



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



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

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

2008~2009년 제주도 고산지역  
대기 에어로졸의 입경별 조성 비교



濟州大學校 大學院

化學科

姜 惠 林

2011年 2月

2008~2009년 제주도 고산지역  
대기 에어로졸의 입경별 조성 비교

指導教授 姜 昌 禧

姜 惠 林

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2011年 2月

姜惠林的 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 \_\_\_\_\_ ①

委 員 \_\_\_\_\_ ①

委 員 \_\_\_\_\_ ①

濟州大學校 大學院

2011年 2月

Composition Comparison of Size-segregated  
Atmospheric Aerosols at Gosan Site,  
Jeju Island during 2008~2009

Hye-Rim Kang  
(Supervised by professor Chang-Hee Kang)

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

2011. 2.

This thesis has been examined and approved.

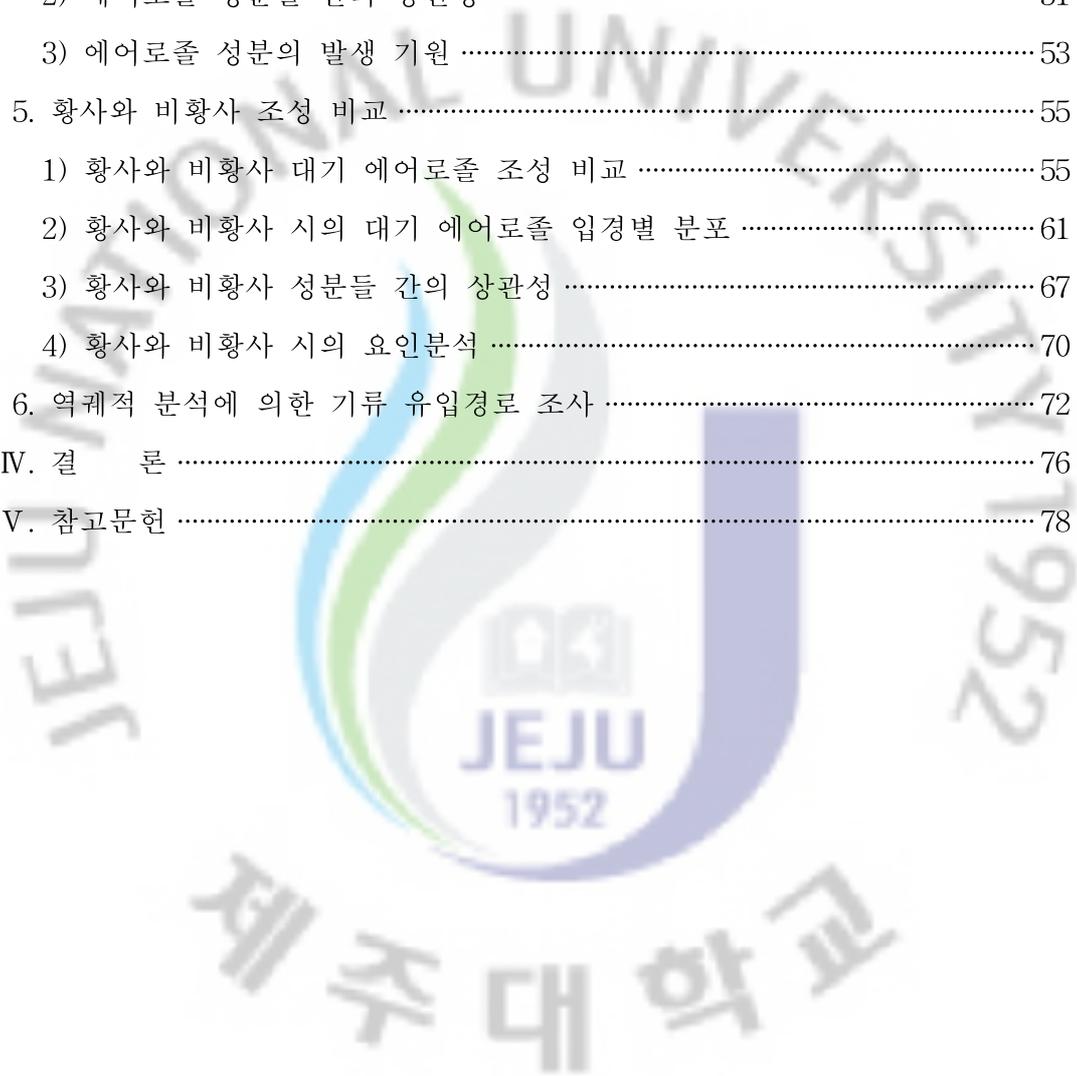
.....  
.....  
.....  
.....  
Date

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 .....	4
1. 대기 에어로졸 시료 채취 .....	4
1) 대기 에어로졸 채취 위치 .....	4
2) 시료 채취 기간 .....	4
3) 시료 채취 방법 .....	5
2. 시료 전처리 .....	6
1) 에어로졸 필터의 보관 .....	6
1) 이온 분석용 필터의 전처리 .....	6
2) 원소 성분 분석용 필터의 전처리 .....	6
3. 에어로졸 시료 분석 .....	7
1) 수용성 이온 성분 분석 .....	7
2) 원소 성분 분석 .....	8
III. 결과 및 고찰 .....	10
1. 대기 에어로졸의 입경별 농도 비교 .....	10
1) 입경별 질량농도 .....	10
2) 수용성 이온 성분의 입경별 농도 비교 .....	14
3) 원소 성분의 입경별 농도 비교 .....	21
2. 에어로졸 성분의 입경분포 특성 .....	30
1) 수용성 이온 성분의 입경분포 특성 .....	30
2) 원소 성분의 입경분포 특성 .....	34

3. 대기 에어로졸의 계절별 특성 .....	38
1) 수용성 이온 성분의 계절별 특성 .....	38
2) 원소 성분의 계절별 특성 .....	42
4. 대기 에어로졸의 발생기원 .....	48
1) 해염 및 토양의 영향 .....	48
2) 에어로졸 성분들 간의 상관성 .....	51
3) 에어로졸 성분의 발생 기원 .....	53
5. 황사와 비황사 조성 비교 .....	55
1) 황사와 비황사 대기 에어로졸 조성 비교 .....	55
2) 황사와 비황사 시의 대기 에어로졸 입경별 분포 .....	61
3) 황사와 비황사 성분들 간의 상관성 .....	67
4) 황사와 비황사 시의 요인분석 .....	70
6. 역궤적 분석에 의한 기류 유입경로 조사 .....	72
IV. 결    론 .....	76
V. 참고문헌 .....	78



## List of Tables

Table 1. Time table for sampling the size-segregated atmospheric aerosols. .....	5
Table 2. Instrumental conditions for ion chromatographic analysis. ....	8
Table 3. Instrumental detection limit(IDL) and coefficient of variation(CV) for ion chromatography(IC) analysis (n=7). ....	8
Table 4. Instrumental detection limit(IDL) and conditions for ICP-OES analysis. ....	9
Table 5. Mass concentrations of each atmospheric aerosol samples. ....	10
Table 6. Concentration of ionic components for each sampling periods. ....	18
Table 7. Mean concentration of size-segregated ionic components during the whole sampling periods. ....	19
Table 8. Concentration of elemental components for each sampling periods. .....	25
Table 9. The mean concentration of size-segregated elemental components during the whole sampling periods. ....	27
Table 10. Concentrations and their ratios of ionic components in ultrafine, fine and coarse particles. ....	32
Table 11. Concentrations and their ratios of elemental components in ultrafine, fine and coarse particles. ....	35
Table 12. Seasonal comparison of mean ionic concentrations. ....	40
Table 13. Seasonal comparison of mean elemental concentrations. ....	44
Table 14. Seawater enrichment factors for ionic components in size-segregated atmospheric aerosols. ....	50
Table 15. Soil enrichment factors for elemental components in size-segregated atmospheric aerosols. ....	50

Table 16. Cross correlation of aerosol components during sampling periods. .....	52
Table 17. Results of varimax factor analysis for aerosol components during sampling periods. ....	54
Table 18. Concentrations and their ratios of aerosol components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods. ....	57
Table 19. Concentration of size-segregated aerosol components during Asian Dust event periods. ....	62
Table 20. Concentration of size-segregated aerosol components during Non-Asian Dust event periods. ....	63
Table 21. Cross correlation between aerosol components during Asian Dust event period. ....	68
Table 22. Cross correlation between aerosol components during Non-Asian Dust event periods. ....	69
Table 23. Factor analysis for atmospheric aerosol components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods. ....	71
Table 24. Sectional concentrations of ionic components corresponding to the inflow pathway of air mass. ....	75
Table 25. Sectional concentrations of elemental components corresponding to the inflow pathway of air mass. ....	75

## List of Figures

Figure 1. Size distribution of mass concentrations of atmospheric aerosols. .....	13
Figure 2. Comparison of ionic concentrations during the whole study periods. .....	19
Figure 3. Size distribution of ionic concentrations of atmospheric aerosols. .....	20
Figure 4. Concentration comparison of elemental components during the whole sampling period. ....	26
Figure 5. Size distribution of elemental concentrations of atmospheric aerosols. .....	29
Figure 6. Comparison of ionic concentrations and their ratios in ultrafine, fine and coarse particles. ....	32
Figure 7. Composition ratios of ionic components in ultrafine, fine and coarse particles. ....	33
Figure 8. Comparison of elemental concentrations and their ratios in ultrafine, fine and coarse particles. ....	36
Figure 9. Composition ratios of elemental components in ultrafine, fine and coarse particles. ....	37
Figure 10. Seasonal comparison of ionic concentrations in size-segregated atmospheric aerosols. ....	40
Figure 11. Seasonal size distribution of ionic concentrations of atmospheric aerosols. ....	41
Figure 12. Seasonal comparison of elemental concentrations in size-segregated atmospheric aerosols. ....	45
Figure 13. Seasonal size distribution of elemental concentrations of	

atmospheric aerosols. ....	47
Figure 14. Comparison of concentrations of ionic components and their ratio between Asian Dust and Non-Asian Dust periods. ....	58
Figure 15. Comparison of concentrations of elemental components and their ratio between Asian Dust and Non-Asian Dust periods. ....	59
Figure 16. Composition ratios of ionic aerosol components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods. ....	60
Figure 17. Composition ratios of elemental aerosol components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods. ....	60
Figure 18. Size distributions of ionic concentrations in atmospheric aerosols during Asian Dust and Non-Asian Dust periods. ....	64
Figure 19. Size distributions of elemental concentrations in atmospheric aerosols during Asian Dust and Non-Asian Dust periods. ....	66
Figure 20. Divisional sector classification of inflow pathways of air mass during the study periods. ....	74
Figure 21. Sectional frequencies of air mass inflow. ....	74

## ABSTRACT

The size-segregated aerosols were collected by 8-stage Andersen cascade impactor at Gosan site of Jeju island during 2008~2009, and their compositions have been analyzed to understand the pollution characteristics and emission sources. The mass concentrations were within the range of 21.0 ~194.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . The size distribution of mass concentrations were mostly appeared as bimodal distribution, showing high at 0.4~0.7 and 4.7~5.8  $\mu\text{m}$  ranges. The mean concentrations of ionic components were in the order of  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ , and those of elemental components were in the order of  $\text{S} > \text{Al} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{V} > \text{Mo} > \text{Co} > \text{Cd}$ . The size distribution of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$  and S originated mainly from anthropogenic pollution sources was mostly in the ultrafine particle(0.4~1.1  $\mu\text{m}$ ) and showed bimodal pattern. On the other hand, the size distribution of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , Al, Na, Ca and Fe influenced by soil or marine sources except  $\text{NO}_3^-$  was mainly in the coarse particle(>3.3  $\mu\text{m}$ ) and showed monomodal pattern. Consequently, the anthropogenic components ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ , S, Zn, Pb, Ni) were distributed as in the order of ultrafine > fine > coarse particles, but the natural components ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Na, Ca, Fe, Mg) were as in the order of coarse > fine > ultrafine particles. The seasonal comparison revealed that most components showed high concentrations in spring due to Asian dust event. The concentrations of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Na, Ca, Fe, K, Mg, Ti, Ba and Mn were respectively 10.5, 24.2, 10.6, 12.2, 10.9, 13.6, 9.6, 10.0, 11.3, 8.1, 9.7 times higher during Asian dust period compared to Non-Asian dust period. From the factor analysis, the atmospheric aerosols at Gosan site were influenced

mainly by soil and marine sources, followed by anthropogenic sources during Asian dust period, but by anthropogenic > soil > marine sources during Non-Asian dust periods. The backward trajectory analysis has shown that the concentrations of most components, except Ti, Ba, Sr, Cr, Ni, and Cd, had increased as the air mass moved from the North China Continent (Sector II).



## I. 서 론

대기 중에 고체상 또는 액상으로 존재하는 대기 에어로졸은 주요 대기오염물질의 하나로 입자크기가 대략  $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$  정도이다. 이러한 대기 에어로졸 입자는 크기에 따라 크게 TSP (total suspended particulate),  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{PM}_{1.0}$  등으로 분류하여 관리되고 있다. 대기 에어로졸은 입자크기에 따라 그 조성과 물리, 화학적 특성이 다르게 나타난다. 일반적으로 TSP와  $\text{PM}_{10}$  입자들은 지각성분, 해염, 꽃가루 등과 같은 자연발생 기원의 물질들이 많이 포함되어 있다. 그리고 조대 입자 성분들은 주로 화석연료의 미연소 또는 불연소 성분, 광공업 시설에서 배출되는 금속 성분, 지각기원 성분과 해수 성분 등으로, C,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , NiO,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaCl,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  등의 성분들을 포함한다. 조대 입자는 일반적으로 대기 중에서의 체류시간이 짧고, 호흡 시 비강에서 걸러지기 때문에 인체에 대한 피해는 상대적으로 적은 편이다.

그러나 이에 비해  $\text{PM}_{2.5}$  미세 입자에는 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같은 인위적 발생원에 의해 생성된 물질과 기체상 물질이 입자상으로 전환된 2차 오염물질들이 높은 조성을 보인다. 이러한 미세 입자의 화학 성분은 주로  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , OC (organic carbon), EC (elemental carbon) 등으로, 이 중에서도 OC와  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도가 높은 것으로 보고되고 있다. 이 외에도 미세 입자에는 중금속, 미세 토양입자 등을 포함하고 있어서 인체 위해성이 큰 것으로 조사되고 있다. 특히  $5 \mu\text{m}$  이상의 입자들은 대부분 호흡 시 코 점막에 의해 제거되지만,  $2.5 \mu\text{m}$  미만의 미세 입자들은 호흡 시 쉽게 폐속으로 침투되기 때문에 위해성이 크다(Berico et al., 1997). 또한  $0.1 \mu\text{m}$  이하의 극미세 입자에는 증기 상태의 탄소, 황산, 금속 등이 주로 흡착되어 있는 것으로 나타나고 있다. 이처럼 입경이 작은 미세 입자는 폐포 모세혈관으로 유입되어 간, 골수, 심장 등으로 이동할 수 있기 때문에 기관장애를 일으키는 원인이 되기도 한다(Lighty et al., 2000). 또한 시정장애 현상 역시 입경분포와 조성에 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다. 특히  $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 의 미세 입자에 포함된 황산암모늄염,

질산암모늄염 등은 빛의 산란, 흡수를 일으켜 시정장애에 영향을 미치고, 빛의 산란, 흡수, 방출을 통해 지구복사 수지에 영향을 주기도 한다. 더욱이 미세 입자는 대기 중에 장기간 체류하기 때문에 발생원으로부터 수백~수천 km까지 장거리 이동(long-range transport)이 가능하다. 따라서 국지적인 오염이 주변지역으로 넓게 광역화되는 경향을 보인다(신훈중 등, 1996; 송정화, 2005).

우리나라에서는 1983년부터 총부유먼지(TSP)의 대기환경기준을 설정하여 관리해 왔다. 그러나 1995년부터는 PM<sub>10</sub>을 환경기준으로 재정하여 관리하면서 TSP는 2001년에 대기환경기준 항목에서 제외시켰고, 2013년부터는 PM<sub>2.5</sub>를 대기환경기준에 포함시키기 위해 준비 중에 있다. 그러나 우리나라의 PM<sub>10</sub> 미세먼지 농도는 수도권을 중심으로 도쿄, 런던, 뉴욕, 파리의 2~3배 이상의 수준을 나타내고 있고, EU 기준인 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 훨씬 상회하고 있다. 특히 유럽연합에서는 연평균 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 PM<sub>10</sub> 환경기준을 연평균 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 낮추는 것을 목표로 하고 있다(Rodriguez *et al.*, 2003). 따라서 정부는 2007년부터는 PM<sub>10</sub> 대기환경기준을 연평균 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 일평균 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 더욱 강화시켜 이러한 대기질 개선에 노력을 기울이고 있다(환경부, 2007; 황윤정 등, 2009; 백성욱과 구운서, 2008). 우리나라는 향후 10년 이내에 수도권지역의 대기환경을 선진국 수준으로 개선하기 위한 ‘수도권 대기환경개선에 관한 특별법’을 2003년 12월에 제정하였고, 2005년 1월부터 시행하고 있다(환경부, 2005). 이 특별법에 의거해 수립된 ‘수도권 대기환경관리 기본계획’의 목표는 서울시의 PM<sub>10</sub> 농도를 2014년까지 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 줄이는 것이다 (한지현 등, 2008; 김용표, 2006).

대기 에어로졸은 입자 크기에 따라 화학조성이나 발생 메커니즘이 확연한 차이로 보이고 있기 때문에 이를 입경별로 구분하여 구성 성분을 비교하는 것은 의미가 있다. 그리고 입자크기에 따라 다양한 에어로졸의 조성과 기원을 입경분포별로 비교함으로써 조성을 비교할 필요가 있다(국립환경과학원, 2006). 대기 에어로졸의 실태파악이나 소멸기작을 설명하기 위해서는 이에 대한 물리·화학적 자료가 필요하며, 특히 입자크기에 따른 화학조성 변화를 파악하는 것은 가장 중요한 연구 분야이다(Hidy, 1972, 오미석 등, 2009).

따라서 본 연구에서는 다단 임팩터(cascade impactor)를 이용하여 대기 에어로졸을 입경별로 분리하고 그 각각의 화학 성분, 조성, 발생 기원을 규명하고자

하였다. 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).

본 연구에서는 이러한 다단 임팩터를 사용하여 대기 에어로졸 시료를 입경별로 채취하여, 그 조성과 구성 성분의 화학적 특성을 조사하였다. 이를 위해 국내 배경지역인 제주도 고산지역에서 총 20 차례에 걸쳐 입경별로 대기 에어로졸 시료를 채취하였고, 에어로졸의 수용성 이온 성분과 원소 성분을 분석하였다. 그리고 그 결과로부터 황사와 비황사의 입자 조성을 비교하였고, 대기오염원과 그 이동경로에 따른 조성 특성을 상호 비교하였다. 이러한 연구 결과는 장거리 이동에 의해 외부로부터 한반도로 유입되는 여러 오염물질의 오염 특성을 파악하고, 그 영향을 평가하는데 중요한 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## II. 연구방법

### 1. 대기 에어로졸 시료 채취

#### 1) 대기 에어로졸 채취 위치

대기 에어로졸 시료는 제주특별자치도 제주시 한경면 고산리 수월봉(33°28' N, 127°17' E)에 위치한 고산측정소에서 채취하였다. 고산측정소는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치하고 있으며 이동오염원, 점오염원, 면오염원에 의한 영향을 비교적 적게 받는 국내 대표적인 배경지역이다. 측정소는 제주도고층레이더 기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어져 있고, 바다와 인접한 해수면 고도 72 m의 언덕위에 트레일러를 설치하여 측정설비를 갖추었다. 입경별 에어로졸 시료 채취를 위한 Cascade Impactor는 이 트레일러 옥상에 설치하였고, 전원은 AVR 전원 공급 장치를 사용하여 공급하였다.

#### 2) 시료 채취 기간

입경별 대기 에어로졸 시료는 2008년에 9회, 2009년에 11회로 총 20차례에 걸쳐 채취하였으며, 채취 일자 및 시간은 Table 1과 같다.

