0.17	0.52	0.54	0.41	0.33	1.00																						
Cl ⁻	-0.20	0.85	0.02	0.14	0.69	-0.21	0.21	1.00																					
Al	0.00	0.02	0.30	0.86	0.36	0.28	0.46	0.15	1.00																				
Fe	0.05	-0.01	0.37	0.84	0.39	0.32	0.51	0.12	0.92	1.00																			
Ca	0.02	0.03	0.38	0.93	0.39	0.33	0.50	0.16	0.95	0.95	1.00																		
Na	-0.10	0.69	0.22	0.32	0.70	0.03	0.35	0.69	0.34	0.33	0.37	1.00																	
K	0.27	0.03	0.61	0.86	0.46	0.55	0.51	0.12	0.84	0.80	0.86	0.36	1.00																
Mg	-0.02	0.19	0.35	0.90	0.53	0.28	0.53	0.32	0.95	0.89	0.95	0.54	0.85	1.00															
S	0.68	-0.08	0.74	0.49	0.37	0.86	0.33	-0.15	0.44	0.49	0.48	0.19	0.69	0.46	1.00														
Ti	0.08	0.13	0.39	0.74	0.45	0.31	0.51	0.26	0.81	0.85	0.81	0.46	0.71	0.84	0.45	1.00													
Mn	0.12	0.00	0.46	0.85	0.42	0.37	0.52	0.11	0.89	0.94	0.91	0.35	0.79	0.89	0.55	0.84	1.00												
Ba	0.09	-0.01	0.43	0.87	0.38	0.35	0.52	0.11	0.91	0.93	0.92	0.34	0.81	0.90	0.51	0.83	0.97	1.00											
Sr	0.09	0.10	0.48	0.95	0.46	0.40	0.50	0.22	0.88	0.88	0.93	0.44	0.85	0.94	0.51	0.82	0.90	0.91	1.00										
Zn	0.54	-0.09	0.69	0.42	0.18	0.65	0.42	-0.15	0.33	0.37	0.37	0.15	0.52	0.34	0.65	0.33	0.46	0.43	0.43	1.00									
V	0.05	-0.01	0.38	0.83	0.39	0.34	0.51	0.10	0.92	0.94	0.93	0.34	0.75	0.89	0.50	0.84	0.91	0.91	0.87	0.38	1.00								
Cr	0.01	0.03	0.31	0.71	0.32	0.24	0.43	0.13	0.76	0.68	0.74	0.28	0.65	0.76	0.38	0.65	0.71	0.72	0.70	0.30	0.72	1.00							
Pb	0.60	-0.04	0.88	0.42	0.24	0.74	0.43	-0.11	0.24	0.29	0.32	0.15	0.58	0.30	0.74	0.31	0.41	0.38	0.42	0.72	0.29	0.31	1.00						
Cu	0.39	-0.06	0.61	0.62	0.28	0.55	0.54	-0.07	0.58	0.58	0.60	0.25	0.65	0.58	0.66	0.57	0.70	0.68	0.64	0.64	0.63	0.59	0.67	1.00					
Ni	0.32	-0.02	0.51	0.68	0.32	0.49	0.50	0.04	0.61	0.61	0.62	0.31	0.70	0.64	0.63	0.65	0.72	0.69	0.70	0.52	0.59	0.60	0.55	0.74	1.00				
Co	0.05	-0.02	0.33	0.76	0.34	0.28	0.46	0.11	0.78	0.82	0.82	0.33	0.68	0.79	0.44	0.72	0.83	0.83	0.81	0.38	0.82	0.64	0.30	0.60	0.58	1.00			
Mo	0.34	-0.02	0.63	0.36	0.23	0.47	0.41	-0.04	0.24	0.30	0.28	0.13	0.46	0.28	0.49	0.29	0.35	0.35	0.37	0.59	0.29	0.23	0.64	0.47	0.33	0.29	1.00		
Cd	0.26	0.01	0.43	0.37	0.23	0.38	0.26	-0.05	0.35	0.39	0.40	0.19	0.43	0.36	0.47	0.32	0.45	0.43	0.38	0.48	0.38	0.33	0.53	0.51	0.40	0.41	0.47	1.00	