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

Sampling Order	Season /Year	Duration	Interval (hours)
1st <sup>1)</sup>		3/2 13:00~3/3 17:00	28
2nd	Spring /2008	3/15 10:00~3/17 10:00	48
3rd		5/21 9:00~5/23 9:00	48
4th		5/25 9:00~5/27 9:00	48
5th	Summer /2008	8/13 9:00~8/15 9:00	48
6th		8/17 9:00~8/19 9:00	48
7th		8/21 9:00~8/23 9:00	48
8th	Fall /2008	10/11 9:00~10/13 9:00	48
9th		10/14 9:00~10/16 9:00	48
10th	Spring /2009	3/16 9:00~3/17 9:00	24
11th		4/15 9:00~4/17 9:00	48
12th		4/20 9:00~4/22 9:00	48
13th		4/22 9:00~4/24 9:00	48
14th		4/25 9:00~4/28 9:00	72
15th	Summer /2009	8/3 9:00~8/5 9:00	48
16th		8/6 9:00~8/8 9:00	48
17th		8/9 9:00~8/11 9:00	48
18th	Fall /2009	10/14 9:00~10/16 9:00	48
19th		10/17 9:00~10/19 9:00	48
20th		10/20 9:00~10/22 9:00	48

<sup>1)</sup>Asian dust event

### 3) 시료 채취 방법

입경별 시료는 8-Stage Cascade Impactor (Thermo Andersen, model 20-800, USA)와 membrane filter (mixed ester of cellulose membrane, 80 mm diameter, 1 µm pore size)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(0.65~1.1 µm), 7단(0.43~0.65 µm)의 총 8단

계로 분리, 채취할 수 있도록 구성되어 있다. 시료채취 시 유량은 초기 유속이 28.3 L/min이 되도록 설정하였다. 또 필터는 시료채취 전과 후에 3일간 항온, 항습상태의 데시케이터 내에 보관하였고, 항량 후 미량저울(Ohaus, US/XE-610,  $\pm 0.1$  mg)을 사용하여 칭량하였다.

## 2. 시료 전처리

### 1) 에어로졸 필터의 보관

칭량이 완료된 에어로졸 필터는 분석 전까지 페트리디쉬 (90×15 mm)에 넣어 파라핀필름으로 밀봉한 후 지퍼백에 넣어  $-20^{\circ}\text{C}$  냉동고에 보관하였다. 분석 시에는 이를 2 등분하여 이 중 한 개는 수용성 이온 성분, 나머지 한 개는 원소 성분 분석에 이용하였다.

### 2) 이온 분석용 필터의 전처리

수용성 이온 성분 분석용 필터는 앞에서 2등분한 에어로졸 필터를 HDPE병 (Nalgene, 125 mL)에 넣어 에탄올 소량으로 침전한 후, 여기에 초순수 30 mL를 가하여 용출하였다. 먼저 초음파세척기(Branson, US/B-B210E-8HT, USA)에서 30분간 초음파를 조사하고, 재차 진탕기(shaker)에서 1시간 동안 진탕하여 수용성 성분들을 용출시켰다. 이렇게 처리한 용출액은 주사기필터(Whatman사, PVDF syringe filter,  $0.45\ \mu\text{m}$ , 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 및 음이온 분석용 시료로 이용하였다.

### 3) 원소 성분 분석용 필터의 전처리

원소 성분 분석용 필터는 앞에서 2등분한 에어로졸 필터를 EPA의 'Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air'의 Method IO-3 방법으로 전처리하였다. 에어로졸 필터를 마이크로파 분해장치 용 테프론(PFA) 용기에 넣고 혼합산 용액(5.55%  $\text{HNO}_3$ / 16.75%  $\text{HCl}$ ) 10 mL를 가한 후, 마이크로파 분해 장치(CEM, 모델 MAR-5, USA)를 사용하여 원소 성분

을 용출시켰다. 마이크로파 분해는 10분 동안 마이크로파를 조사하여 온도를 180℃로 올리고, 이 온도에서 10분간 유지시킨 후 10분간 서서히 온도를 상온으로 떨어뜨려 시료를 분해하였다. 마이크로파 분해를 거친 용액은 주사기필터(Whatman사, PVDF syringe filter, 0.45 μm, 13 mm)로 여과하여 불용성 입자를 거른 후 혼합산 용액(3% HNO<sub>3</sub>/ 8% HCl) 5 mL를 첨가하고, 최종적으로 초순수를 사용하여 25 mL로 묽힌 다음 이 용액을 원소 성분 분석에 이용하였다.

### 3. 에어로졸 시료 분석

#### 1) 수용성 이온 성분 분석

에어로졸의 주요 이온 성분들은 Ion chromatography(IC)법으로 분석하였다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 양이온은 Metrohm Modula IC (907 IC pump, 732 IC detector)와 Metrohm Metrosep Cation 1-2-6 분리관을 사용하여 유속 1.0 mL/min, 시료주입량 20 μL, 4.0 mM tartaric acid/1.0 mM pyridine-2,6-dicarboxylic acid 용리액 조건, 또는 Metrohm Metrosep C 2-150 분리관, 1.0 mL/min 유속, 100 μL 시료주입량, 2.0 mM nitric acid 용리액의 조건으로 분석하였다. 또한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> 음이온은 Metrohm Modula IC와 Metrohm Metrosep A-SUPP-4 또는 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관을 사용하여 유속 0.7~1.0 mL/min, 시료주입량 20 μL, 1.8 mM NaHCO<sub>3</sub>/1.7 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용리액, 0.2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 써프레스 용액의 조건으로 분석하였다. 이 때 이온 성분 분석을 위한 IC의 기기검출한계(IDL)는 IC 분석용 표준용액(최소농도)을 사용하여 7회 반복 분석 후 측정하였고 정밀도는 측정된 각 값들이 재현성을 측정하여 변동계수(CV)로 비교하였다. 이러한 IC 분석의 기기검출한계(98% 신뢰수준)와 변동계수는 Table 2~3과 같다.

$$IDL = 3.14 (98\% \text{ 신뢰수준의 Student-t 값, 7회 반복측정}) \times S$$

$$CV = \frac{S}{X} \times 100$$

$$X \text{ (average)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

$$S \text{ (standard deviation)} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[ \sum_{i=1}^n (X_i - X)^2 \right]}$$

Table 2. Instrumental conditions for ion chromatographic analysis.

Parameter	Cation analysis	Anion analysis
Ions	Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
System	Metrohm Modula IC	Metrohm Modula IC
Column	Metrosep C 2/150, 4/150	Metrosep A-SUPP-4, 5
Eluent	2.0 mM nitric acid	1.8 mM NaHCO <sub>3</sub> /1.7 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Suppressor	Non-suppressor type	0.2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Flow rate	1.0 mL/min	0.7 mL/min
Injection Volume	100 μL 주입량	20 μL 주입량

Table 3. Instrumental detection limit(IDL) and coefficient of variation(CV) for ion Chromatography(IC) analysis (n=7).

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
IDL (μg/L)	6.04	9.09	13.86	15.15	14.80	25.30	9.04	2.17
CV (%)	1.78	2.41	4.17	4.30	4.39	7.24	3.15	0.92

## 2) 원소 성분 분석

전처리된 거친 에어로졸의 무기원소 성분들은 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer) 법으로 Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Zn, Pb, Mn, Ti, Ba, Cu, Sr, V, Ni, Cr, Mo, Cd, Co 등 19종의 금속과 황(S) 원소 성분을 분석하였다. ICP-OES (Thermo Jarrell Ash, Model IRIS-DUO)는 Simultaneous mode 가능형, Radial/Axial Plasma 선택형이고, 40.68 MHz의 RF frequency를

조사할 수 있도록 구성되어 있다. ICP 분석 시 표준용액은 AccuStandard사의 ICP용 1000 µg/mL 용액을 초순수와 혼산 용액으로 희석하여 조제하였다. 이 때 희석용매는 매트릭스(matrix) 효과를 최소화시키기 위하여 시료의 전처리 과정과 동일한 비율로 HNO<sub>3</sub>과 HCl을 혼합한 용액(3% HNO<sub>3</sub>/ 8% HCl)을 사용하였다. 검량선 작성 시 사용한 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.01~5.0 mg/L, 저농도 성분들은 0.01~1.0 mg/L 범위로 조제하였다. 이 때 20종의 원소 성분을 분석하기 위한 ICP-OES의 조건 및 검출한계는 Table 4와 같다.

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

Instrument: Thermo Jarrel Ash, Model IRIS-DUO					
RF power: 1150 W					
RF Frequency: 40.68 MHz					
Ar Flow : Carrier = 0.5 L/min, Coolant = 16.0 L/min, Auxiliary = 1.5 L/min					
Pump Rate: 100 rpm					
Operation Mode: Simultaneous or Sequential Mode					
Nebulizer: Ultrasonic Nebulizer (CETAC Tech., U-5000AT)					
Element	Detection Wavelength (nm)	Detection Limit (µg/L)	Element	Detection Wavelength (nm)	Detection Limit (µg/L)
Al	396.152	~1.2	Fe	259.940	~0.6
Ca	396.847	~1.8	Na	589.592	~12.9
K	766.490	~1.8	Mg	279.553	~0.9
Ti	334.941	~1.8	Mn	259.030	~0.6
Ba	233.527	~0.3	Sr	216.604	~3.9
Zn	206.200	~2.4	V	292.402	~0.6
Cr	357.869	~1.2	Pb	220.353	~1.8
Cu	324.754	~0.9	Ni	231.604	~0.6
Co	228.616	~0.6	Mo	202.032	~0.6
Cd	226.502	~1.2	S	182.034	~2.4

## II. 결과 및 고찰

### 1. 대기 에어로졸의 입경별 농도 비교

#### 1) 입경별 질량농도

고산지역 대기 에어로졸을 8 단계로 분류하여 입경별로 측정된 결과, 각 단계(stage)별 질량농도는 1.05~31.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 나타내었고 이를 합한 전체 질량농도는 51.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 보였다. 그리고 시료채취 시기별로 질량농도를 비교해 본 결과, 1차 > 7차 > 2차 > 10차 > 6차 > 3차 > 19차 > 9차 > 20차 > 14차 > 18차 > 12차 > 11차 > 5차 > 17차 > 4차 > 8차 > 13차 > 15차 > 16차의 순으로 높은 농도를 보였다(Table 5). 이중 1차 측정 시에 질량농도가 높은 농도를 보인 것은 이 시기에 발생한 황사현상에 기인한 것으로  $\beta$ -선법으로 측정된 기상청 자동측정망의 질량농도는 221.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다.

Table 5. Mass concentrations of each atmospheric aerosol samples.

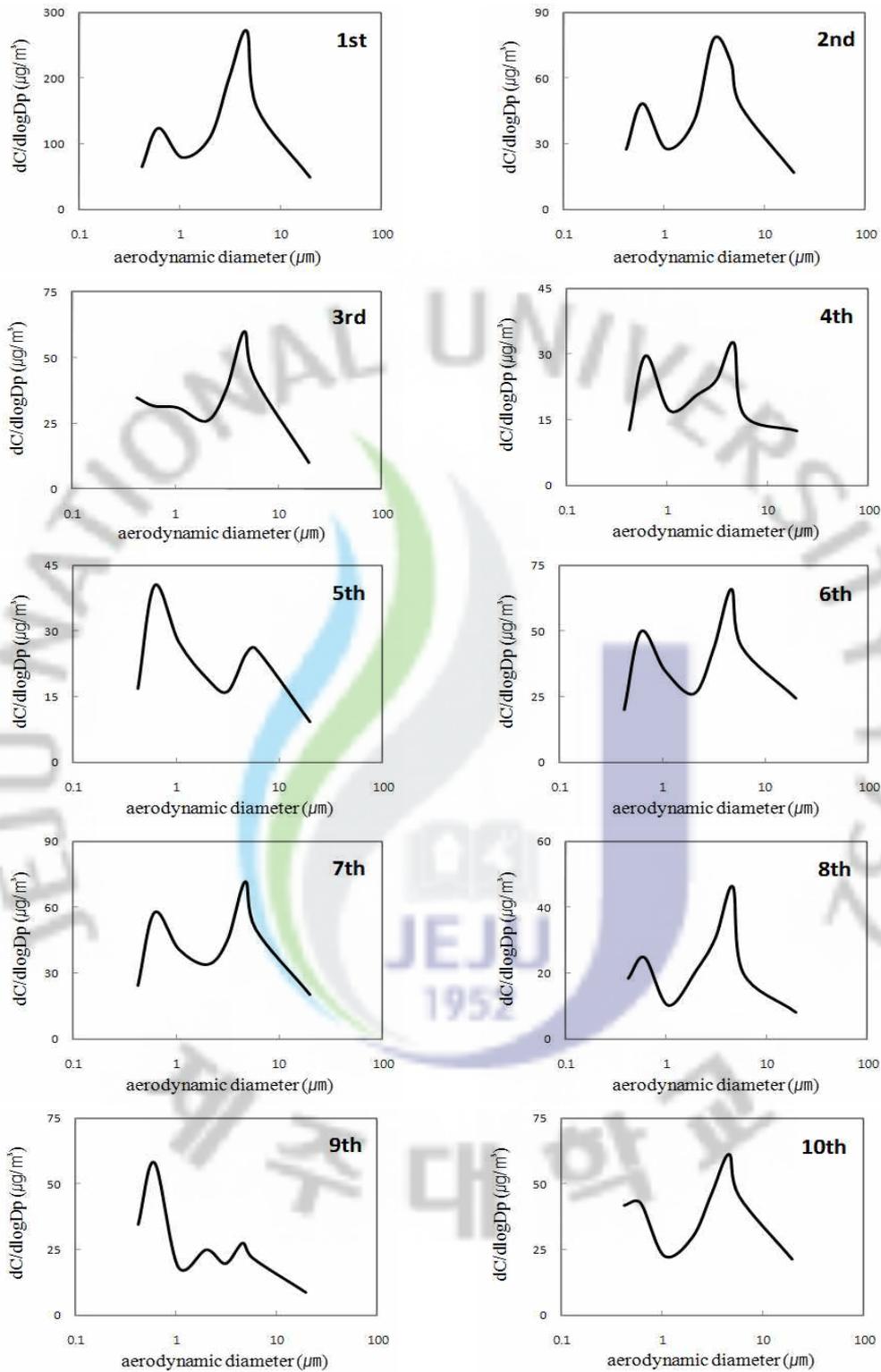
Order	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	7th	8th	9th	10th
Mass Conc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	194.4	67.8	53.3	34.1	38.0	63.3	68.9	33.4	43.8	63.4
Order	11th	12th	13th	14th	15th	16th	17th	18th	19th	20th
Mass Conc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	38.2	40.7	29.6	41.8	29.1	21.0	36.5	41.6	45.9	42.4

일반적으로 부유분진의 입경별 질량농도는 공기역학적 직경 2.5  $\mu\text{m}$ 를 중심으로 이산형 분포를 이루지만, 고온 연소 시 곧바로 배출된 기체상 물질이 차가워지면서 응축현상을 일으켜 입자상 물질로 변환되어 0.08  $\mu\text{m}$  이하의 극미세 입자(ultrafine particles)를 형성하면서 3극 분포를 이루기도 한다(Chow, 1995). 이 경우, 보통 3극 분포는 직경 0.08  $\mu\text{m}$  이하의 응핵영역(nucleation mode), 직경 0.08

~2  $\mu\text{m}$ 의 축적영역(accumulation mode), 직경 2~3  $\mu\text{m}$  이상의 조대 입자 영역(coarse mode)으로 구분된다. 여기서 응핵영역과 축적영역의 분진들을 미세 입자라 하고 그 이상을 거대 또는 조대 입자라 한다(손동현, 1990). 응핵영역은 주로 연소에 의해 직접 배출되는 입자와 배출 후 가스의 냉각응축에 의해 생성된 입자로 구성된다. 이 중 응핵영역은 연소에 의해 직접 배출되는 입자와 배출 후 가스의 냉각응축에 의해 생성된 입자로 구성된다(Utell et al., 1984). 그리고 축적영역의 입자들은 연소 시 배출되는 아주 작은 입자의 응결, 휘발성 물질의 응축, 가스상에서 입자상 물질로의 전환, 미세한 토양입자 등에 의해 종합적으로 생성된다. 그리고  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 유기탄소 등이 주로 이 범위에서 발견된다(Chow, 1995; Linn et al., 1986)

일반적으로 대기 에어로졸의 크기는 대기입자의 운동학적 특성의 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)이라고 하고, 실제 입자의 밀도와 다르게 밀도가  $1 \text{ g/cm}^3$ 인 구의 직경을 공기 역학적 입경(acrodynamic diameter)이라고 한다. 임팩터의 경우 입자의 공기역학적 특성을 이용하기 때문에 입자의 크기를 공기역학적 입경으로 나타낸다(지준호, 2001). 그리고 농도를 각 단의 입자분급폭( $\log D_p = \log D1 - \log D2$ )으로 나눈 'dC/d log Dp'를 산출하여 나타낸다.

본 연구에서는 제주도 고산측정소에서 8단 Cascade Impactor를 사용하여 총 20회에 걸쳐 대기 에어로졸의 입경별 질량농도를 측정하였다. 그리고 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 그림의 결과와 같이 입경별 질량농도는 3차에서는 4.7~5.8  $\mu\text{m}$ 에서 가장 높은 분포를 보이는 일산형(monomodal) 분포를 나타내었다. 그리고 9차와 16차에서는 0.4~0.7, 2.1~3.3, 4.7~5.8  $\mu\text{m}$  범위에서 높은 농도를 나타내어 3극 분포를 나타내었다. 또한 2차와 20차에서는 0.4~0.7  $\mu\text{m}$ 와 3.3~4.7  $\mu\text{m}$ 에서, 5차는 0.4~0.7, 5.8~9.0  $\mu\text{m}$ 에서, 그 외에는 0.4~0.7  $\mu\text{m}$ 와 4.7~5.8  $\mu\text{m}$  범위에서 농도가 높은 이산형(bimodal) 분포를 나타내는 것으로 확인되었다.



(continued)

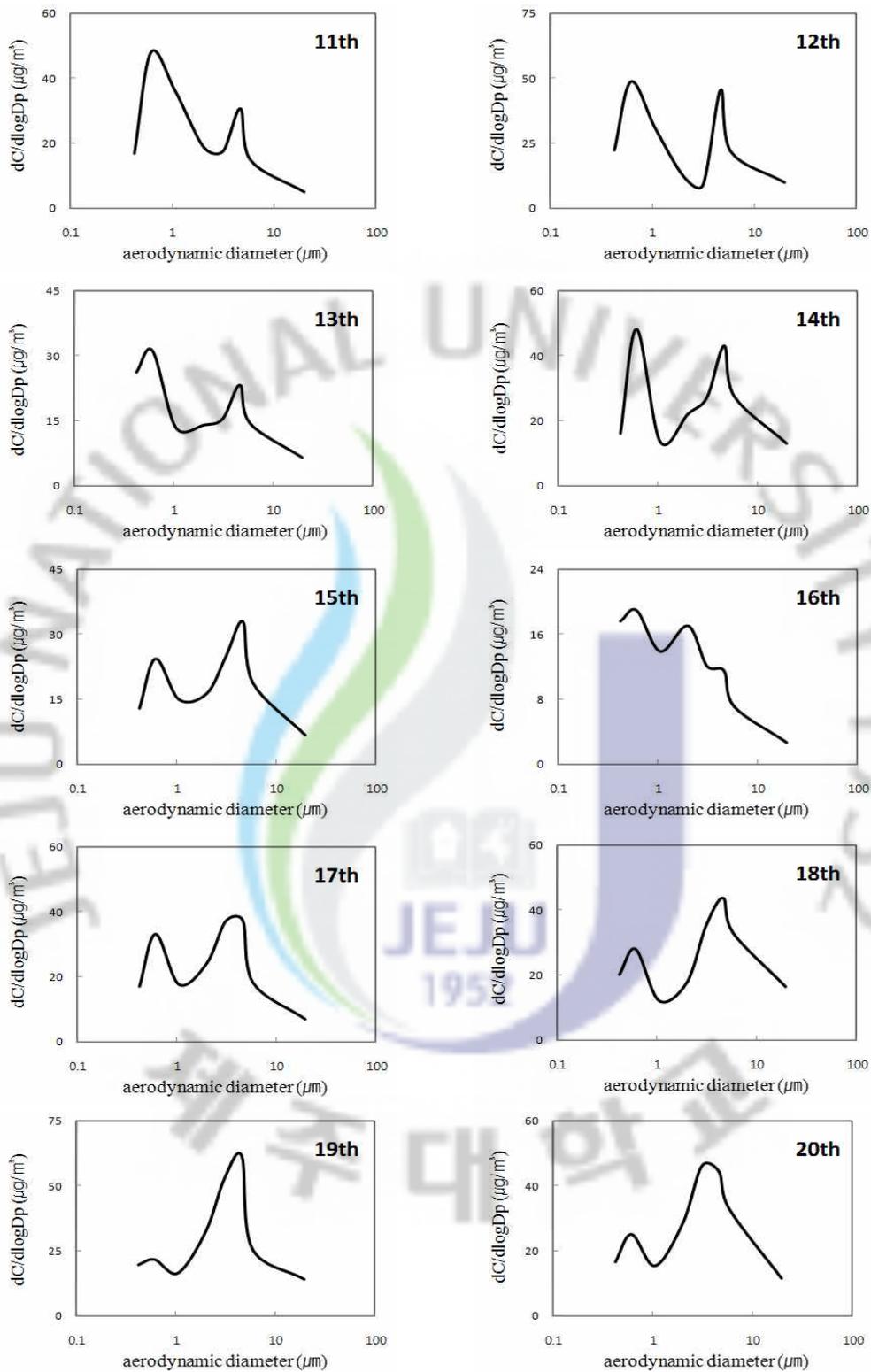


Figure 1. Size distribution of mass concentrations of atmospheric aerosols.

## 2) 수용성 이온 성분의 입경별 농도 비교

일반적으로 대기 에어로졸은 해염입자나 토양입자 등과 같이 직접 대기 중으로 방출하는 1차 입자와, 일단 연소 등에 의해 발생한 가스상 물질이 물리적·화학적 변화를 거쳐 전환된 2차 입자로 분류되고 있다. 이 2차 입자는 지구규모로 볼 때 총 입자의 40~50%를 점하고 있지만, 가스상 오염물질의 농도가 높은 도시 대기 중에서는 2차 입자의 비가 매우 높고, 특히 2  $\mu\text{m}$  이하의 미세 입자들이 약 84%에 달하는 것으로 알려지고 있다(Kadowaki, 1976; Alpert et al., 1981). 에어로졸의 주요 무기이온 성분인  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  등은 대부분 대기화학반응에 의한 2차생성물로 여겨지고 있다(Kadowaki, 1976). 그리고 에어로졸 입자는 입경에 따라 다르지만 약 50% 정도가 수용성 성분으로 구성되어 있다. 주로 양이온은 암모니아, 알칼리금속, 알칼리토금속 등이 주성분이고, 음이온은 황산, 질산, 할로젠 이온 등이다. 분진의 주요성분인  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  등의 수용성 이온 성분은 분진의 산성도에 영향을 미치며, 액상 상태에서 일어나는 중요한 화학반응속도를 결정하거나 구름이나 안개의 응결핵으로 작용할 수 있기 때문에 기후 변화에도 중요한 역할을 한다(Liang and Jacobson, 1999; Keene and Savoie, 1998).

본 연구기간에 측정된 수용성 이온 성분의 농도를 시료 채취 차수별로 정리하여 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 여기서  $\text{SO}_4^{2-}$ 과  $\text{Ca}^{2+}$ 은 각각 인위적 성분과 토양 성분의 지표가 되는 성분이지만, 측정지역이 해안지역이기 때문에 이들 성분들은 부분적으로 해염의 영향을 받을 수도 있다. 따라서 인위적 기원의  $\text{SO}_4^{2-}$ 과 토양의  $\text{Ca}^{2+}$  농도를 파악하기 위해서는 해염 기원의 농도를 뺀 비해염(nss; non-sea salt) 농도를 확인할 필요가 있다. 여기서 nss- $\text{SO}_4^{2-}$ 은 비해염  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도로,  $[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.251$ 의 식에 의해 계산하였고, nss- $\text{Ca}^{2+}$  역시 비해염  $\text{Ca}^{2+}$  농도로  $[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Na}^+] \times 0.04$ 의 식에 의해 계산하였다(Ho et al., 2003; Nishikawa et al., 1991). 식에서 해염 기원 농도를  $[\text{Na}^+]$  기준으로 하는 이유는  $\text{Cl}^-$ 의 경우 휘발에 의한 염소손실(chloride loss)이 발생할 수 있으나(Möller, 1990),  $\text{Na}^+$ 의 경우에는 증기압이 낮기 때문에 휘발에 의한 손실이 없어 오차를 줄일 수 있기 때문이다.

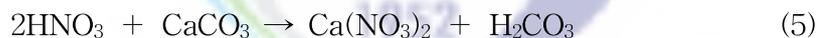
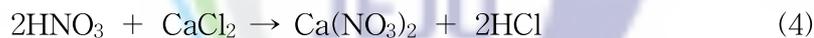
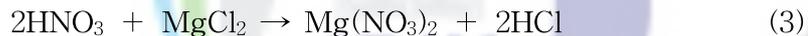
각 차수별 평균농도는 표(Table 6)의 결과와 같이 전체적으로 nss- $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농

도가 가장 높은 경향을 보였으나, 6차와 17차에서는  $\text{Cl}^-$ , 8차에서는  $\text{Na}^+$ , 10차와 20차에서는  $\text{NO}_3^-$ 의 농도가 가장 높게 나타났다. 대체적으로  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 이 높은 농도를 나타내는 것은 일반적인 경향이다. 그러나 10차와 20차에서  $\text{NO}_3^-$ 이 높게 나타난 이유는 좀 더 다각적인 검토가 필요하다. 이 시기에 습도는 크게 차이가 없었지만 온도가 낮은 기상현상을 나타내었고, 그 외에 별다른 기상변화는 없었던 것으로 조사되었다. 입자상  $\text{NO}_3^-$  농도는 기온이 낮고 습도가 높은 야간 및 이른 아침에 높게 나타나고 기온이 높고 습도가 낮은 주간에는 낮게 나타나는 경향을 보인다. 그 이유는 기온이 낮아지면 액적에 대한  $\text{NO}_2$ 의 용해도가 커지기 때문이다. 뿐만 아니라 대기 중에 부유하고 있는 에어로졸에 수증기가 응결하여 수분이 많은 액적을 형성함으로써  $\text{NO}_2$ 의 용해를 용이하게 하기 때문이다 (Middleton and Kiang, 1979). 그러나 이러한 원인만으로는 이러한  $\text{NO}_3^-$  농도의 급격한 상승을 설명하기가 어렵고, 외부로부터의 유입 등 다른 여건을 종합적으로 검토하여 원인을 파악해야 할 것으로 판단된다. 연구기간동안의 평균농도는  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$  순으로 높게 나타났으며 이를 Figure 2에 도시하였다.

또한 이온 성분의 농도를 입경별로 분류하여 Table 7에 수록하였고, 그 분포를 Figure 3에 나타내었다. 이온 성분의 입경별 농도분포를 보면, 해양 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 은 대체적으로 4.7~5.8  $\mu\text{m}$ 의 조대 입자에서 현저하게 높은 농도를 나타내고 있다. 해양 청정지역에서의 이들 성분들은 주로 조대 입자영역에 분포하는 것으로 알려져 있다(김용표, 1999; Li-Jones et al., 1998; Gao et al., 1996; Wolff, 1986). 연구 결과에서 역시 이들 성분들은 대부분 4.7~5.8  $\mu\text{m}$ 의 조대 입자에서 높은 농도를 보이고 있다. 그러나 이들 세 성분들은 미세 입자에서도 조금 농도가 상승하는 경향을 보였고, 일반적인 경향과는 다소 다른 결과를 나타내었다. 이러한 이유는 이들 성분들이 황산이나 질산, 또는 암모늄과 염을 형성한 형태로 에어로졸 입자에 유입되었을 가능성이 있는 것으로 추정된다. 그러나 이러한 원인에 대해서는 좀 더 세밀한 검토가 필요한 것으로 판단된다. 특히  $\text{Cl}^-$ 의 경우를 보면, 보통 조대 입자에 분포하는 것이 일반적이거나 도시 지역에서는 미세 입자에 분포하는 경향을 보인다. 이는 도시지역 대기에서  $\text{Cl}^-$ 은 주로 염소함유 폐플라스틱의 소각으로 발생한 가스상 물질이 입자상 물질로 전환되기

때문인 것으로 알려져 있다(Stelson et al, 1979).

대표적인 토양 성분인  $nss-Ca^{2+}$ 과 인위적 성분인  $NO_3^-$ 은 3.3~4.7  $\mu m$ 의 조대 입자에서 높은 분포를 나타내었다.  $NO_3^-$ 의 경우, 보통 0.1~1.0  $\mu m$  입경 범위에 대한 기여가 가장 큰 것으로 알려져 있으나(Appel, 1978), 연구결과에서는 대부분 조대 입자에 분포하는 것으로 나타났다. 일반적으로 미세 입자에서의  $NO_3^-$ 은 인위적인 오염원에 의한 영향으로 보며, 주로  $HNO_3$ 과  $NH_3$ 가 반응하여 생성된  $NH_4NO_3$ 으로 존재한다. 그러나  $NH_4NO_3$ 은 휘발성이 커서 낮은 습도와 높은 온도 하에서 쉽게 가스상인  $HNO_3$ 과  $NH_3$ 로 전환된다. 여기서 해염 성분의 농도가 높으면  $HNO_3$ 은 (1)과 (2)와 같은 반응으로  $NaCl$ 과 반응하여 조대 입자에서 안정한  $NaNO_3$ 을 생성하거나(Wall et al., 1988), (3)과 (4) 반응과 같이 다른 해염 성분인  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ 와 반응하여  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ 을 형성하기도 한다(Andreae and Crutzen, 1997). 그리고  $HNO_3$ 은 토양 성분의  $CaCO_3$ 과 (5)의 반응으로 조대 입자에서의  $NO_3^-$ 염을 생성한다고 알려져 있다(Yao et al., 2003; Zhuang et al., 1999a; Plate and Schulz, 1997; Pakkanen, 1996).



반면에  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ 은 해염 성분들과 달리 0.7~1.1  $\mu m$ 의 미세 입자에 주로 분포하고, 4.7~5.8  $\mu m$ 의 조대 입자에서도 다소 약한 분포 경향을 나타내었다. 이 때 4.7~5.8  $\mu m$ 의 조대 입자 영역에서 농도가 약간 증가하는 것은 황사가 발생했을 때 나타나는 특징적인 현상이다. 이는 황사의 주요 성분인  $CaCO_3$ 과 황산이 반응한 결과이거나 황산염이 황사에 흡착되기 때문에 나타나는 결과로 추정된다.  $NH_4^+$ 은 미세 입자에서  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$  같은 산성물질과  $NH_3$ 의 반응으로 생성된다. 자연적으로 발생된  $NH_3$ 가 대기 중에서 수분에 용해된 후  $SO_4^{2-}$  또는  $NO_3^-$  등과 결합하여 생성되는 것이다. 또 산성을 띤 입자표면

에서 반응하여  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 과 같은 염을 생성한다. 이중  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 이 가장 안정적인 반면,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 은 휘발성이 강해서  $\text{NH}_3$ 와  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 의 반응에 의해  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 생성한다. 또한 조대 입자에서  $\text{NH}_4^+$  화합물은 대기 중의  $\text{NH}_3$ 나  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 에서 해리된  $\text{NH}_3$ 가 조대 입자에서 해염입자 등의 산성물질과 반응을 일으켜 생성된다. 그리고  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  등이 응고나 배기와 같은 물리적 과정을 통해서도 조대 입자로 이동한다고 알려져 있다(Yeatman et al., 2001).  $\text{K}^+$ 은 다른 이온 성분들에 비해 상대적으로 미량이지만  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ 과 유사하게 미세 입자에 주로 분포하는 이산형 분포를 보였다.  $\text{K}^+$ 은 대체적으로 토양에서 유래된 경우에는 조대 입자 영역에 분포하는 경향을 보이고, 인위적 오염원 또는 biomass burning에 의해 배출되면 미세 입자 영역에 분포하는 것으로 조사되고 있다(Fang et al., 2005; Maenhaut et al., 2002). 그리고 인위적 물질의 대표적 성분인  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 은 가장 높은 농도를 나타내고 있으며 분포 경향도 역시 미세 입자 영역에 치중되는 이산형의 분포를 이루었다. 일반적으로,  $\text{SO}_4^{2-}$ 은 발생원에 따라 해염입자 중에서는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로, 토양입자 중에서는  $\text{CaSO}_4$  등의 형태로 존재하는 1차 발생원과  $\text{SO}_2$  가스의 산화에 의해 생성되는 2차 발생원으로 나누어 볼 수 있다(김수향 등, 2006). 본 연구에서는 해염의 영향을 배제한  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 입경분포가 미세 입자 영역에 집중된 형태를 보이고 있는 것으로 보아 고산 지역에서의  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 은 2차 입자 생성이 지배적인 것으로 사료된다. 보편적으로 대기 중 2차 발생원의 황산염( $\text{SO}_4^{2-}$ )은 인위적인 입자상물질의 주요 성분으로 대기 중  $\text{SO}_2$ 와  $\text{NH}_3$ 와의 중화반응 생성물이며, 산성  $\text{SO}_4^{2-}$ 은 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 아황산암모늄( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ), 황산암모늄( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )으로 구성되어 있다(박기형 등, 2010).  $\text{SO}_4^{2-}$ 은 대기중  $\text{H}_2\text{O}$ 나  $\text{OH}$  라디칼과 반응하여 입자상  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 가 되어 강산성의 형태를 나타내지만 대기 중에서  $\text{NH}_3$ 와의 중화반응으로 황산암모늄의 형태가 되기 때문에 2차 입자의 형태 즉, 기체-입자 전환(gas to particle conversion)에 의한 입자로 전환되므로 대부분 직경  $1 \mu\text{m}$  이하인 극미세영역(ultrafine mode)에 많이 분포하는 것으로 알려져 있다(박기형 등, 2010; Wall et al., 1988). 또한 질소화합물과 더불어 산성비를 유발하여 생물계에 영향을 줄 뿐만 아니라, 인체에는 공기 중에서 습기와 공존 시 호흡기 질환의 빈도수가 높아지고 심할 때는 사망하기도 한다. 또한 대기 중의 입자상 물질, 질소산화물, 탄화

수소 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). SO<sub>2</sub>에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>형태로 산화되는 반응 과정은 대기 중의 수분이나 태양광의 강도 및 유기산화물, 탄소, 암모니아 등의 타 오염물질의 농도에 따라 크게 영향을 받는 것으로 나타나고 있다(강병욱 등, 1997).

Table 6. Concentration of ionic components for each sampling periods.

Sampling Order	Concentration (µg/m <sup>3</sup> )							
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
1st	2.23	6.37	2.75	11.32	2.42	18.62	17.03	7.47
2nd	2.83	2.81	1.41	2.82	0.70	15.17	6.91	3.41
3rd	1.18	3.90	1.32	0.92	0.15	10.61	5.03	3.58
4th	1.29	1.84	0.32	0.53	0.07	6.45	3.14	3.16
5th	1.30	4.56	0.61	0.36	0.19	6.38	1.16	6.38
6th	1.93	6.39	0.78	0.69	0.35	11.01	2.45	12.02
7th	2.29	4.88	0.73	0.86	0.47	14.93	1.82	11.82
8th	0.49	6.84	0.33	0.25	0.43	1.66	2.94	6.00
9th	2.54	7.52	1.11	0.24	0.14	8.57	4.72	5.13
10th	2.79	2.41	0.97	1.22	0.45	7.98	10.20	2.49
11th	3.35	0.70	2.91	0.68	0.25	13.67	2.87	0.59
12th	4.01	1.79	3.04	0.60	0.53	13.09	4.69	2.92
13th	1.74	0.76	1.77	0.45	0.20	6.13	4.22	0.79
14th	1.84	1.61	0.91	0.30	0.36	6.30	4.07	2.11
15th	1.74	1.05	0.15	0.18	0.19	5.85	3.12	0.95
16th	0.71	0.82	0.11	0.11	0.22	2.75	1.90	1.22
17th	1.15	3.39	0.24	0.17	0.63	3.10	1.43	3.90
18th	1.51	1.19	0.74	0.94	0.34	5.97	4.38	1.28
19th	1.02	2.40	0.64	1.74	0.85	5.86	5.36	3.19
20th	1.46	1.28	0.69	1.81	0.48	6.33	7.28	1.89
Overall	1.87	3.13	1.08	1.31	0.47	8.52	4.74	4.02

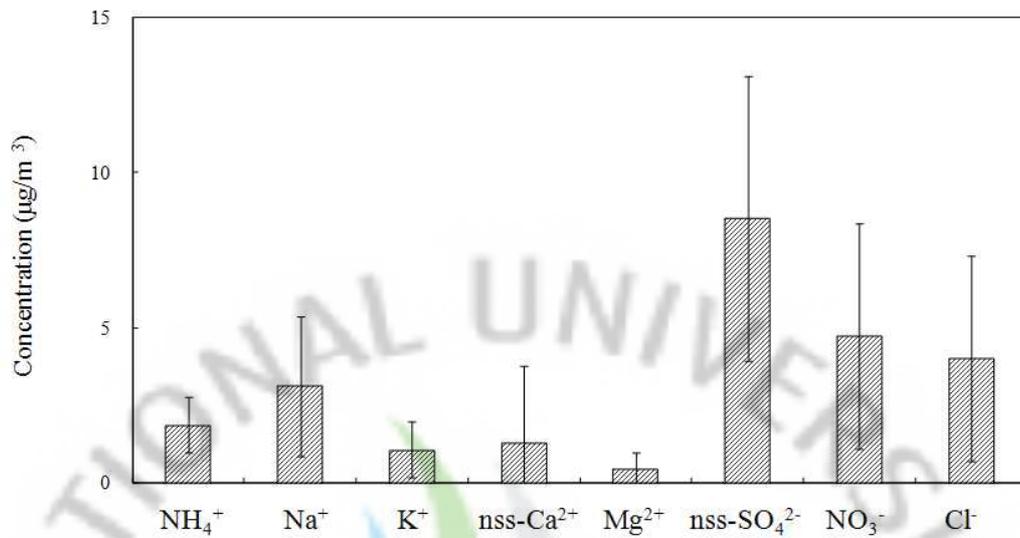


Figure 2. Comparison of ionic concentrations during the whole study periods.

Table 7. Mean concentration of size-segregated ionic components during the whole sampling periods.