와의 상관계수가 각각 0.65, 0.85로 우수한 상관성을 보여, (NH₄)₂SO₄ 상태로 존재할 가능성이 있다. NO₃⁻는 K⁺, nss-Ca²⁺와 상관성이 약하게 나타나지만, NH₄⁺과는 거의 상관성이 보이지 않았다. 이러한 결과는 선행연구에서

밝혀진 미세입자 영역의 특성과 다른 것으로 TSP 에어로졸에서 (NH₄)NO₃ 형태로 존재할 가능성이 없음을 보여주는 것이다. 미세입자 영역에서는 NH₄⁺과 NO₃⁻간 상관성이 높고 (NH₄)NO₃의 형태로 존재하는 것으로 보고되

Table 7. Cross correlation for aerosol components at 1100 Site in Mt. Halla.

Component	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Cr	Pb	Cu	Ni	Co	Mo	Cd	
NH ₄ ⁺	1.00																												
Na ⁺	0.14	1.00																											
K ⁺	0.72	0.48	1.00																										
nss-Ca ²⁺	0.15	0.67	0.60	1.00																									
Mg ²⁺	0.30	0.80	0.71	0.87	1.00																								
nss-SO ₄ ²⁻	0.85	0.44	0.87	0.55	0.68	1.00																							
NO ₃ ⁻	0.30	0.68	0.62	0.80	0.82	0.52	1.00																						
Cl ⁻	-0.01	0.73	0.30	0.61	0.63	0.22	0.65	1.00																					
Al	0.00	0.47	0.34	0.66	0.64	0.26	0.55	0.72	1.00																				
Fe	0.06	0.46	0.33	0.52	0.59	0.26	0.48	0.71	0.91	1.00																			
Ca	0.06	0.54	0.46	0.80	0.75	0.38	0.67	0.67	0.92	0.79	1.00																		
Na	0.08	0.73	0.32	0.49	0.64	0.28	0.58	0.57	0.50	0.48	0.56	1.00																	
K	0.30	0.42	0.60	0.58	0.64	0.47	0.59	0.51	0.74	0.71	0.81	0.54	1.00																
Mg	0.06	0.65	0.47	0.85	0.82	0.41	0.72	0.74	0.93	0.83	0.95	0.59	0.76	1.00															
S	0.71	0.40	0.79	0.45	0.60	0.79	0.50	0.26	0.38	0.41	0.51	0.43	0.74	0.47	1.00														
Ti	0.11	0.52	0.45	0.69	0.69	0.36	0.63	0.69	0.94	0.86	0.90	0.53	0.77	0.89	0.49	1.00													
Mn	0.13	0.44	0.38	0.44	0.56	0.27	0.45	0.71	0.84	0.94	0.70	0.43	0.67	0.72	0.44	0.85	1.00												
Ba	0.13	0.60	0.53	0.76	0.79	0.43	0.70	0.73	0.92	0.88	0.91	0.58	0.82	0.94	0.55	0.94	0.84	1.00											
Sr	0.04	0.54	0.41	0.76	0.72	0.33	0.66	0.64	0.81	0.69	0.93	0.58	0.74	0.87	0.48	0.83	0.63	0.84	1.00										
Zn	0.41	0.15	0.46	0.22	0.31	0.41	0.32	0.13	0.19	0.20	0.26	0.23	0.50	0.24	0.54	0.24	0.23	0.32	0.24	1.00									
V	0.13	0.26	0.34	0.37	0.40	0.28	0.39	0.25	0.36	0.31	0.33	0.18	0.38	0.43	0.23	0.36	0.26	0.45	0.24	0.27	1.00								
Cr	0.22	0.44	0.46	0.53	0.56	0.38	0.59	0.55	0.68	0.63	0.66	0.48	0.66	0.67	0.51	0.71	0.63	0.71	0.60	0.33	0.35	1.00							
Pb	0.49	0.32	0.63	0.26	0.40	0.50	0.30	0.26	0.25	0.32	0.33	0.32	0.52	0.26	0.69	0.38	0.50	0.39	0.35	0.43	0.03	0.36	1.00						
Cu	-0.10	0.07	0.10	0.29	0.20	0.05	0.17	0.12	0.29	0.14	0.32	0.13	0.43	0.32	0.10	0.22	0.06	0.28	0.27	0.11	0.25	0.18	-0.02	1.00					
Ni	0.02	0.27	0.28	0.41	0.44	0.26	0.36	0.24	0.35	0.30	0.40	0.27	0.41	0.44	0.26	0.39	0.23	0.45	0.35	0.25	0.56	0.32	0.08	0.44	1.00				
Co	-0.08	0.38	0.18	0.43	0.45	0.11	0.39	0.52	0.58	0.51	0.53	0.39	0.44	0.56	0.18	0.57	0.54	0.60	0.56	0.08	0.29	0.49	0.30	0.34	0.37	1.00			
Mo	0.03	0.13	0.21	0.29	0.23	0.15	0.23	0.14	0.20	0.11	0.23	0.14	0.38	0.23	0.17	0.22	0.13	0.26	0.23	0.11	0.13	0.26	0.21	0.61	0.21	0.33	1.00		
Cd	0.40	0.07	0.35	0.04	0.06	0.29	0.05	-0.02	-0.03	-0.04	0.02	0.07	0.11	-0.02	0.35	0.04	0.09	0.03	0.07	0.22	-0.11	0.13	0.64	-0.12	-0.21	0.17	0.15	1.00	

고 있다(박민하 등, 2001). 결국, 고산지역 TSP에서 NO₃⁻ 성분은 KNO₃와 Ca(NO₃)₂의 결합 형태로 존재할 가능성이 높다. 한편, NO₃⁻와 nss-Ca²⁺의 상관성은 황사 입자에 많이 포함되어 있는 nss-Ca²⁺ 성분과 인위적인 오염원에서 발생하는 질소 화합물과의 상호 작용이 증가하기 때문이라고 보고되고 있다. Cl⁻는 nss-SO₄²⁻와 -0.21로 비록 약한 음의 상관성을 나타내고 있는데, TSP 에어로졸이 해양 지역을 통과하는 과정에서, 산성가스

성분들의 증기압 차이로 인해 Cl⁻ 성분들이 손실현상이 나타난 결과로 해석된다(김나경 등, 2003; 박민하 등, 2001; 박민하 등, 2002).

1100 고지에서 수용성 이온들 간의 상관성은 고산지역과 다르게 나타났다. Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺는 고산지역과 동일하게, 높은 상관성을 보여주어 해염의 영향을 보여주고 있다. 그렇지만 Na⁺는 고산지역과 달리 이들 성분 이외에도 nss-Ca²⁺, NO₃⁻와 높은 상관성을 나타내었다. 따라서 Na(NO₃)의 형태로 TSP에

존재할 가능성이 크다. NH_4^+ 성분은 고산지역 처럼 K^+ , nss-SO_4^{2-} 와 높은 상관성을 보였으나 NO_3^- 와는 매우 약한 상관성을 나타내었다. K^+ 은 nss-Ca^{2+} , Mg^{2+} , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 와 높은 상관계수를 나타내었고, nss-Ca^{2+} 은 Mg^{2+} , NO_3^- , Cl^- 와 높은 상관성을 보였다. 즉, KNO_3 , K_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{Cl})_2$ 의 형태로 TSP에 존재할 가능성을 보여주는 것으로 고산지역과는 다른 결과를 나타내었다. 그리고 Cl^- 의 경우 NO_3^- 와 높은 상관성을 나타내는 반면, nss-SO_4^{2-} 와는 약한 상관성을 보여 고산지역과는 또 다른 특성이 확인되었다. 이것은 해염성분들과 산성가스의 상호작용이 고산지역보다 감소한 것으로, 해염의 영향이 상대적으로 작은 1100고지의 특성을 보여주고 있다(Lester *et al.*, 1980).