Species	Concentration (µg/m <sup>3</sup> ) / 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
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.45	0.71	0.34	0.06	0.10	0.05	0.07	0.08
Na <sup>+</sup>	0.22	0.22	0.31	0.38	0.47	0.30	0.58	0.65
K <sup>+</sup>	0.24	0.35	0.22	0.06	0.06	0.04	0.05	0.07
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.05	0.07	0.14	0.18	0.23	0.19	0.18	0.26
Mg <sup>2+</sup>	0.02	0.04	0.06	0.06	0.08	0.05	0.07	0.09
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.56	2.81	1.73	0.59	0.57	0.39	0.40	0.47
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.22	0.40	0.56	0.72	0.88	0.46	0.68	0.82
Cl <sup>-</sup>	0.23	0.25	0.29	0.46	0.55	0.46	0.77	1.01

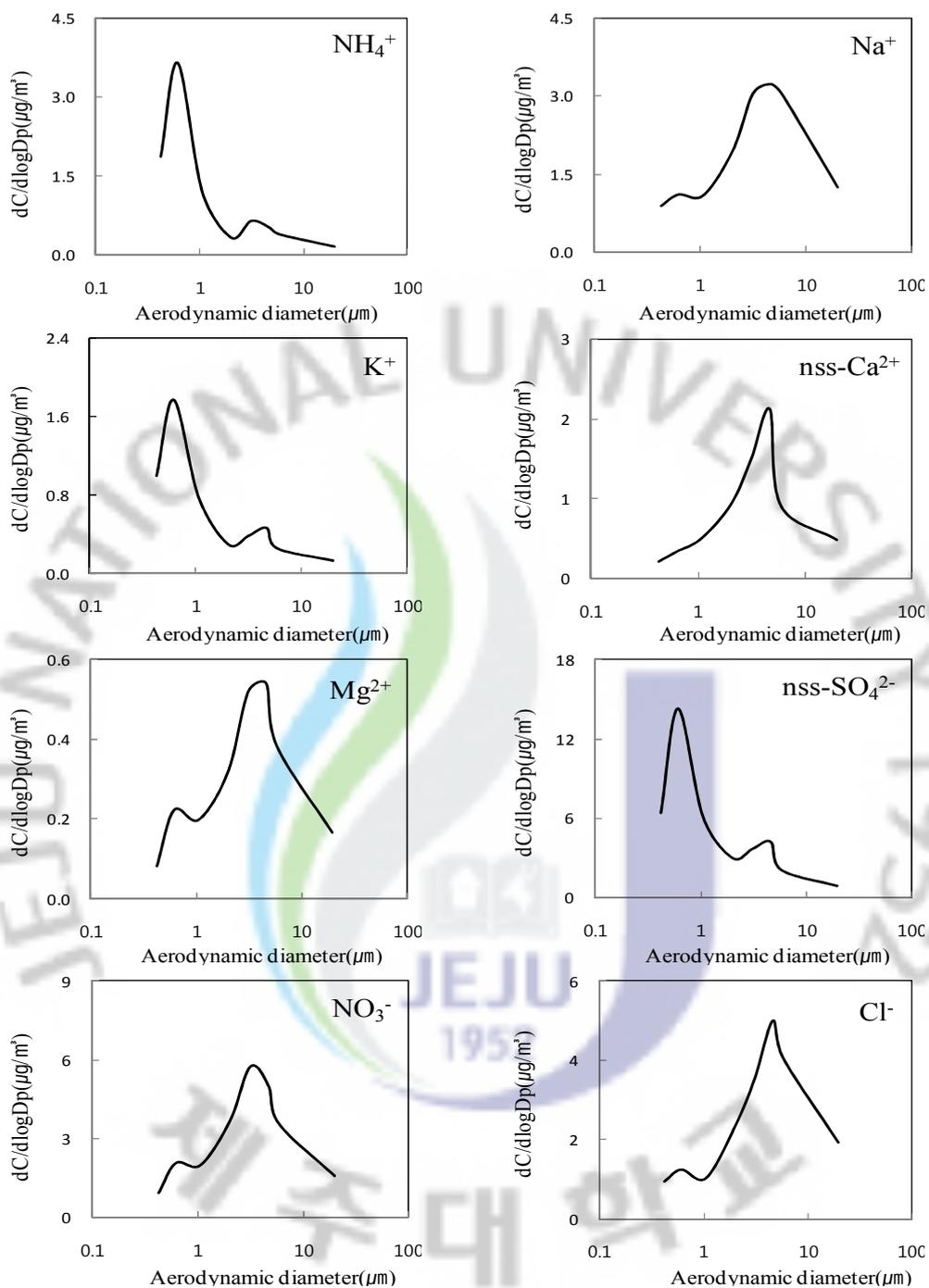


Figure 3. Size distribution of ionic concentrations of atmospheric aerosols.

### 3) 원소 성분의 입경별 농도 비교

중금속은 가장 오래전부터 알려진 독성물질로서, 주기율표 내 원소중 약 80개의 원소가 금속으로 분류되며 그 중 약 30가지 금속이 사람에게 독성을 발현하는 것으로 알려져 있고, 그 중 일부 중금속이 발암성을 가지고 있다. 또한 중금속은 조직 내 그들의 지속성 때문에 다른 유기성 발암물질에 대해 촉진제(Promotor) 또는 공동 발암원(Cocarcinogen)으로 작용할 수 있다(신동천 등, 1994)

미국 환경 보호처(Environmental Protection Agency, 이하 EPA)에서는 대기 오염물질 제어 프로그램에서 위해성 평가가 필요한 화학물질을 세 그룹, 즉 제 1 그룹(10종), 제 2그룹(11종; 중금속 포함), 그리고 제 3그룹(20종) 으로 분류하고, 이 중 발암가능성이 있는 대기오염물질 20종 (As, Be, Ni 등의 중금속 포함)에 대해 단위 위해도 추계치를 산정해 놓고 이들에 대한 권고 기준치를 제안하고 있다(Anderson, 1984). 세계보건기구에서도 유기성 오염물질과 무기성 오염물질 (As, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, V과 같은 중금속 포함)을 분류한 후 위해성 평가에 입각하여 각 물질에 대한 권고 기준치를 제안하고 있다(WHO, 1987). 우리나라에서는 환경보전법상 7가지 대기오염물질만을 규제하고 있으며, 이 중 중금속은 납(Pb) 한 가지만 포함되어 있으며(환경처, 1992), 대기부유분진 중의 중금속 오염도 조사에서 납화합물에 대한 기준치를  $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 정하였다(임영욱 등, 1989).

중금속 성분을 포함한 미량독성 유해물질로 분류되는 많은 물질들이 분해가 어렵고 대기 중 체류시간이 길어 장거리 이동 가능성이 매우 크다. 실제 오염물질 배출이 거의 없는 북극의 북극곰, 물개, 물고기에서도 미량독성 유해물질 검출이 보고되고 있다. 이것은 다른 지역에서 배출된 독성물질들이 침적과 휘발을 반복하며 이동하는 가운데 기온이 낮은 극지방에 축적됨으로써 나타난 현상이다 (Jones and de Voogt, 1999; 김영성, 2003). 뿐만 아니라 이들 물질들은 생태계의 먹이사슬을 따라 위로 올라 갈수록 농축되기 때문에 먹이사슬의 상부에 위치한 인간에게 특히 유해하다(USEPA, 1997; 김영성, 2003).

금속물질들은 대부분 수중에서는 이온으로, 암석과 흙에서는 염, 광물의 형태로 존재한다. 또 유기물질이나 무기물질과 결합하거나, 대기 중에서는 입자에 흡착된 상태로 존재할 수 있다. 일반적으로 유기오염물질이 주로 지방 조직에 축적

되는데 반해 중금속은 단백질 조직이나 뼈에 축적되는 특성을 보인다. 특히 Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, As, Cr, Ni 등의 중금속은 인체에 허용치 이상으로 흡수되면 특정부위에 축적되는 경향이 있다. 그 예로 카드뮴(Cd)은 콩팥, 수은(Hg)은 간, 납(Pb)은 뼈에 축적되어 만성적 독성을 일으키게 된다(김영성, 2003) 이러한 중금속은 대기 중에 부유하고 있는 미세먼지 입자들에 흡착되어 성분, 조성이나 입자 크기에 따라 인간의 건강이나 생물의 생육에 크게 영향을 미치고 있다.

본 연구에서는 대기 에어로졸에서 이러한 미량의 중금속을 포함하여 주요 금속 및 황 원소들을 분석하였다. 그리고 시료 채취 시기별 원소 성분의 농도변화 경향을 알아보기 위하여 차수별 원소 성분의 농도를 정리하여 Table 8에 수록하였다. 표에서 보는 바와 같이 원소 성분은 전체적으로 S가 가장 높은 농도를 나타내었고, Zn, Pb, Cu, V, Mo를 제외한 모든 성분들이 1차에서 가장 높게 나타났다. 반면에 Zn과 V는 10차, Cu와 Mo는 18차, Pb는 2차 때 가장 높은 농도를 나타내었다. 이처럼 1차에서 대부분의 성분들이 높은 농도를 나타낸 것은 황사의 영향으로 보이며, 나머지 기간에는 특정 기간에 기상 조건이나 외부에서 유입된 오염물질의 변화 때문인 것으로 생각된다. 총 20회에 걸쳐 측정된 본 연구에서 원소 성분들은 평균적으로  $S > Al > Na > Ca > Fe > K > Mg > Zn > Pb > Ti > Ba > Sr > Cr > Mn > Ni > Cu > V > Mo > Co > Cd$ 의 순으로 높은 농도를 나타내었으며 이를 Figure 4에 도시하였다.

각 원소 성분들의 입경별 농도를 Table 9에 수록하였고, 또한 각 원소 성분별로 입경별 분포를 Figure 5에 비교하였다. 이들 중 대표적 토양 성분인 Al, Fe, Ca은 4.7~5.8  $\mu m$ 의 조대 입자에서 높은 농도를 보였고 일산형 농도 분포를 나타내었다. 이들 성분들은 주로 토양의 비산에 의해 대기 에어로졸에 유입되거나, 식물의 개화 시에 화분의 비산에 의해 유입되는 등 자연적인 발생기원을 갖기 때문에 조대 입자에 주로 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). 비교적 미량인 Mn, V, Cu 성분 역시 조대 입자에서 높은 분포를 나타내었다. Mn은 토양이나 비산 먼지에 기인하는 중금속인 반면(Seinfeld et al., 1998), Cu와 V는 소각 과정, 연료의 연소, 산업 과정 등에서 배출되는 것으로 알려져 있다. Cu, V가 인위적 기

원으로 발생됨에도 불구하고 조대 입자에서 높은 분포를 보이는 이유는 황사 또는 토양 입자의 비산에 의해 대기 중에 유입되었을 가능성이 큰 것으로 추측된다. 또 Mg, K, Zn, Cr, Co, Mo, Cd은 4.7~5.8  $\mu\text{m}$ 의 조대 입자에서 높은 분포를 보이고 0.7~1.1  $\mu\text{m}$ 의 미세 입자에서도 농도가 약간 증가하는 이산형 분포를 나타내었다. Mg는 주로 해염에 의해 발생하는 것으로 알려져 있고(Oravisjärvi et al., 2003; Fang et al., 2005), K는 토양의 구성성분이면서 생체소각(biomass burning)등과 같은 인위적 발생에 의해서도 유입되는 것으로 조사되고 있으며(조은경, 2010), 또 노천소각, 유리제조업, 석탄의 연소, 알루미늄 생산, 해염 등에서도 발생한다. Zn의 주요 오염원은 석탄 및 기름연료의 사용, 철 및 비철관련 금속산업, 자동차 타이어 마모, 자동차 브레이크 라이닝 마모, 윤활유 등이다(Oravisjärvi et al., 2003; Fang et al., 2005). 유해 중금속 중 하나인 Cr의 주요 오염원은 건축자재, 철관련 금속산업, 비철관련 금속산업 등을 들 수 있고, 자동차 브레이크 라이닝 마모 역시 Cr의 오염원으로 볼 수 있다. Cr은 6가 크롬이 유해한데, 6가 크롬의 부착이나 분진 흡입으로 인한 피부, 기관, 폐 등에 염증과 궤양을 일으키는 것으로 오래전부터 알려져 있다. 그리고 경구적으로는 6가 크롬 염으로 다량 섭취 시 구토, 설사, 복통, 뇨량 감소, 경련, 혼수 등을 일으킨다. 그리고 이타이이타이병의 원인으로 잘 알려진 Cd은 내식성이 강해 통신기계들의 정밀기기의 도금, 선박이나 클리닝기계 등의 방청제로서 많이 이용되기 때문에 오염원으로는 비철금속 산업과 철강산업 등을 들 수 있으며, 석탄연료의 사용, 기름연료의 사용, 쓰레기 소각 등도 커다란 영향을 미친다(Hopke, 1985). 또한 인체유입에 있어서는 음식물 섭취로 체내 흡수되거나 호흡을 통해 폐로 쉽게 흡수된다. 흡수된 Cd은 혈액으로 들어가 인체 각 장기에서 농축되며, 특히 간장과 신장에 많이 축적되고, 체외 배출 속도는 보통 상당히 느리다. 이들 원소 성분들은 근원이 매우 다양하여 그 근원에 따라 미세 입자 또는 조대 입자에 분포하게 되어 이산형 분포를 보이는 것으로 보이며, 특히 Zn, Cr, Co, Mo, Cd의 조대영역 분포는 Cu, V과 마찬가지로 황사 때문으로 사료된다. 반면에 가장 높은 농도를 보인 S과 유해중금속인 Pb, Ni은 0.7~1.1  $\mu\text{m}$ 의 미세 입자에서 높은 농도를 보였다. 그리고 미소하게 4.7~5.8  $\mu\text{m}$ 의 조대 입자에서도 농도가 상승하는 이산형 분포를 나타내었다. S은 맛과 냄새가 없는 비금속 원소로써 비료의 주성분이며,

그밖에 화약, 성냥, 살충제, 살균제 등에도 쓰인다. 자연 상태에서는 순수한 황, 또는 황화물이나 황산염의 형태 등으로 존재하며 발생기원이 자동차, 화석 연료의 연소 등 인위적인 요인에 기인할 뿐만 아니라, 토양 또는 해염 등 다양한 근원에서도 방출된다. 또한 S가 SO<sub>2</sub>의 형태로 대기 중에 방출되었을 때 최종적인 산화산물로 입자상 황산염(sulfate aerosol)으로 변환되기도 하며(EPA, 1982), 황산염으로 변환된 에어로졸은 대기 중에 부유하여 아시아 몬순지역의 강우 패턴을 변화시키거나 농작물의 감소, 산성화된 미세 입자의 증가, 그리고 시정 장애 현상 유발 등 광범위한 영역에 걸쳐 대류권 화학 메카니즘에 영향을 미치고 있는 것으로 보고되고 있기 때문에 유해물질 유발성분으로 구분되어 연구가치가 있는 원소이다(Huebert et al., 1998). Pb 성분은 주로 자동차의 배출가스에서 발생되어 대부분 유기금속 화합물로 존재하고, 각종 산업에 이용되며 특히 연료의 옥탄가를 높이기 위해 첨가제로 많이 사용되어 유연휘발유의 연소로 인한 알킬 납이 대기 중 존재하는 납 오염도의 80~90%를 차지한다. 미국에서는 1920년 이래 대기 중 유연휘발유가 납 오염에 차지하는 기여율은 약 90%였으나 최근 무연휘발유의 전환정책으로 35%로 감소하였다(이혜문 등, 1996). 우리나라 역시 무연휘발유로의 전환은 유연휘발유 값과 같은 동일 유가정책 덕분으로 급속히 확산되어, 현재 유연휘발유는 사용되고 있지 않다. 또 Pb는 납 광석의 제련이나 철 생산, 구리제련, 석유연소 등의 산업활동에서도 배출되지만 자동차에서 배출되는 물질로 인한 오염은 대체적으로 도시지역에 국한되고 제련소와 같은 산업 배출원에 의한 오염은 멀리까지 영향을 미치기도 한다(정용 등, 1997). Ni은 화석연료와 쓰레기소각, 자동차연료의 연소와 같은 인위적인 발생원에서 유래되는 중금속 중 하나로써 이들 성분들은 주로 미세 입자에 존재하나 연구결과 조대 입자에서도 약간의 농도 증가를 보인 이유 역시 황사때문으로 추정하고 있다.

Table 8. Concentration of elemental components for each sampling periods.

Sampling Order	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )										Concentration ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )									
	S	Al	Na	Ca	Fe	K	Mg	Zn	Pb	Ti	Ba	Sr	Cr	Mn	Ni	Cu	V	Mo	Co	Cd
1st	10.28	7.66	7.84	5.76	6.03	4.50	3.91	0.17	0.11	0.49	312.1	124.3	119.0	172.8	68.6	27.6	25.3	10.7	13.8	14.6
2nd	4.51	2.64	1.61	2.05	0.81	1.76	1.18	0.25	0.24	0.10	100.2	41.4	34.5	90.4	10.6	13.9	8.4	10.1	8.4	2.0
3rd	7.26	1.06	0.89	1.04	0.46	1.65	0.59	0.10	0.07	0.05	56.0	65.0	42.7	14.7	8.2	17.0	15.1	1.3	3.0	11.4
4th	3.40	0.95	0.58	0.88	0.33	0.63	0.40	0.05	0.04	0.12	95.5	52.8	42.0	9.8	22.5	13.7	11.4	2.5	4.5	12.3
5th	3.78	0.61	0.32	0.61	0.42	0.43	0.58	0.11	0.04	0.04	83.4	105.6	90.4	12.1	5.1	11.9	6.5	3.7	7.1	6.3
6th	5.56	0.48	0.44	0.42	0.42	0.31	0.31	0.05	0.04	0.05	53.2	24.6	39.5	15.3	32.0	14.8	8.4	1.9	6.4	13.0
7th	6.51	0.41	0.41	0.31	0.18	0.39	0.37	0.04	0.05	0.03	28.8	31.9	20.1	12.1	11.3	22.5	7.9	4.4	7.0	8.2
8th	1.46	0.94	1.34	0.27	0.39	0.24	0.37	0.11	0.02	0.04	27.1	13.8	7.5	17.6	17.1	9.1	2.5	2.0	1.1	2.3
9th	0.54	0.39	0.23	0.39	0.32	0.19	0.14	0.12	0.04	0.04	21.0	8.3	15.8	18.7	22.9	13.5	3.5	5.7	3.1	2.0
10th	8.58	2.12	0.45	0.68	1.59	0.38	0.42	0.71	0.17	0.06	60.4	35.3	29.9	8.6	26.1	33.0	28.8	2.7	8.5	4.3
11th	3.73	0.40	0.39	0.50	0.25	0.33	0.40	0.18	0.03	0.01	32.3	14.6	28.1	12.5	17.2	17.7	10.9	10.0	5.3	5.9
12th	3.34	0.27	0.47	0.22	0.22	0.44	0.18	0.20	0.05	0.01	27.8	19.8	33.7	16.6	5.7	12.2	8.1	9.5	5.1	5.8
13th	1.60	0.32	0.45	0.22	0.12	0.13	0.31	0.08	0.02	0.01	29.3	4.1	48.8	4.9	7.2	1.7	13.7	10.0	6.3	5.2
14th	1.12	0.05	0.50	0.27	0.05	0.08	0.43	0.04	0.01	0.01	8.8	4.8	7.8	4.9	7.8	4.3	6.2	6.4	4.0	4.0
15th	1.78	0.28	0.46	0.09	0.14	0.08	0.24	0.04	0.06	0.02	11.0	2.2	10.2	4.8	49.1	15.1	7.5	9.2	3.2	1.1
16th	1.00	0.31	0.33	0.10	0.15	0.07	0.17	0.02	0.02	0.03	9.2	3.8	8.1	6.1	37.2	18.7	5.2	6.9	2.5	1.7
17th	1.30	0.19	0.42	0.36	0.33	0.11	0.31	0.05	0.02	0.02	7.3	4.7	5.2	7.0	50.2	8.1	5.3	5.0	4.5	1.8
18th	4.47	0.72	0.51	0.48	0.74	0.55	0.35	0.09	0.17	0.08	38.5	37.0	13.6	45.5	48.4	48.1	9.6	18.0	7.5	5.1
19th	3.30	0.88	0.44	0.66	0.78	0.63	0.46	0.05	0.10	0.05	28.8	50.9	10.3	28.0	10.8	14.8	14.8	8.1	7.0	1.5
20th	4.26	0.75	1.95	0.46	0.76	0.48	0.25	0.16	0.03	0.06	11.0	24.2	9.5	8.8	12.9	12.8	7.6	12.6	6.6	4.9
Overall	3.89	1.07	1.00	0.79	0.72	0.67	0.57	0.13	0.07	0.07	52.1	33.5	30.8	25.6	23.5	16.5	10.3	7.0	5.7	5.7