금속성분들 간의 상관계수를 살펴보면, 고산지역과 1100 고지 모두 공통적으로 Al, Fe, Ca, K, Mg, Ti, Mn, Ba, Sr 사이에 높은 상관관계를 보였다. 이들 성분들은 모두 동일한 발원지인 토양에서 대기 중으로 유입되는 성분들로 알려져 있다. V, Cr, Cu, Ni, Co의 경우 고산지역과 1100 고지에서 각각 토양 기원 성분들과 상관성을 나타내었는데, 고산지역의 경우 1100 고지에서 보다 상대적으로 높은 상관성을 보여주고 있다. 한편, 인위적인 오염원에 기인하는 것으로 알려진 S, Pb, Zn들은 고산지역에서 서로 양호한 상관성을 나타냈다. 그렇지만, 1100 고지에서는 이들 성분들이 고산지역에 비해 상관성이 다소 떨어지고 있으며 Pb와 Zn는 상관성을 보이지 않고 있다. 이러한 결과는 앞서 계절별 농도분포 특성과 일치한다. 고산지역에서 Cu, Ni은 S, Pb와 상관성을 보여주어 공통 방출원에 의한 영향은

나타나고 있다. 반면 1100 고지에서는 이 성분들이 전혀 상관성이 확인되지 않아 서로 다른 방출원의 영향과 다른 이동 경로에 의한 것으로 보인다.

3.4 토양 및 해양의 영향

3.4.1. 토양의 영향

대기 에어로졸에 포함된 성분들의 토양의 영향은 토양의 주요 성분인 Al, Ca, Fe을 기준으로 토양농축인자를 구하여 확인할 수 있다. 본 연구에서는 Al을 토양의 지표성분으로 이용하여 다음의 식으로부터 토양 농축인자(Enrichment factor, EF)를 구하였다(강창희 등, 2003).

$$EF = \frac{\left(\frac{C_x}{C_{Al}}\right)_{\text{Aerosol}}}{\left(\frac{C_x}{C_{Al}}\right)_{\text{Crust}}}$$

식에서 $(C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$ 는 Taylor와 McLennan (1985)가 분석한 지각 성분의 조성을 기준으로 계산하였다. 이렇게 계산된 농축인자는 그 값이 1에 가까울수록 토양으로부터 유입이 큼을 나타내고 1보다 클수록 토양보다는 다른 요인에 의해 유입되고 있음을 의미한다. 그러나 일반적으로 각 성분들에 대해 구한 EF값은 지표성분에 따라 다소 차이를 보이기 때문에 일반적으로 EF값이 3~5이하의 성분들은 지표성분과 같은 기원을 갖고, 그 이상의 값을 나타내면 다른 기원에 의해 유래된 것으로 추정하고 있다(최만식, 1989).

연구기간 중 각 금속 성분들의 전체 평균

Table 8. Seasonal intercomparison of soil enrichment factors.