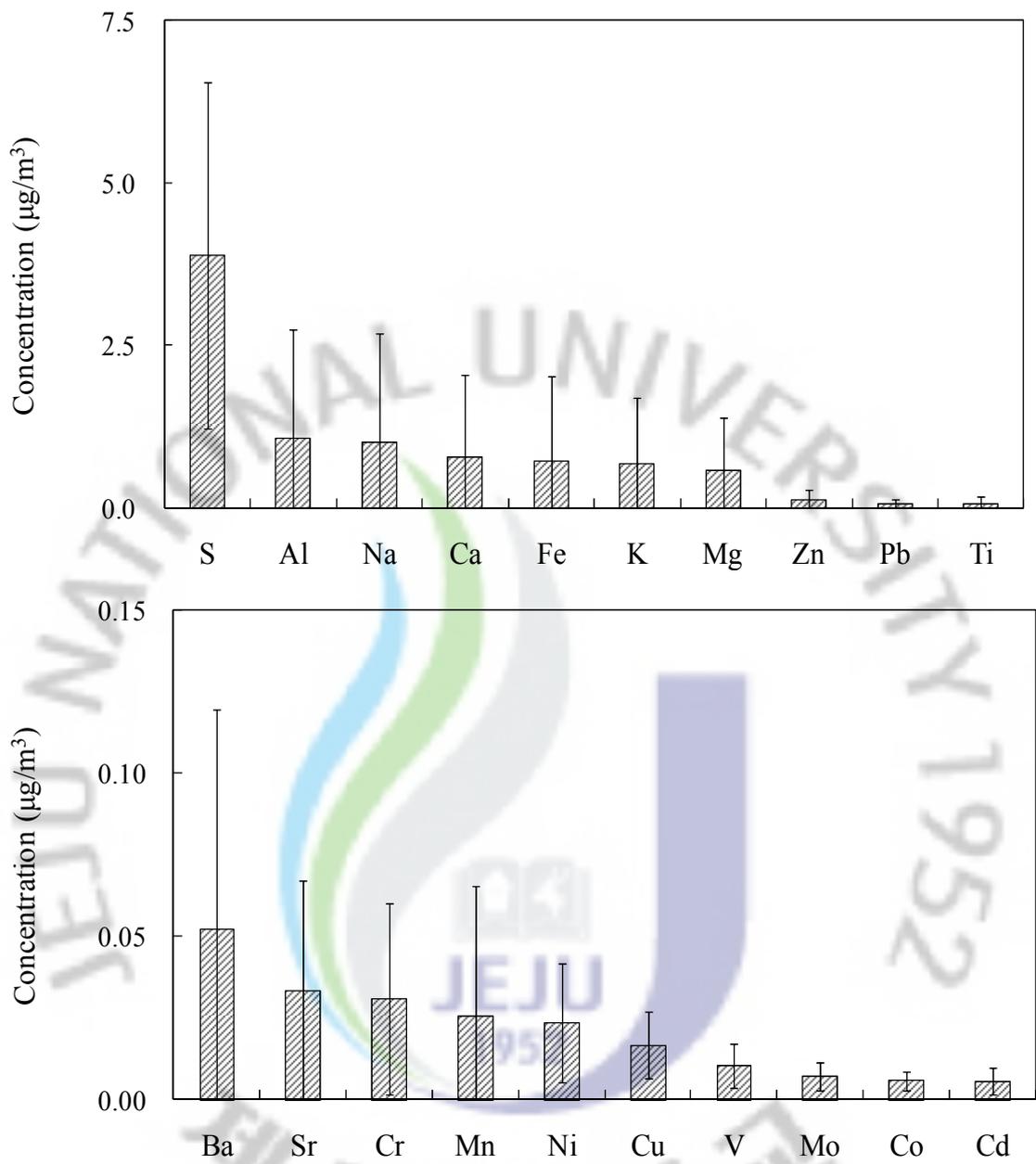


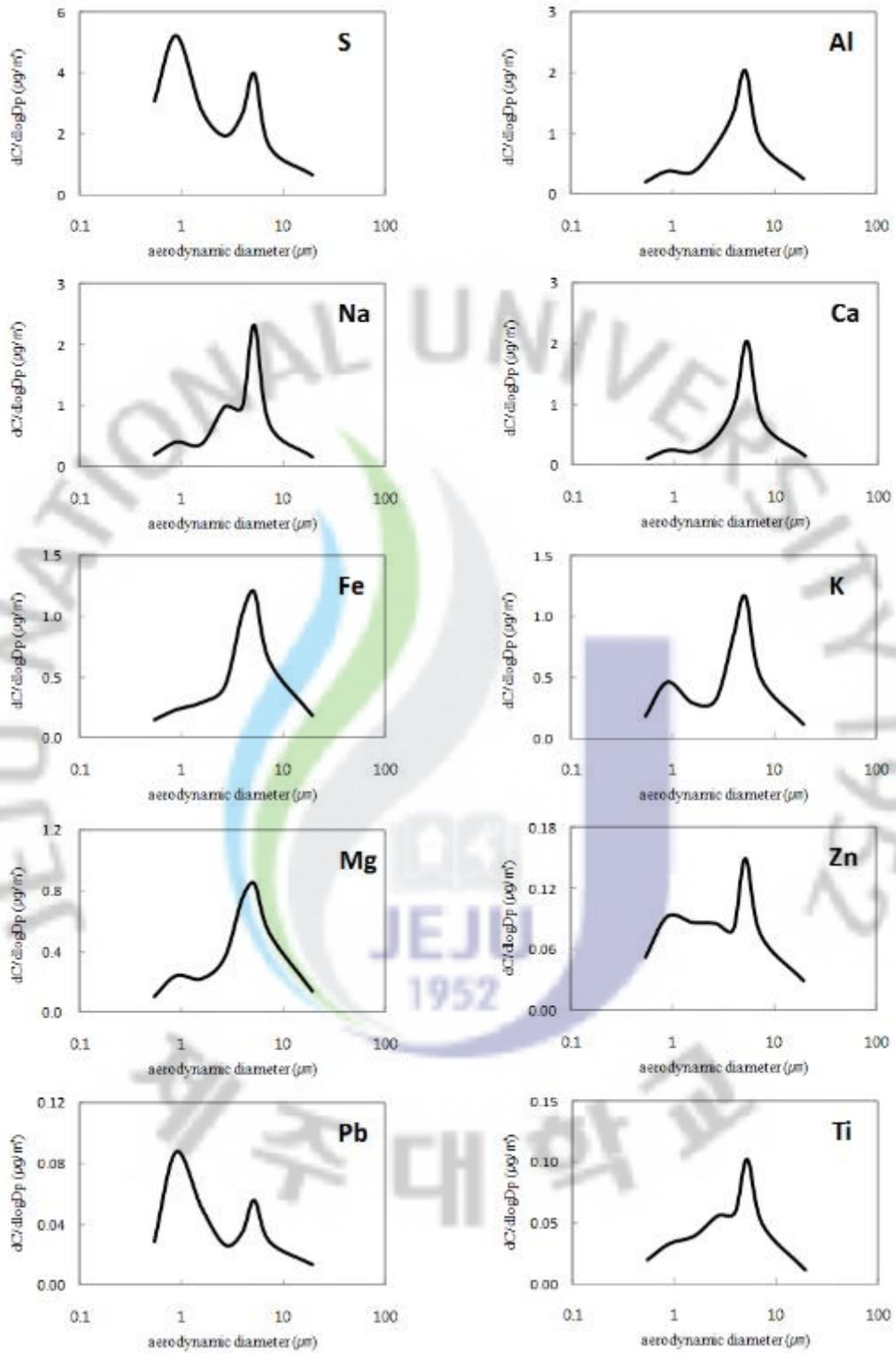
Figure 4. Concentration comparison of elemental components during the whole sampling period.

Table 9. The mean concentration of size-segregated elemental components during the whole sampling periods.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , $\text{ng}/\text{m}^3$ ) <sup>1)</sup> / Particle size ( $\mu\text{m}$ )							
	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 $U_p$
S	0.69	0.97	0.72	0.32	0.35	0.31	0.25	0.28
Al	0.05	0.07	0.10	0.16	0.21	0.19	0.17	0.13
Na	0.05	0.08	0.10	0.19	0.15	0.21	0.13	0.08
Ca	0.02	0.05	0.06	0.10	0.16	0.19	0.14	0.08
Fe	0.04	0.04	0.08	0.08	0.16	0.11	0.12	0.10
K	0.04	0.09	0.08	0.06	0.13	0.11	0.10	0.06
Mg	0.02	0.05	0.06	0.07	0.12	0.08	0.10	0.07
Zn	12.72	18.80	24.27	16.76	13.08	14.49	14.18	16.11
Pb	6.93	17.18	14.24	5.18	5.28	5.08	5.44	7.02
Ti	4.66	6.38	10.97	10.94	8.98	9.34	9.28	5.74
Ba	2.66	4.64	6.46	7.81	11.88	5.80	5.83	6.99
Sr	1.71	3.89	4.37	3.49	7.34	4.08	4.92	3.64
Cr	2.58	5.48	4.06	4.11	4.29	3.71	4.19	2.43
Mn	1.51	2.40	3.31	3.39	4.45	2.93	4.28	3.26
Ni	2.25	4.42	3.50	2.99	2.70	2.08	2.85	2.76
Cu	2.12	2.33	3.14	1.80	1.89	2.01	1.46	1.79
V	2.32	1.67	1.39	1.17	1.47	1.00	0.72	0.61
Mo	0.88	0.97	1.03	0.87	0.85	0.76	0.82	0.86
Co	0.58	0.74	0.91	0.81	0.81	0.71	0.64	0.54
Cd	0.82	0.90	0.83	0.77	0.80	0.80	0.36	0.40

Units:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  - S, Al, Na, Ca, Fe, K, Mg

$\text{ng}/\text{m}^3$  - Zn, Pb, Ti, B, Sr, Cr, Mn, Ni, Cu, V, Mo, Co, Cd



(Continued)

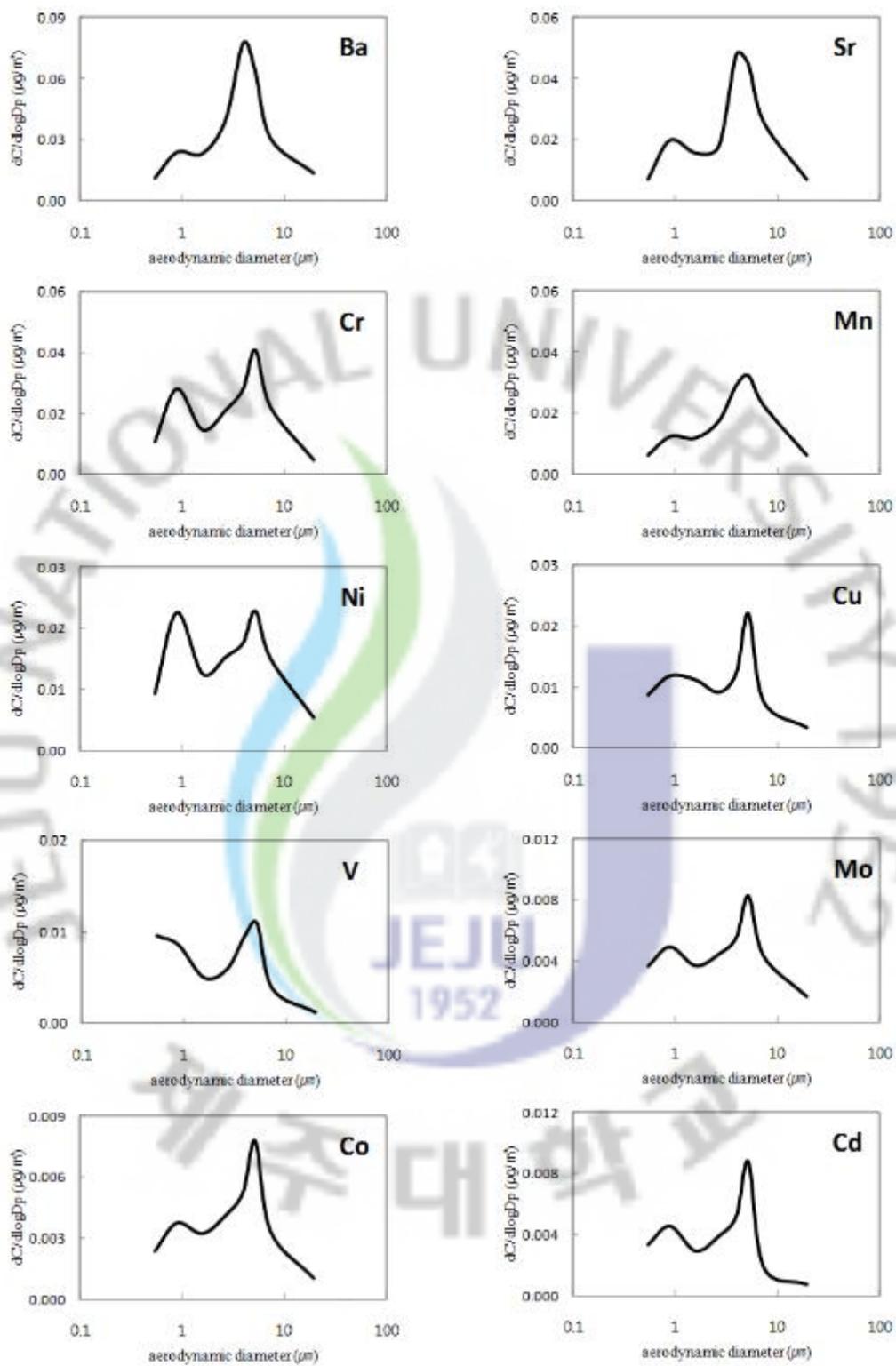


Figure 5. Size distribution of elemental concentrations of atmospheric aerosols.

## 2. 에어로졸 성분의 입경분포 특성

### 1) 수용성 이온 성분의 입경분포 특성

대기 미세 입자가 인체 호흡기로 흡수되는 정도는 입자크기에 따라 달라지기 때문에 입경 분포에 대한 연구는 인체의 건강 위해도를 평가하는데 중요한 척도가 되며, 보건학적인 측면에서 뿐만 아니라 대기먼지의 발생원 해석이나 관리대책 수립에도 중요하다. 일반적으로 대기 미세먼지에 의한 건강장해는 호흡기계 부위별 침착률과 입자의 독성에 의해 결정되고 호흡기계 침착률은 입자의 크기와 밀접한 관련이 있다. 대체적으로 2.5  $\mu\text{m}$  이하의 미세 입자의 경우 호흡기 깊숙이 침입하여 폐에 염증을 일으키고, 2차적으로 혈액에 영향을 주어 호흡기 및 심장질환을 초래하거나 조기사망 등 여러 가지 건강장해를 초래하는 것으로 알려져 있다. 그리고 입자 크기가 미세할수록 기관지나 세기관지의 섬모에 의해 쉽게 제거되지 않고 폐포 깊숙이 유입되어 높은 침착률을 나타낸다(Nag et al., 2005; Heyder, 2004; Svartengren et al., 1989; Hinds, 1982).

에어로졸의 조대 입자에는 주로 해염, 꽃가루, 화산재, 토양먼지 등과 같은 자연발생 기원의 물질들이 포함되는 것으로 나타나고 있다. 그러나 0.1~2.0  $\mu\text{m}$ 의 미세 입자에는 상대적으로 인위적으로 생성, 배출된 가스상 물질이 대기 중에서 물리·화학적 반응을 거쳐 생성된 2차 입자가 많이 포함되는 것으로 나타나고 있다. 특히 이러한 2차 오염물질들은 빛의 소산(흡수, 산란)에 의해 시정장애, 지구 복사 수지에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 그리고 인체에 대한 폐포 침착률이 높고, 황산염, 질산염, 염화물 등의 산성물질과 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).

이처럼 대기 에어로졸은 입자크기에 따라 물리화학적 특성과 인체 위해성이 다르기 때문에 이를 입경별로 그 화학조성을 비교해 볼 필요가 있다. 본 연구에

서는 에어로졸을 크게 극미세 입자(Ultrafine Particles), 미세 입자(Fine Particles), 조대 입자(Coarse Particles)로 분류하였고, 이렇게 분류한 입경별 이온조성과 분포 특성을 조사하였다. 그리고 이들의 분포비(U/F, U/C, F/C)를 구하여, 그 결과를 Table 10과 Figure 6에 나타내었다. 이 때 각 입경별 크기는 임의로 극미세 입자(0.4~1.1  $\mu\text{m}$ ), 미세 입자(1.1~3.3  $\mu\text{m}$ ), 조대 입자(3.3  $\mu\text{m}$  이상)로 구분하였다.

Table 10의 결과와 같이 입경별로 3영역으로 구분한 이온 성분들의 농도를 보면, 대체적으로  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  성분은 극미세, 미세, 조대 입자의 순으로 높은 농도를 나타내었다. 그러나  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  성분은 이와 반대로 조대, 미세, 극미세 입자 순으로 높은 농도를 보여 전혀 다른 분포 경향을 나타내었다. 또 토양기원의  $\text{nss-Ca}^{2+}$  역시 해염 성분들과 유사하게 조대, 미세, 극미세 입자의 순으로 높은 경향을 보였다. 그리고 해염, 토양 성분들과는 발생기원이 전혀 다른  $\text{NO}_3^-$  역시  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$  성분들과 동일하게 조대, 미세, 극미세 입자 순으로 높은 농도를 보였다. 이처럼  $\text{NO}_3^-$ 이 인위적 기원의  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  성분들과 다른 입경분포를 보이는 것은  $\text{NO}_3^-$ 이 산성염이고 토양 중의  $\text{CaCO}_3$ 가 염기성임을 감안하면, 이들 두 성분이 중화반응에 의해  $\text{Ca(NO}_3)_2$ 과 같은 염 형태로 전환된 것으로 추정된다. 그리고  $\text{NO}_3^-$ 은 토양입자들과 함께 장거리 이동에 의한 제주지역 대기로 유입되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다.

또한 극미세, 미세, 조대 입자에서 수용성 이온 성분의 분포비를 U/F, U/C, F/C로 구분하여 정량적으로 비교해 보았다. 이 비를 비교해 보면 해염, 토양 기원의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 은 U/C와 F/C의 분포비가 0.6 이하로 조대 입자 영역에 더 많이 분포하였다. 반면에  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 U/F 분포비는 각각 2.9, 2.1, 1.9로 극미세 입자에 훨씬 더 많이 분포하는 것으로 조사되었다. 그리고 F/C 분포비는 모두 1.3으로 대체로 조대 입자보다 미세 입자에서 더 큰 분포 경향을 나타내었다. 또한 U/C 분포비가 각각 3.9, 2.7, 2.4로 이 역시 극미세 입자에 월등히 높은 분포비를 내었고, 극미세 > 미세 > 조대 입자의 순으로 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 그리고  $\text{K}^+$ 이 극미세 입자 영역에서 높은 분포를 보이는 것으로 보아 이 성분은 토양입자에서 유입되기보다는 인위적 기원이나 생체소각(biomass burning) 등에 의해 발생된 것으로 판단된다.

이들 이온 성분들의 극미세, 미세, 조대 입자에서의 조성은 Figure 7의 결과

와 같이 인위적 성분( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ )은 극미세, 미세, 조대 입자에서 각각 86.1, 69.3, 46.6%로 극미세 영역에서 증가하고, 해염 성분( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ )과 토양 기원 성분( $\text{nss-Ca}^{2+}$ )은 세 영역에서 각각 12.4, 25.3, 45.7과 1.5, 5.3, 7.7%로 조대영역으로 갈수록 증가하는 경향을 보였다.