X	Crust ratio	$(C_x/C_{Al})_{Aerosol} / (C_x/C_{Al})_{Crust}$									
		Gosan Site					1100 Site				
		Mean	Spring	Summer	Fall	Winter	Mean	Spring	Summer	Fall	Winter
Na	0.3595	5.3	3.6	7.2	6.9	15.0	1.9	2.0	1.6	1.6	1.7
Mg	0.1654	3.1	2.8	2.5	3.6	6.0	5.7	5.4	11.7	4.9	7.0
Ca	0.3731	2.4	2.5	1.2	2.5	3.2	3.6	3.6	4.6	3.0	4.1
Fe	0.4353	1.6	1.6	0.9	1.7	2.0	1.8	1.7	2.2	2.1	1.9
Mn	0.0075	3.6	3.2	2.9	4.5	6.0	3.9	3.0	7.2	5.0	7.2
Co	0.0001	8.8	7.6	6.8	11.3	18.2	29.3	22.0	64.3	28.7	82.0
Ni	0.0002	24.3	17.3	36.8	34.3	51.9	126.9	133.9	160.9	91.5	125.1
Zn	0.0009	64.7	48.0	87.4	85.0	146.1	111.2	87.6	338.3	117.7	181.9
Cd	0.0012	0.9	0.6	1.5	1.0	2.0	1.7	0.9	7.6	2.2	5.1
K	0.3483	1.6	1.4	1.6	1.9	3.2	2.5	1.7	5.9	3.6	5.4
Pb	0.0002	257.5	186.6	269.1	368.9	664.7	450.0	272.2	1259.2	586.1	1369.3
Cu	0.0003	16.9	12.3	23.3	24.4	35.5	54.9	65.0	65.0	20.1	35.6
Ti	0.0093	4.5	4.2	3.9	5.2	6.6	3.9	3.9	6.5	3.6	4.7
V	0.0007	13.6	13.3	15.6	13.7	13.7	23.6	28.5	18.7	9.9	12.6

농도 및 계절별 평균농도로부터 구한 농축인자를 Table 8에 나타내었다. 고산지역과 1100 고지 모두 Na, Mg, Ca, Fe, Mn, Cd, K, Ti 성분들은 5 이하의 값들을 보여 토양으로부터 유입 가능성을 보여주고 있다. 그렇지만 Ni, Zn, Pb은 두 지역 모두 20이상의 매우 큰 값을 나타내어 다른 배출원들에 의한 영향이 훨씬 큰 것으로 조사되었다. Co, Cu, V등은 대체적으로 5보다는 크고 20보다는 작은 값들을 보여 이들 성분들이 토양과 다른 오염원들의 영향이 함께 나타나고 있는 것으로 파악된다. 그리고 고산지역보다 1100 고지에서 다소 큰 값을 보여 다른 오염원들에 의한 영향이 상대적으로 큰 것으로 나타났다.

계절별 특성을 조사한 결과, 고산지역은 겨울철에 다른 계절에 비해 값이 증가하는

것을 알 수 있었다. 이 결과는 다른 계절에 비해 겨울철에 상대적으로 다른 오염원들에 의한 영향이 크다는 것을 보여주는 것이다. 그렇지만 1100고지에서 Na, Co, Pb, V을 제외한 나머지 성분들은 오히려 여름철에 대체적으로 증가하는 경향을 나타냄으로써 고산지역과는 다른 특성을 보여주고 있다. 비록 Co, Pb, V은 여름철에 최고값을 나타내지는 않지만 다른 계절에 비해 비교적 높은 값들을 보임으로써 1100 고지 여름철에 토양이 아닌 다른 오염원들에 의해 이들 성분들이 농축되고 있음을 확인할 수 있었다.

3.4.2 해양의 영향

에어로졸 입자에는 일반적으로 해염성분이 상당량 함유되어 있으며, 제주지역 에어로졸의 경우 그 영향이 클 것으로 예상된다. 이

Table 9. Seasonal intercomparison of seawater enrichment factors.

X	Crust ratio	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol} / (C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$									
		Gosan Site					1100 Site				
		Mean	Spring	Summer	Fall	Winter	Mean	Spring	Summer	Fall	Winter
SO ₄ ²⁻	0.25	14.6	18.8	12.5	10.7	11.3	58.3	66.9	94.6	40.8	42.2
Cl ⁻	1.80	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6	0.3	0.4	0.9	0.2	0.2
Mg ²⁺	0.12	1.2	1.5	1.0	1.0	1.2	2.0	2.8	1.6	1.5	1.6
Ca ²⁺	0.04	7.1	11.3	1.9	4.8	4.9	30.2	54.2	16.2	17.3	19.8
K ⁺	0.04	5.6	7.8	3.7	5.3	4.8	20.9	25.5	25.4	16.1	14.6

를 보다 정량적으로 확인하기 위하여 Na⁺을 지표성분으로 하여 주요 수용성 성분들에 대하여 해양농축인자를 다음의 식에 의해 계산하였다.

$$EF = \frac{\left(\frac{C_x}{C_{Na^+}}\right)_{Aerosol}}{\left(\frac{C_x}{C_{Na^+}}\right)_{Seawater}}$$

식에서 $(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$ 는 해수 중 Na⁺와 SO₄²⁻, Cl⁻, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺의 농도비이고, $(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}$ 는 에어로졸 중의 Na⁺와 SO₄²⁻, Cl⁻, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺의 농도비이다. 토양 농축계수와 마찬가지로 이렇게 계산된 농축인자는 그 값이 1에 가까울수록 해염으로부터 유입되고, 1보다 클수록 이들 성분들이 해염보다는 다음 요인들에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다. 이 식에서 계산된 해양 농축인자를 Table 9에 수록하였다.

본 연구의 경우 고산지역과 1100 고지 모두 Cl⁻, Mg²⁺이 5보다 작은 값들로 조사되어 해양으로부터 유입되는 특성을 나타내고 있다. Ca²⁺, K⁺은 1100 고지에서 15 이상으로 고산지역에 비해 훨씬 높은 값을 보여주어 해양이 아닌 다른 방출원에 의한 영향이 크다는 것을 확인하였다. 그러나 고산지역은 5

~ 10범위의 값들을 보여 상대적으로 해염에 의한 영향이 1100 고지에 비해 상대적으로 큰 결과를 나타내었다. SO₄²⁻는 고산지역에서 10 ~ 20 범위의 값을 갖는 반면, 1100 고지에서는 40 이상의 훨씬 높은 값을 보여, 역시 두 지역에서 다른 요인에 의한 영향이 상대적으로 차이가 있음을 알 수 있다.

계절별 특성을 조사한 결과, 고산지역은 모두 봄철에 가장 큰 값들을 보여 해염보다 다른 오염원에 의한 영향이 봄철에 가장 크게 나타나고 있다. SO₄²⁻, Ca²⁺, K⁺ 성분인 경우 다른 계절에 비해 봄철에 가장 높은 EF 값이 조사되었는데, 이는 봄철에 황사의 유입 및 대륙으로부터 유입된 오염물질의 영향을 크게 받기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 1100 고지는 SO₄²⁻의 해양 EF값이 여름철에 가장 높은 값을 나타내었으며, Ca²⁺은 봄철에 가장 높은 값을 보였다. K⁺은 봄과 여름철에 다른 계절에 비해 상대적으로 높은 값을 보였다. 계절별 해양 EF 값의 차이를 보이는 것은 해양의 영향이 계절에 따라 다르기 때문이다. 흥미로운 점은 K⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻는 고산지역에 비해 상대적으로 1100 고지가 훨씬 높고, 반면에 고산지역에서는 해양의 영향이 1100 고지보다 훨씬 크다는

것이다.

4. 결 론

제주도 고산 측정소와 한라산 1100고지 측정소에서 1997년 3월부터 2002년 12월까지 채취한 TSP 에어로졸의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제주 지역 대기 에어로졸의 수용성 성분 평균농도는 고산지역에서 $nss-SO_4^{2-} > Na^+ > NO_3^- > Cl^- > NH_4^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+}$, 1100 고지에서 $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > nss-Ca^{2+} > Na^+ > K^+ > Cl^- > Mg^{2+}$ 의 순위를 보였다. 가장 높은 농도를 나타낸 $nss-SO_4^{2-}$ 의 연간 평균 농도는 고산지역에서 $6.12 \mu g/m^3$, 1100 고지에서 $4.75 \mu g/m^3$ 를 보였다. 고산지역에서 해염에서 유래하는 성분들(Na^+ , Cl^-)이 1100 고지보다 확연히 높은 농도를 나타내는데, 측정소의 지리적인 특성에 기인하는 것으로 조사되었다. 1100고지에서 TSP 조성은 해염 성분이 상대적으로 감소하는 반면, 인위적 성분들(NH_4^+ , NO_3^- , $nss-SO_4^{2-}$)이 상대적으로 증가하는 것으로 조사되었다.
2. 금속 및 황 성분의 연평균 농도를 비교해 본 결과, 고산지역과 1100 고지 모두 주로 인위적 발생기원을 나타내는 S의 농도가 가장 높고, 다음으로 Na, K, Al, Ca, Fe, Mg 등의 해염 및 토양 성분들이 대체적으로 높은 농도를 보였다. Na의 경우, 고산지역에서는 S 다음으로 높은 농도를 나타내지만, 1100 고지에서는