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

	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )							
	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{nss-Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{nss-SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
Ultrafine (U)	1.17	0.43	0.59	0.12	0.06	4.38	0.63	0.48
Fine (F)	0.40	0.69	0.27	0.33	0.12	2.32	1.28	0.75
Coarse (C)	0.30	2.00	0.21	0.86	0.29	1.83	2.83	2.79
U/F	2.92	0.63	2.14	0.37	0.54	1.89	0.49	0.64
U/C	3.85	0.22	2.74	0.14	0.22	2.40	0.22	0.17
F/C	1.32	0.35	1.28	0.38	0.41	1.27	0.45	0.27

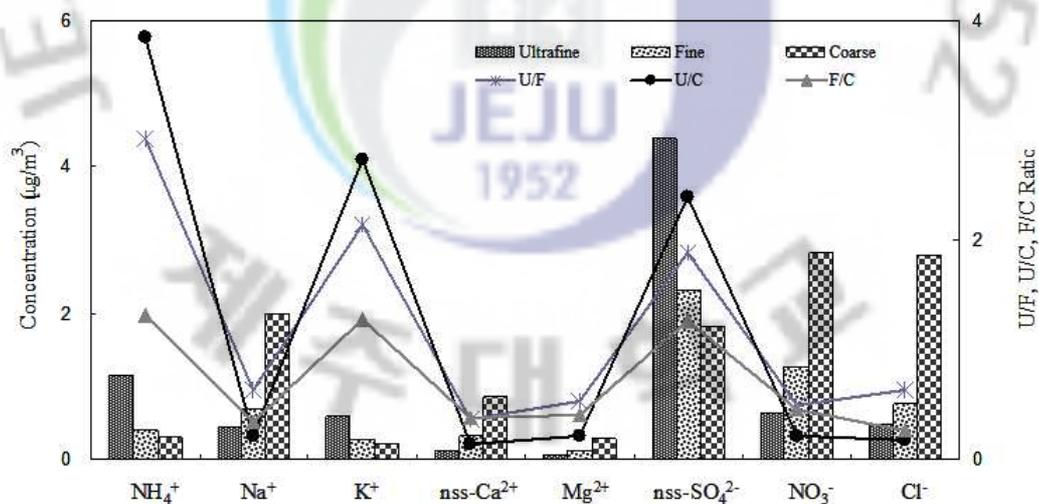


Figure 6. Comparison of ionic concentrations and their ratios in ultrafine, fine and coarse particles.

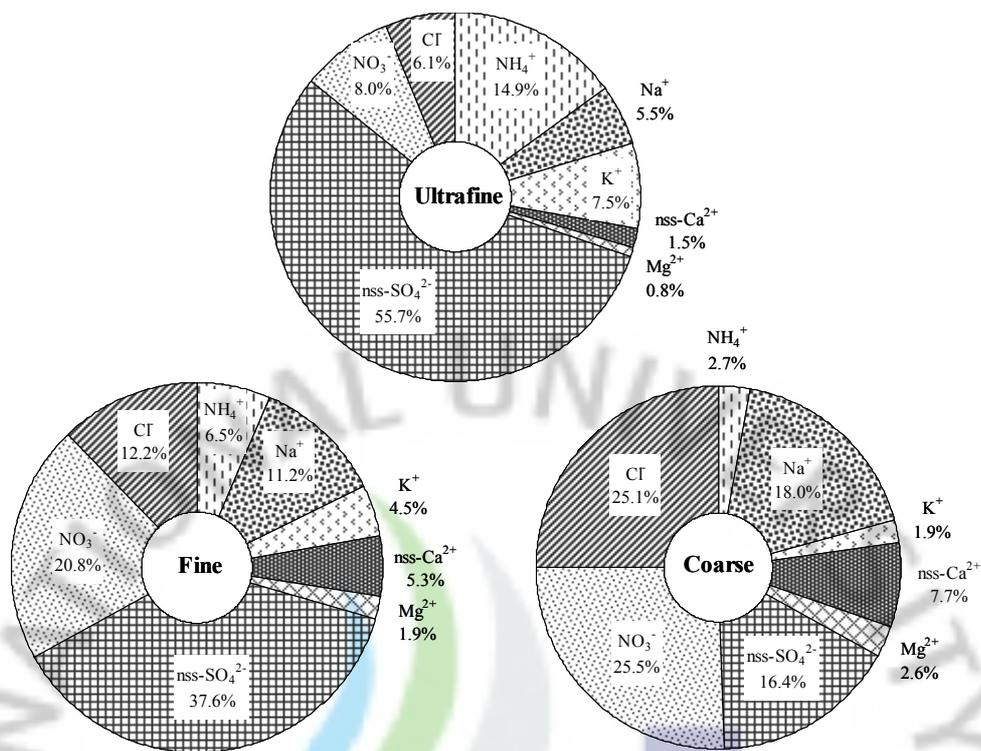


Figure 7. Composition ratios of ionic components in ultrafine, fine and coarse particles.

## 2) 원소 성분의 입경분포 특성

원소 성분들에 대해서도 이온 성분들과 마찬가지로 에어로졸 입자를 크게 극미세 입자, 미세 입자, 조대 입자로 분류하여 입경별 각 성분의 농도와 원소 성분 조성을 조사하였다. 그리고 이들의 분포비를 구하여, 그 결과를 Table 11과 Figure 8에 나타내었다.

Table 11과 Figure 8의 결과와 같이 입경별로 3영역으로 구분한 원소 성분들의 농도를 보면, 대체적으로 S, V은 극미세, 조대, 미세 입자의 순으로 높은 농도를 나타내었다. 그러나 Al, Na, Ca, Fe 등 대부분의 성분은 조대, 미세, 극미세 입자 순으로 높은 농도를 보였다. 여기서 S, V가 극미세, 미세, 조대 입자의 순이 아닌 극미세, 조대, 미세 입자의 순서로 나타난 이유는 S, V가 1.1~3.3  $\mu\text{m}$ 의 범위보다 1.1  $\mu\text{m}$  이하의 범위에서 더 높은 분포를 보이기 때문이다.

원소 성분들도 수용성 이온 성분과 마찬가지로 극미세 입자(0.4~1.1  $\mu\text{m}$ ), 미세 입자(1.1~3.3  $\mu\text{m}$ ), 조대 입자(3.3  $\mu\text{m}$  이상)에서의 입경별 농도 분포비(U/C, F/C, U/F)를 구하였고, 이를 비교해 보았다. 원소 성분의 농도 분포비는 모든 성분의 F/C 값이 1 이하로 나타났다. 이는 3.3  $\mu\text{m}$  이상의 조대 입자에 비해 1.1~3.3  $\mu\text{m}$  구간의 미세 입자 영역에 원소 성분들의 농도비율이 상대적으로 낮음을 의미한다. 그러나 미세와 극미세 입자에서의 분포비를 각 원소별로 비교해 보면, S, Pb, Ni, V, Cd는 U/F 분포비가 각각 1.6, 1.2, 1.0, 1.6, 1.1로 1 이상을 나타내어 이들 성분들은 미세 입자보다는 극미세 입자에 더 많은 분포를 하고 있음을 알 수 있다. 그러나 이들 성분들의 F/C 분포비는 1 이하로 나타나는 것으로 보아 이 성분들은 미세 입자에서 가장 낮은 분포를 보이며, S, Pb, V는 U/C가 1 이상의 값을 보여 이들 세 성분은 극미세 > 조대 > 미세 입자의 순으로 높게 분포하는 것으로 보인다. 반면, Ni과 Cd의 U/C는 1 이하의 값을 나타내어 이 두 성분은 조대 > 극미세 > 미세 입자 순의 농도 분포를 보였다. 그러나 그 외의 성분들은 모두 U/F, U/C, F/C 분포비가 1 이하의 수치를 나타내었고, 대체적으로 조대 > 미세 > 극미세 입자 순으로 큰 분포비를 보였다. 그리고 이러한 농도 분포비를 보인 성분들은 대부분 토양과 해염 성분으로 모두 자연발생 기원의 성분임을 확인할 수 있었다.

또한 극미세, 미세, 조대 입자에서 원소 성분들의 조성을 보면, Figure 9와 같

이 인위적 성분(S, Pb, Zn)은 극미세, 미세, 조대 입자에서 각각 72.0, 47.2, 28.4%로 극미세 영역에서 함량이 높고, 해양 기원의 성분(Na, Mg)과 토양 기원의 성분(Al, Ca, Fe)은 각각 8.3, 18.4, 21.1과 11.6, 24.9, 38.6%로 조대영역에서 함량이 더 높은 경향을 나타내었다. 이러한 결과를 종합적으로 보면, 대체적으로 인위적 기원 성분들은 극미세 입자 영역에서 자연발생 성분들은 조대 입자 영역에서 그 함량이 높고, 발생기원에 따라 입경별 분포 범위가 다를 수 있었다.

Table 11. Concentrations and their ratios of elemental components in ultrafine, fine and coarse particles.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , $\text{ng}/\text{m}^3$ )			Ratio		
	Ultrafine	Fine	Coarse	U/F	U/C	F/C
S	1.66	1.04	1.19	1.59	1.40	0.88
Al	0.12	0.26	0.69	0.47	0.18	0.38
Na	0.13	0.30	0.58	0.42	0.22	0.52
Ca	0.07	0.16	0.56	0.46	0.13	0.28
Fe	0.08	0.16	0.48	0.49	0.17	0.34
K	0.14	0.14	0.39	0.94	0.35	0.37
Mg	0.07	0.13	0.36	0.54	0.20	0.36
Zn	31.5	41.0	57.9	0.77	0.54	0.71
Pb	24.1	19.4	22.8	1.24	1.06	0.85
Ti	11.0	21.9	33.3	0.50	0.33	0.66
Ba	7.3	14.3	30.5	0.51	0.24	0.47
Sr	5.6	7.9	20.0	0.71	0.28	0.39
Cr	8.1	8.2	14.6	0.99	0.55	0.56
Mn	3.9	6.7	14.9	0.58	0.26	0.45
Ni	6.7	6.5	10.4	1.03	0.64	0.62
Cu	4.4	4.9	7.1	0.90	0.62	0.69
V	4.0	2.6	3.8	1.56	1.05	0.67
Mo	1.9	1.9	3.3	0.97	0.56	0.58
Co	1.3	1.7	2.7	0.77	0.49	0.64
Cd	1.7	1.6	2.4	1.07	0.72	0.67

Units:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  - S, Al, Na, Ca, Fe, K, Mg

$\text{ng}/\text{m}^3$  - Zn, Pb, Ti, B, Sr, Cr, Mn, Ni, Cu, V, Mo, Co, Cd

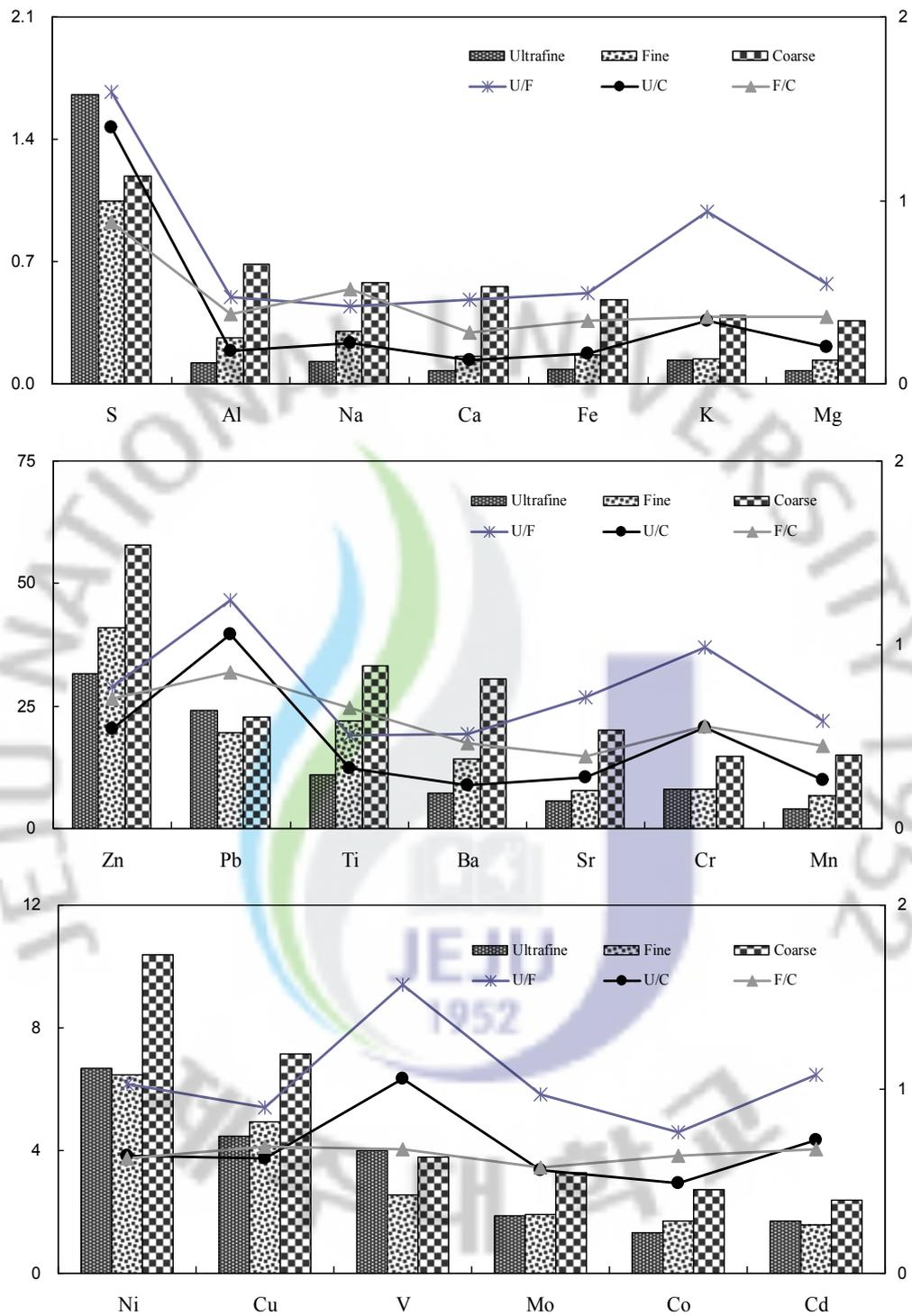


Figure 8. Comparison of elemental concentrations and their ratios in ultrafine, fine and coarse particles.

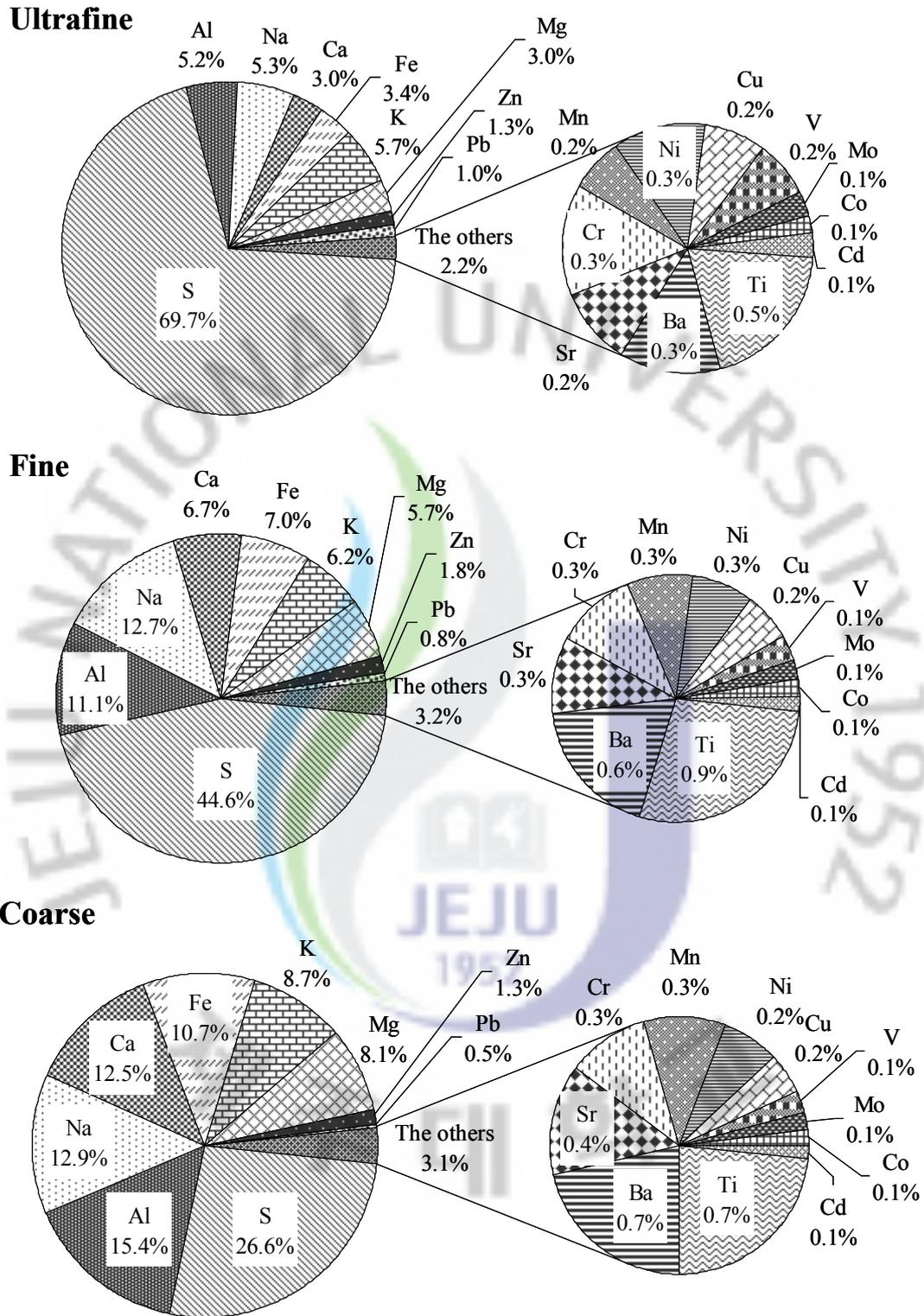


Figure 9. Composition ratios of elemental components in ultrafine, fine and coarse particles.

### 3. 대기 에어로졸의 계절별 특성

#### 1) 수용성 이온 성분의 계절별 특성

대기 중 미세 입자에 대한 농도와 구성성분에 관한 연구는 환경에 미치는 인위적인 오염물질의 영향을 이해하는데 가장 중요한 요소이기 때문에 장기간에 걸쳐서 오염물질의 계절변동 상태를 파악할 필요가 있다. 또한 미세 입자는 계절에 따라 농도와 화학조성 변화가 큰 것으로 알려져 있기 때문에(Willison et al., 1985), 미세 입자의 계절별 농도의 측정은 대기질 관리에도 필수적이다. 일반적으로 황산염 및 질산염입자 등 2차입자의 농도는 계절적인 변동의 폭이 크며, 봄철의 황사현상이나 여름철의 광화학반응, 겨울철의 고농도 현상 등 지역적인 기상 등 대기 중의 전환과정에 의한 영향을 많이 받게 된다(최금찬 등, 1994).

본 연구에서는 2008~2009년의 기간 동안 봄에 총 9회, 여름에 6회, 가을에 총 5회에 걸쳐 Cascade Impactor로 입경별 에어로졸 시료를 채취하였다. 그리고 측정된 계절별 이온 성분의 농도를 Table 12와 Figure 10에 나타내었다. 결과를 보면,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 은 봄에 높은 농도를 보였다. 보통  $\text{NH}_4^+$ 은 비료 사용, 동물의 배설물이나 식물의 부패 등에 의해 발생한  $\text{NH}_3$ 의 영향을 받기 때문에 일반적으로 봄철과 여름철에 상승하는 것으로 알려져 있으며(강창희 등, 2003),  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 은 여름철 광화학 반응에 의해  $\text{SO}_2$ 가  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 로 변환되어  $\text{SO}_4^{2-}$ 입자의 생성이 빠르게 진행된다고 보고된 바 있다(황인조 등, 1998). 그러나 실험결과  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 은 여름보다는 봄철에 더 높은 농도를 나타내었다. 이는 1차 측정시기인 2008년 봄철(3월 2일)에 황사현상이 나타났었고, 이에 의한 원인으로 보인다. 또 해염 성분인  $\text{Na}^+$ 은 가을,  $\text{Cl}^-$ 은 여름에 높게 나타났고,  $\text{Mg}^{2+}$ 은 계절에 따라 큰 변화가 없지만 봄 > 가을 > 여름 순으로 미소한 농도차이를 보였다(Table. 13, Figure 13). 이처럼 각 해염 성분들은 특별한 계절적 특성을 보이지 않았고, 이러한 원인은 계절별 농도 차가 별로 크지 않기 때문에 미미한 차이에 의해 발생하는 오차로 보이며, 계절별 측정 횟수를 좀 더 증가시키면 그 추세를 뚜렷하게 확인할 수 있을 것으로 판단된다.