토양성분들 다음으로 높은 농도를 나타내었다.

3. 계절별 농도를 비교해 본 결과, $nss-Ca^{2+}$ 는 고산지역과 1100 고지에서 각각 $0.68 \mu g/m^3$, $0.76 \mu g/m^3$ 로 모두 봄철에 높은 농도를 보이며, 여름철에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 인위적 기원의 $nss-SO_4^{2-}$ 는 봄철에 가장 높은 농도로 조사되었으나, 고산지역에서는 여름철에 가장 낮은 농도를 나타내며, 1100 고지에서는 겨울철에 가장 낮은 농도를 보였다. NO_3^- 는 고산지역과 1100 고지 모두 봄철에 가장 높은 경향을 보였고, 여름에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 그리고 S와 Na, Al, Ca, Fe, K, Mg의 토양기원 성분들도 모두 봄철 농도가 가장 높은 경향을 보였다.
4. 에어로졸 성분들 간의 상관관계를 조사한 결과, 수용성 성분들 가운데 Na^+ 와 Cl^- , $nss-SO_4^{2-}$ 과 NH_4^+ 간의 상관 계수가 높게 나타났다. 금속 성분들 간에는 토양 성분들인 Al, Fe, Ca, Ti, Mn, Ba, Sr들이 서로 높은 상관성을 보였다.
5. 고산지역에서 Ca와 Fe의 토양 농축인자는 각각 2.4, 1.6, 1100고지인 경우에는 각각 3.6과 1.8로 이들 성분들이 대부분 토양에서 유입되는 것으로 확인되었다. 고산지역에서 Cl^- 의 농축계수는 0.4 ~ 0.6의 범위를 보였고, 1100고지인 경우 0.2 ~ 0.9의 범위를 나타내었다. Mg^{2+} 의 농축계수는 고산지역에서 1.0 ~ 1.2의 범위를 보였고, 1100고지에서 1.5 ~ 2.8의 범위를 나타내어 이들 성분들은 주로 해양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 강창희, 김원형, 홍상범, 이기호, 홍민선, 심상규 (1999) 청정지역 강우의 분석: 1997~1998년 한라산 1100고지와 제주시 강우의 특성, 한국대기환경학회지, 15(5), 555-566.
- 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997~2001년 제주도 고산지역 PM_{2.5} 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
- 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003) 고산에서 측정된 PM_{2.5} 이온 농도 특성: 1998~2002년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(3), 333-343.
- 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
- 문길주, 김용표 (1997) 동북아 대기오염 장거리 이동과 환경보전협력방안에 관한 조사 (II), 국립환경연구원보고서 (BSG0549-5940-9).
- 문길주, 김용표 (1999) 동북아 대기오염 장거리 이동과 환경보전협력방안에 관한 조사 (IV), 국립환경연구원보고서 (BSG0549-5940-9).
- 박민하, 김용표, 강창희 (2001) 황사/비황사의 입자 조성 변화: 1993~1996년 봄철 고산 측정자료, 한국대기환경학회지, 17(6), 487-492.
- 박민하, 김용표, 강창희 (2002) 비해염 황산염에 대한 질산염의 비로 살펴본 대기오염 물질의 변화: 1992~1999년 고산 측정자료, 한국대기환경학회지, 18(3), 247-252.
- 최만식, 조성록, 이동수 (1989) 서해안 대기 분진의 화학 조성 및 기원에 대한 연구 (I), 한국대기보전학회지, 5(2), 72-83.
- 한진석 (1999) 동북아지역에서의 대기오염물질 장거리이동과 침적현상 연구현황 및 향후전망, 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 338-345.
- Carmichael G.R., Y. Zhang, L.L. Chen, M.S. Hong, and H. Ueda (1996) Seasonal variation of aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 30(13), 2407-2416.
- Gregory R. Carmichael, Yang Zhang, Li-Ling Chen, Min-Sun Hong and Hiromasa Ueda (1996) Seasonal Variation Of Aerosol Composition At Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 30(13), 2407-2416.
- Hayami H. and Carmichael. G.R. (1997) Analysis of aerosol composition at Cheju island, Korea, Using a two-bingas-aerosol equilibrium model, *Atmospheric Environment*, 31(20), 3429-3439.
- Hayami H. and Carmichael G.R. (1998) Factors influencing the seasonal variation in particulate nitrate at Cheju island, South Korea, *Atmospheric Environment*, 32(8), 1427-1434.
- He, Z., Y.J. Kim, K.O. Ogunjobi, C.S. Hong (2003) Characteristics of PM_{2.5} species and long-range transport of air masses at Taean background station, South Korea, *Atmospheric Environment*, 37(2), 219-230.
- Huebert B. and T. Bates (1998) ACE-Asia