또한 수용성 이온 성분의 입경별 분포를 계절별로 분류하여 Figure 11에 비교하였다. 그림에서 보듯이 인위적 기원 성분인  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 은 계절에

관계없이 극미세 입자에서 높은 분포를 보였으며, 특히 봄철에는 조대 입자에서도 다소 높은 농도를 나타내는 이산형 분포를 나타내었다. 이 중  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 은 일반적으로 고온의 여름철에 승화성이 높은  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  등의 물질이 휘발 되어 생성된 가스상  $\text{NH}_3$ 와 결합하여 미세 입자에서의 농도를 증가시키는 반면 봄철에는  $\text{CaSO}_4$ 의 형태로 조대 입자인 토양 성분과 결합하는 것으로 알려져 있다(Sirois and Fricke, 1992). 인위적 성분으로 알려진  $\text{NO}_3^-$ 은 보통 기온이 높은 여름철에는 조대 입자에 주로 포함되며, 기온이 낮은 겨울철에는 미세 입자 영역에서 농도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구 결과에서는 여름철에는 조대 입자에서 이산형 분포를 나타내었고, 봄과 가을에는 극미세 입자에서 약간 농도가 증가하는 이산형 분포를 보였다. 해염 성분인  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$ 은 모든 계절에서  $3.3 \mu\text{m}$  이상의 조대 입자에서 높은 농도를 보이는 이산형에 가까운 분포를 보였으며,  $\text{Cl}^-$ 의 경우 보통 겨울철에는 미세 입자에서, 여름철에는 상대적으로 조대 입자에서 농도가 높은 것으로 조사되고 있다.(최금찬 등, 1994) 본 연구에서는 여름에 가장 높은 농도를 보였으며, 미세 입자와 조대 입자에서의 분포에 있어서 계절에 따른 변동이 크게 나타나지 않았고, 봄, 여름, 가을 모두 조대 입자에서 가장 높은 농도를 보였다. 토양 성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은 봄과 가을에 조대 입자 영역에서 높은 농도를 보이는 이산형 분포를 나타내었지만, 절대농도가 낮은 여름철에는 다른 계절에 비해 조대영역에서의 분포가 다소 미미한 경향을 보였다.

Table 12. Seasonal comparison of mean ionic concentrations.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Mean $\pm$ S.D.)		
	Spring	Summer	Fall
$\text{NH}_4^+$	2.36 $\pm$ 0.96	1.52 $\pm$ 0.58	1.40 $\pm$ 0.76
$\text{Na}^+$	2.47 $\pm$ 1.77	3.52 $\pm$ 2.22	3.85 $\pm$ 3.09
$\text{K}^+$	1.71 $\pm$ 0.98	0.44 $\pm$ 0.30	0.70 $\pm$ 0.28
nss- $\text{Ca}^{2+}$	2.09 $\pm$ 3.54	0.39 $\pm$ 0.31	1.00 $\pm$ 0.77
$\text{Mg}^{2+}$	0.57 $\pm$ 0.72	0.34 $\pm$ 0.18	0.45 $\pm$ 0.26
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	10.89 $\pm$ 4.51	7.34 $\pm$ 4.76	5.68 $\pm$ 2.50
$\text{NO}_3^-$	6.46 $\pm$ 4.55	1.98 $\pm$ 0.71	4.94 $\pm$ 1.58
$\text{Cl}^-$	2.95 $\pm$ 2.01	6.05 $\pm$ 4.96	3.50 $\pm$ 2.03

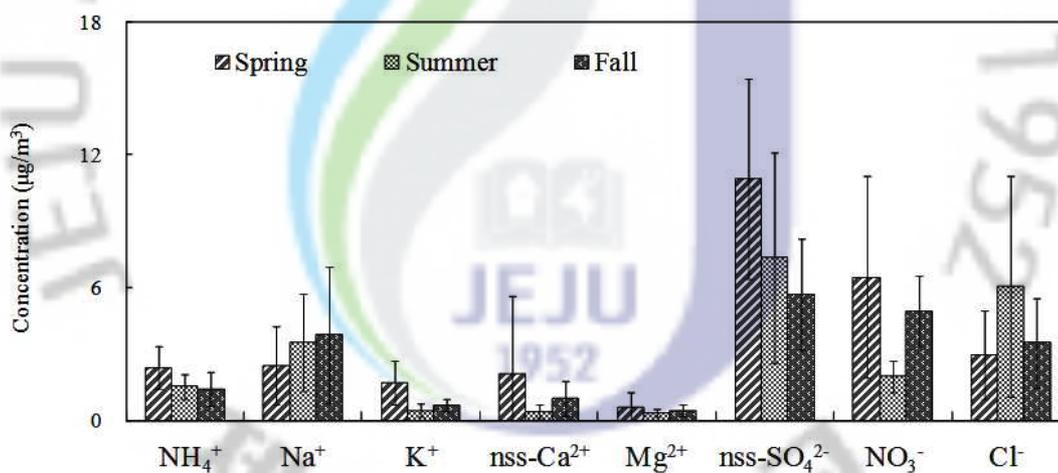


Figure 10. Seasonal comparison of ionic concentrations in size-segregated atmospheric aerosols.

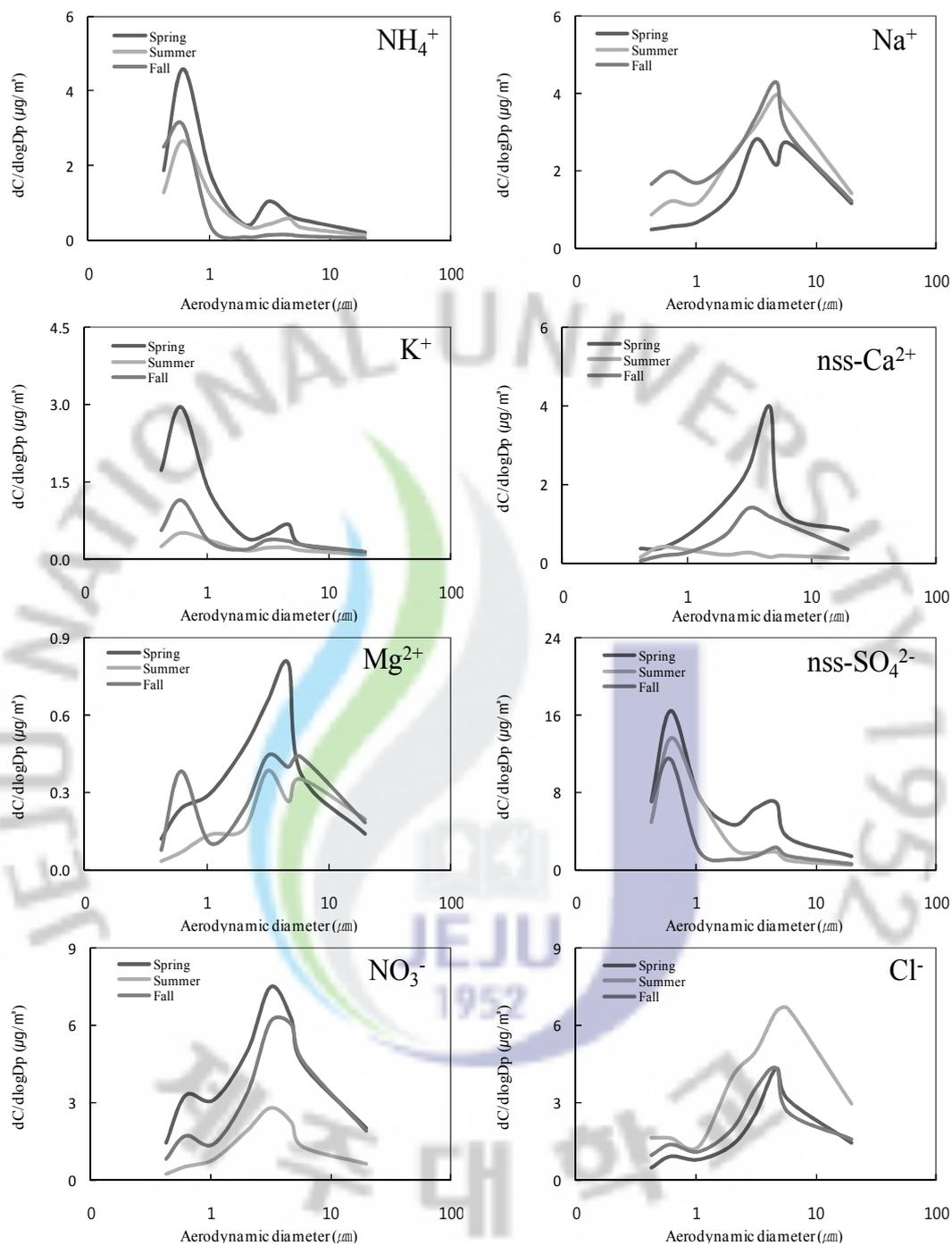


Figure 11. Seasonal size distribution of ionic concentrations of atmospheric aerosols.

## 2) 원소 성분의 계절별 특성

2년의 연구기간에 Cascade Impactor를 사용하여 봄철 9회, 여름철 6회, 가을철 5회에 걸쳐 입경별로 채취한 에어로졸 시료에 대해 원소 성분을 분석하였다. 그리고 입경별 대기 에어로졸의 원소 성분 농도를 계절별 분류하여 Table 13과 Figure 12에 나타내었다. 계절별 원소 성분들의 농도를 보면, Ni, Cu, Mo를 제외한 모든 성분들이 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었다. 토양기원 성분들의 주류를 이루는 원소 성분들이 봄철에 농도가 높게 나타나는 이유는 2008년 봄철에 발생한 강한 황사 때문으로 보이며, 특히 Al, Ca, Fe, Mg, Mn 등의 성분들이 현저하게 높은 농도를 나타내는 것은 이러한 영향으로 추정된다. 반면에 봄철에 비해 상대적으로 여름철에 가장 낮은 농도를 보였고 봄과 여름철의 농도비는 대략 2.6~4.5 범위의 비율을 나타내었다. 그러나 원소 성분 중에서 가장 높은 농도를 나타낸 S의 경우, 다른 원소들과 달리 가을보다 여름철에 더 높은 농도를 나타내었고, 이는 다른 원소들과는 다소 다른 경향으로 이에 대한 원인은 좀 더 다각적인 검토가 필요한 것으로 판단된다.

이들 성분들의 입경별 농도 분포를 계절별로 비교하였고, 이 결과를 Figure 13에 도시하였다. 그림의 결과와 같이 원소 성분 중 가장 고농도인 S는 봄에 극미세 입자와 조대 입자에서 높은 농도를 보이는 이산형 분포를 나타내었으며, 여름에는 극미세 입자에서 높은 농도를 나타내는 이산형 분포를 보였다. 그러나 가을철에는 조대 입자에 더 높은 농도분포를 나타내었다. 일반적으로 S의 경우 주로 황산염 상태로 존재하고 미세 입자에 분포하는 경향을 보인다. 그러나 본 연구에서 봄철에 조대 입자에서 비교적 높은 농도를 나타낸 이유는 황사 시 주로 조대 입자에 분포하는 토양 성분과 흡착되어 유입되었기 때문으로 사료되고, 가을철에 조대 입자에서의 높은 농도분포는 보편적인 경향과는 다소 다른 결과이다. 이에 대한 이유는 역궤적 분석 등을 통한 외부에서의 유입 등 다른 방법으로 원인을 검토할 필요가 있어 보인다. 대체적으로 Al, Ca, Fe를 비롯한 토양 성분들은 봄철에 조대 입자에서 현저하게 높은 농도를 나타내었다. 그리고 주로 해염에서 기원되는 것으로 알려진 Na 역시 유사하게 봄철에 조대 > 미세 > 극미세 입자 순으로 높은 농도를 나타내었다. 유사하게 Mg 역시 조대 입자에서 농도가 높았고, 봄철에는 부분적으로 극미세 입자에서도 약간의 농도가 상승하였다. 그

러나 이는 Mg이 토양에서도 유래되기 때문에 이에 영향을 받은 것으로 추정된다. K은 봄, 여름, 가을 모두 조대 입자 영역에서 높은 농도를 나타냈으며, 봄과 가을에는 극미세 입자에서도 약간 농도가 상승하는 이산형 분포를 나타내었다. 또한 Zn는 봄철에 미세 입자보다 조대 입자에서 높은 농도를 보였으며, 인위적 기원의 Pb은 봄과 가을철에 극미세 입자와 조대 입자에서 매우 이상적인 이산형 분포를 나타냈으며, 주로 극미세 입자에서 높은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. 그러나 여름철에는 봄, 가을과 다르게 조대 입자에서 높은 농도를 나타내며 극미세와 미세 입자에서도 미세한 농도증가를 보이는 삼산형 분포를 나타내었다. Ti는 봄철에 조대 입자에서 높은 농도를 나타내었고, 2.1~3.3  $\mu\text{m}$ 의 미세 입자에서 농도증가가 있었지만 그 이하의 입자크기에서는 감소추세를 보였다. 가을 역시 조대 입자에서 높은 농도를 나타내었고, 여름철에는 구분이 뚜렷하지 않으나 조대 > 미세 > 극미세의 순으로 높은 농도를 나타내었다. Ba, Mn, Co, Cd은 봄과 여름에는 3.3~4.7  $\mu\text{m}$ , 가을철에는 4.7~5.8  $\mu\text{m}$ 의 조대 입자에서 높은 분포를 나타내었으며 봄철과 가을철에는 일산형 분포를, 여름철에는 이산형 분포를 보였고, Cr은 봄철에 극미세와 조대 입자에서 높은 농도를 나타내는 이산형 분포를 보였고, 여름철에는 조대 입자에서만 높은 농도를 나타내었다. 그리고 가을철에는 상대적으로 낮은 농도를 나타내었으며, 4.7~5.8  $\mu\text{m}$ 의 조대 입자에서 가장 높은 농도를 보였다. Ni은 봄철에 극미세 > 미세 > 조대 입자의 순으로 삼산형의 농도분포를 보였고, 여름과 가을에는 조대 입자에서 가장 높게 나타났다. Mo 또한 봄철에 삼산형 분포를 나타내었으며, Cu는 봄철에는 입경별 차이가 크지 않았지만 극미세 입자가 상대적으로 농도가 높았고, 여름과 가을에는 조대 입자에서 높은 분포를 보였다. V는 봄, 여름, 가을모두 비슷한 분포경향을 보였는데, 조대영역에서 높은 농도를 보이고, 0.4~0.7  $\mu\text{m}$ 의 범위에서 농도가 증가하는 추세를 나타내었다. 원소 성분들은 일부 다량 성분을 제외하고는 뚜렷한 입경 분포 특성을 나타내지 않았고, 이는 워낙 미량으로 존재하기 때문에 분석오차에 따라 농도 변화가 크게 나타났기 때문인 것으로 사료된다.

Table 13. Seasonal comparison of mean elemental concentrations.

Species	Spring		Summer		Fall	
	Mean (ng/m <sup>3</sup> )	S.D.	Mean (ng/m <sup>3</sup> )	S.D.	Mean (ng/m <sup>3</sup> )	S.D.
S	4866.4	3150.4	3321.7	2333.2	2805.6	1737.7
Al	1718.9	2394.2	378.9	151.6	736.3	212.7
Na	1463.7	2422.2	394.9	56.5	894.3	723.3
Ca	1291.5	1771.7	314.9	197.4	452.5	140.1
Fe	1095.6	1910.0	272.3	132.2	597.2	222.1
K	1100.7	1417.5	233.1	165.5	416.7	193.6
Mg	869.7	1175.8	328.7	139.1	313.9	123.0
Zn	197.9	215.1	51.5	30.4	103.6	41.0
Pb	82.7	76.8	38.0	15.5	70.9	61.3
Ti	95.8	154.9	31.2	14.4	55.3	17.7
Ba	80.3	92.3	32.1	30.6	25.3	10.2
Sr	40.2	37.9	28.8	39.6	26.8	17.3
Cr	42.9	30.8	28.9	32.6	11.4	3.3
Mn	37.2	57.5	9.5	4.2	23.7	13.9
Ni	19.3	19.9	30.8	18.9	22.4	15.2
Cu	15.7	9.9	15.2	5.0	19.7	16.0
V	14.2	7.8	6.8	1.4	7.6	5.0
Mo	7.0	3.9	5.2	2.6	9.3	6.2
Co	6.5	3.3	5.1	2.0	5.0	2.8
Cd	7.3	4.4	5.4	4.7	3.1	1.7

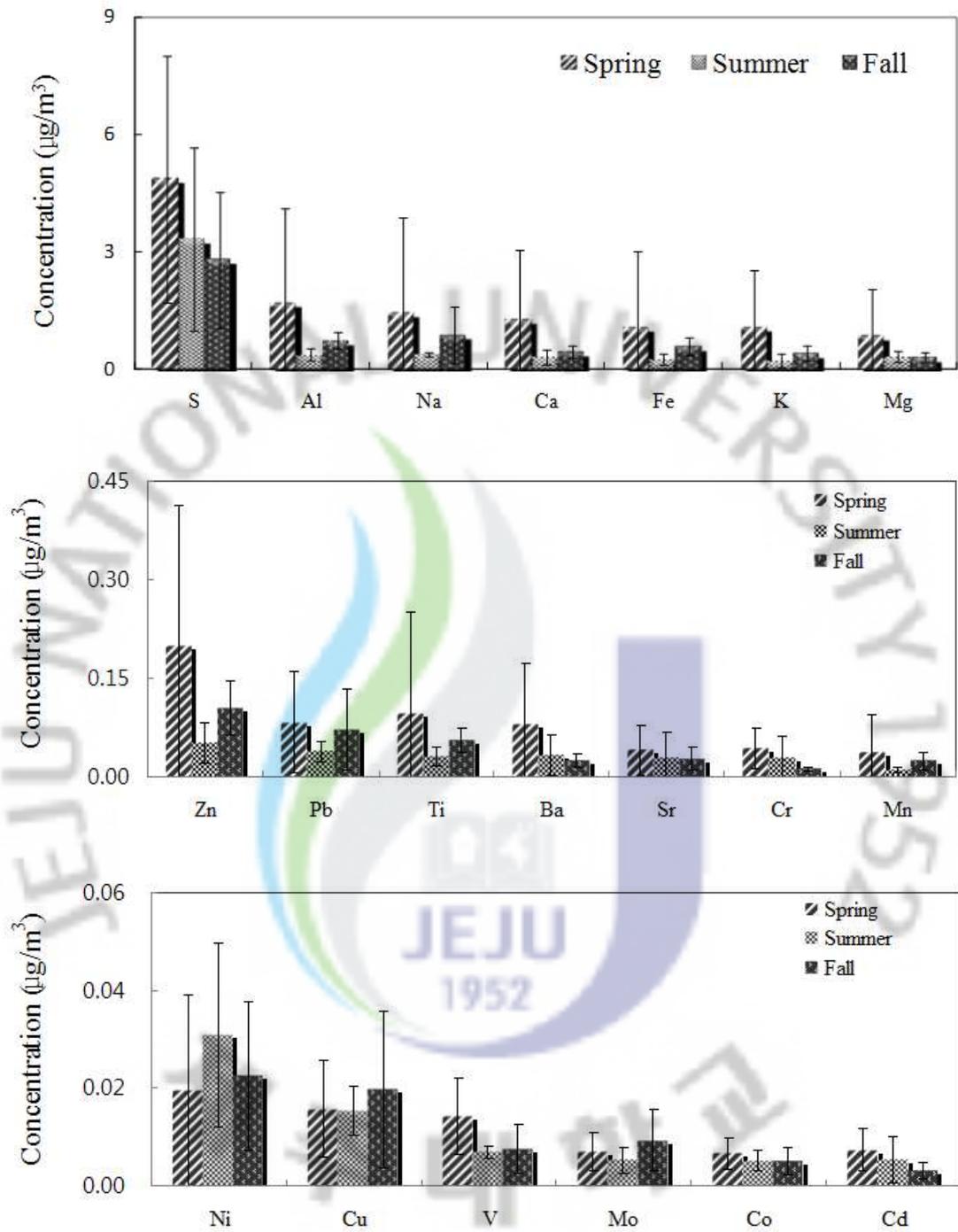
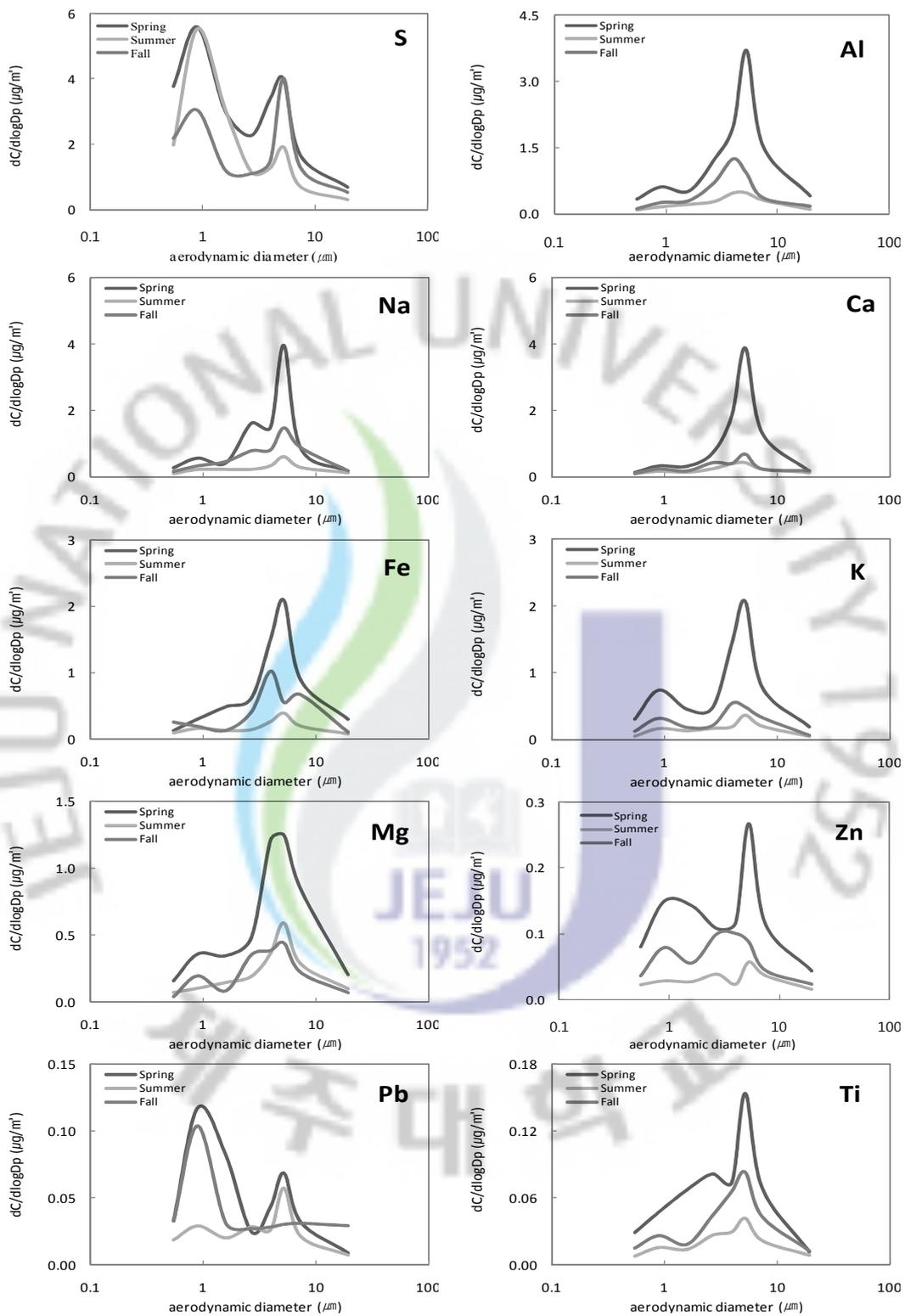