- (Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experimental); project propectus, The 2nd ACE-Asia planning meeting, Nov. 10-13, Cheju.
- Lester, L., Spiller, E. William, Wilson(1980) Sulfuric acid aerosols and HCl release in coastal atmospheres : Evidence of rapid formation of sulfuric acid particulates, *Atmospheric Enviroment*, 14(8), 165-182.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985, The Continental Crust; It's Composition and Evolution, Blackwell, Oxford, 312pp.
- Yoshizumi, K., K. Asakoko (1986) Characterization of atmospheric aerosols in chichi of the Ogasawara(Bonin) Islands, *Atmospheric Enviroment*, 20(1), 151-155.

Intercomparisons of Chemical Characteristics of TSP Aerosols measured at Gosan Site and 1100 Site, Jeju Isand during 1997~2002

ABSTRACT

TSP aerosols were collected by high volume tape samplers at Gosan Site and 1100 Site in Jeju island from 1997 to 2002. The water soluble species, sulfur, and metal elements were determined to investigate the chemical characteristics of TSP aerosols. The species influenced by anthropogenic sources were most abundant at both sites. The levels of $nss-SO_4^{2-}$ were 6.12 and 4.75 $\mu g/m^3$ at Gosan Site and 1100 Site, respectively. Of the sulfur and metal elements, sulfur showed the highest concentrations and followed by Na, K, Al, Ca, Fe, and Mg originated from sea-salt and soil sources, at both sites. From the compositions of aerosol compositions, the compositions of sea-salt components increased at the Gosan Site, but anthropogenic compositions showed relatively highs compositions at 1100 Site. Seasonal variations showed the soil components of $nss-Ca^{2+}$, Al, Fe, Ca, K, Na, Mg as well as the anthropogenic components of $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , and S had high concentrations in spring season due to Asian Dust and delivery of air pollutants from continental area. Na^+ , Cl^- and Mg^{2+} were highly correlated and NH_4^+ was also correlated with $nss-SO_4^{2-}$ but never with NO_3^- . The correlations were also good between elements such as Al, Fe, Ca, Ti, Mn, Ba, Sr at both sites. The soil and seawater enrichment factors indicated that Ca, Fe, Na, Mn, Cd, Ti, K, and Mg were mostly originated from soil sours and Cl^- , and Mg^{2+} seemed to be derived from marine sours.