Figure 12. Seasonal comparison of elemental concentrations in size-segregated atmospheric aerosols.



(Continued)

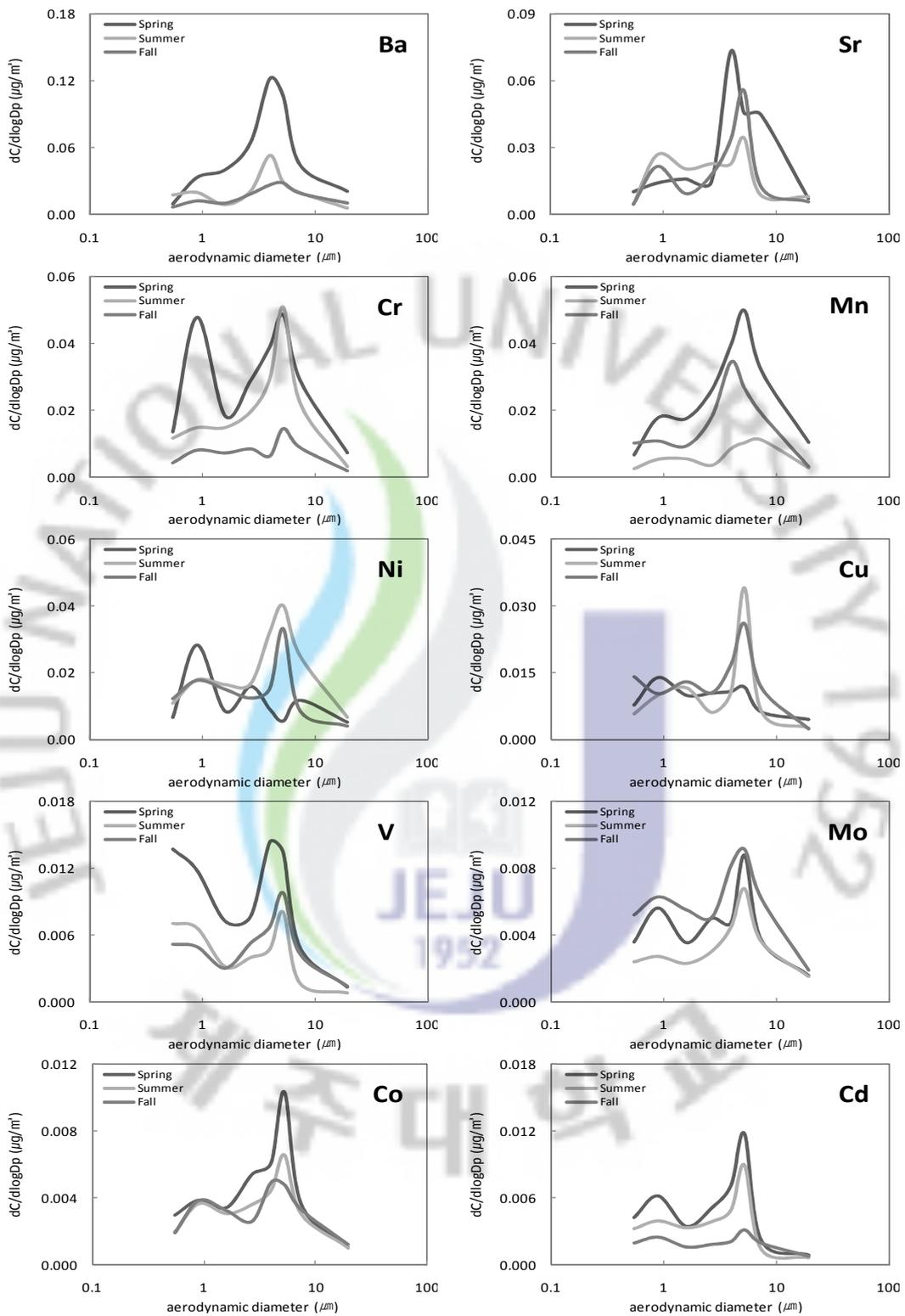


Figure 13. Seasonal size distribution of elemental concentrations of atmospheric aerosols.

#### 4. 대기 에어로졸의 발생기원

##### 1) 해염 및 토양의 영향

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

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

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

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

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

식 (1)에서  $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ 는 해수 중의  $\text{Na}^+$ 과 각 성분의 농도비를 나타내며,  $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}}$ 는 분석한 대기 에어로졸 중의  $\text{Na}^+$ 과 각 성분의 농도비를 나타낸다. 또한 식 (2)에서  $(C_x/C_{\text{Al}})_{\text{Crust}}$ 는 토양 중 Al과 각 성분의 농도비로 Taylor와 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).

농축계수를 해석하는 방법에 있어, 그 값이 1에 가까울수록 각 기원에 따른 유입이 큼을 의미한다. 그리고 농축계수가 1보다 커질수록 각 기원보다는 다른 요인에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미하며, 1보다 작을 경우에는 세정작용이나 가스상으로의 휘발 등의 손실을 의미한다. 그러나 일반적으로 각 성분들

에 대해 구한 EF 값은 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).

이러한 방법으로 계산한 각 성분들의 농축계수를 Table 14~15에 수록하였다. 우선 해염 농축계수를 보면(Table 14),  $Mg^{2+}$ 과  $Cl^-$ 의 농축인자는 각각 1.3, 0.7로 이들 성분들은 대부분 해양으로부터 유래된 것으로 확인되었다. 그러나 인위적 성분인  $SO_4^{2-}$ ,  $K^+$ 의 농축계수가 11.9, 8.6으로 해염 외의 다른 영향을 받은 것으로 나타났고, 그 중,  $K^+$ 은  $2.1 \mu m$  이상의 영역에서는 2~4의 값을 나타내어 조대영역에서는 해염의 영향을 받는 것으로 보인다. 그리고  $Ca^{2+}$ 은 EF 값이 10.8로 나타나 역시 해양의 영향은 작은 것으로 나타났다.

다음으로 원소 성분들의 토양 농축계수를 살펴보면(Table 15), Ca, Fe의 EF는 모든 범위에서 1~3의 값을 나타내어 대부분 토양에서 유래된 것으로 나타났고, Mg, Na의 EF 값은 4 이하로 이들 두 성분은 해양의 영향을 많이 받은 것으로 보인다. 반면에 Zn, Pb, Ni은 EF 값이 100 이상, Pb의 경우  $0.7 \sim 1.1 \mu m$ 에서 1000 이상의 높은 값을 나타내어 이들 성분들은 토양 이외의 다른 요인들에 대기 에어로졸에 유입되고 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 미량 성분인 Ti, Mn, Cu, Cd은 EF 값이 대략 4~7 범위를 보여 부분적으로는 토양의 영향을 받지만 이 외에 다른 요인에 의해서도 유입되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다. 또한 V와 Co는 평균 EF가 10~60 범위로 토양 이외에 다른 영향에 의해, Ti, Mn, Cu, Cd의 경우  $2.1 \mu m$ 이상의 범위에서 비교적 낮은 수치를 나타내는 것으로 보아 조대 입자에서 토양 영향에 의해 유입되었을 가능성이 큰 것으로 추정된다.

Table 14. Seawater enrichment factors for ionic components in size-segregated atmospheric aerosols.

Species (X)	Seawater ratio	$(C_x/C_{Na^+})_{\text{Aerosol}}/(C_x/C_{Na^+})_{\text{Seawater}}$								
		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	Overall
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.25	29.93	52.70	23.47	7.15	5.82	6.17	3.76	3.86	11.89
Ca <sup>2+</sup>	0.04	11.45	7.20	8.63	12.59	12.98	13.40	17.47	8.57	10.82
K <sup>+</sup>	0.04	27.85	39.81	17.63	3.73	3.10	3.56	2.07	2.54	8.61
Mg <sup>2+</sup>	0.12	0.77	1.67	1.51	1.35	1.42	1.39	1.05	1.11	1.26
Cl <sup>-</sup>	1.80	0.60	0.63	0.53	0.66	0.65	0.86	0.74	0.86	0.71

Table 15. Soil enrichment factors for elemental components in size-segregated atmospheric aerosols.

Species (X)	Crust ratio	$(C_x/C_{Al})_{\text{Aerosol}}/(C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$								
		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	2.70	2.95	2.83	3.41	2.03	3.18	2.23	1.74	2.60
Ca	0.3731	1.33	1.73	1.60	1.64	2.09	2.69	2.23	1.53	1.97
Fe	0.4353	1.69	1.39	1.83	1.20	1.74	1.35	1.66	1.66	1.55
K	0.3483	2.63	3.49	2.29	1.14	1.80	1.64	1.65	1.33	1.79
Mg	0.1654	3.08	3.82	3.65	2.71	3.39	2.53	3.63	3.32	3.21
Zn	0.0009	290.16	280.35	264.11	117.78	70.77	86.77	95.21	136.26	135.27
Pb	0.0002	711.51	1152.68	697.50	163.78	128.60	136.78	164.31	267.03	309.66
Ti	0.0093	10.27	9.21	11.55	7.44	4.70	5.41	6.03	4.70	6.65
Mn	0.0075	4.14	4.30	4.33	2.86	2.89	2.11	3.45	3.31	3.18
Ni	0.0002	230.68	296.31	171.37	94.52	65.62	56.08	86.26	105.23	109.91
Cu	0.0003	14.53	10.40	10.26	3.79	3.07	3.61	2.94	4.53	5.15
V	0.0007	68.12	32.11	19.42	10.55	10.21	7.66	6.20	6.61	13.79
Co	0.0001	118.48	99.08	88.86	51.30	39.47	38.26	38.65	41.46	53.57
Cd	0.0012	13.95	10.03	6.73	4.05	3.25	3.59	1.81	2.54	4.41

## 2) 에어로졸 성분들 간의 상관성

대기 에어로졸 구성성분들 간의 상관성을 알아보기 위하여 통계프로그램인 SPSS(PC+ 12.0)으로 성분들 간의 상관계수(r)를 구하였고, 이를 Table 16에 수록하였다. 에어로졸의 각 성분들 간의 상관성을 보면, 인위적 기원의  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  과  $\text{NH}_4^+$  간의 상관계수(r)가 0.83으로 높은 상관성을 보였다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이  $\text{NH}_4^+$  과  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  은 대기 에어로졸에서 대부분  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  등과 같은 염 상태로 존재하고 있음을 의미한다. 또  $\text{K}^+$  는 여러 발생기원을 갖으나 앞서 살펴본 분포경향에 있어서 미세 입자에 치중되어 있었을 뿐만 아니라  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  과의 상관계수 또한 0.72, 0.78로 나타나 인위적인 요인에서 발생되었음을 확인하였다.  $\text{NO}_3^-$  은 주로 인위적 기원에 의해 발생하는 대표적 성분이다. 그러나 이 성분은 오히려 토양에서 유래된  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Fe, Ba 등과의 상관계수가 각각 0.61, 0.61, 0.70, 0.61로 높게 나타났고, 이에 비해  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  과의 상관계수는 -0.02, 0.11로 매우 낮게 나타났다. 이처럼 다른 인위적 성분들보다 토양기원의 성분과 상관성이 높게 나타나는 것은 대기 중에서 기체상  $\text{HNO}_3$  과 토양의 염기성 성분들과의 중화반응에 의해 질산염을 생성했기 때문인 것으로 보인다. 그리고 이러한 상관성이 입경별로는 조대 입자에서 더 큰 상관성을 나타내고 있어서 이를 반증해 주고 있다. 따라서 이들 성분들은 반응시간 등을 고려하면 장거리 이동된 물질일 가능성이 커 보인다. 해염 성분인  $\text{Na}^+$  과  $\text{Cl}^-$  은 상관계수가 0.83로 비교적 높은 값을 나타내었고,  $\text{Na}^+$  과  $\text{Cl}^-$  은 주로 NaCl의 형태로 해염으로부터 대기 에어로졸에 유입되고 있는 것으로 보인다. 또 대표적인 토양기원의 지표 원소인 Al은  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Na, Ca, Fe, K, Mg, Ti과의 상관계수가 각각 0.81, 0.79, 0.90, 0.91, 0.75, 0.81, 0.73으로 다른 토양 성분들과 높은 상관성을 나타내었고, 대기 에어로졸에서 이들 금속원소 성분들은 대부분 토양입자들로부터 유래되고 있는 것으로 판단된다.

Table 16. Cross correlation of aerosol components during sampling periods.

Species	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	nss <sup>-</sup> Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	nss <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	S	Al	Na	Ca	Fe	K	Mg	Zn	Pb	Ti	Ba	Sr	Cr	Mn	Ni	Cu	V	Mo	Co	Cd	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.00																												
Na <sup>+</sup>	-0.19	1.00																											
K <sup>+</sup>	<b>0.78</b>	-0.18	1.00																										
nss-Ca <sup>2+</sup>	-0.04	0.29	0.01	1.00																									
Mg <sup>2+</sup>	-0.10	0.28	0.09	0.66	1.00																								
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0.83</b>	-0.13	0.72	0.21	0.11	1.00																							
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.02	0.24	0.15	0.61	0.68	0.11	1.00																						
Cl <sup>-</sup>	-0.17	<b>0.83</b>	-0.15	0.19	0.28	-0.12	0.14	1.00																					
S	0.47	-0.08	0.46	0.31	0.22	<b>0.71</b>	0.21	-0.06	1.00																				
Al	-0.06	0.28	0.04	<b>0.81</b>	0.64	0.15	0.61	0.19	0.31	1.00																			
Na	-0.04	0.23	0.06	<b>0.74</b>	0.65	0.14	0.52	0.17	0.28	0.79	1.00																		
Ca	-0.05	0.26	0.01	<b>0.71</b>	0.55	0.14	0.41	0.18	0.28	<b>0.90</b>	<b>0.74</b>	1.00																	
Fe	-0.02	0.28	0.05	<b>0.84</b>	<b>0.72</b>	0.17	0.70	0.18	0.36	<b>0.91</b>	<b>0.75</b>	<b>0.81</b>	1.00																
K	0.04	0.16	0.24	0.59	0.59	0.27	0.57	0.13	0.36	<b>0.75</b>	0.62	0.67	<b>0.73</b>	1.00															
Mg	-0.04	0.26	0.10	<b>0.73</b>	0.68	0.19	0.64	0.17	0.32	<b>0.81</b>	0.60	<b>0.73</b>	<b>0.85</b>	<b>0.79</b>	1.00														
Zn	0.13	0.00	0.12	0.12	0.08	0.12	0.27	-0.06	0.32	0.16	0.04	0.07	0.19	0.07	0.06	1.00													
Pb	0.24	-0.12	0.23	0.16	0.13	0.34	0.12	-0.11	0.41	0.19	0.09	0.12	0.14	0.24	0.12	0.38	1.00												
Ti	-0.02	0.21	0.14	0.65	<b>0.70</b>	0.19	0.65	0.15	0.36	<b>0.73</b>	<b>0.71</b>	0.62	<b>0.79</b>	<b>0.74</b>	<b>0.77</b>	0.07	0.17	1.00											
Ba	0.02	0.27	0.08	<b>0.73</b>	0.58	0.22	0.61	0.19	0.35	0.69	0.52	0.59	<b>0.75</b>	0.60	<b>0.78</b>	0.10	0.11	0.64	1.00										
Sr	0.01	0.30	0.00	0.52	0.34	0.17	0.40	0.21	0.31	0.53	0.33	0.55	0.54	0.42	0.60	0.07	0.04	0.41	0.64	1.00									
Cr	0.11	0.09	0.34	0.21	0.34	0.28	0.37	0.14	0.32	0.34	0.37	0.25	0.35	0.53	0.47	0.06	0.11	0.48	0.41	0.27	1.00								
Mn	0.04	0.29	0.11	<b>0.80</b>	0.68	0.25	0.65	0.17	0.33	<b>0.76</b>	0.62	0.68	<b>0.83</b>	0.71	<b>0.83</b>	0.12	0.23	<b>0.78</b>	<b>0.75</b>	0.52	0.30	1.00							
Ni	0.03	-0.02	0.18	0.07	0.20	0.13	0.19	0.00	0.13	0.12	0.08	0.03	0.14	0.26	0.26	-0.01	0.11	0.27	0.14	-0.02	0.38	0.13	1.00						
Cu	0.12	-0.06	0.07	0.15	0.10	0.22	0.10	-0.08	0.49	0.14	0.13	-0.11	0.22	0.11	0.09	0.29	0.32	0.23	0.12	0.14	0.02	0.26	0.16	1.00					
V	0.34	-0.16	0.37	0.28	0.24	0.42	0.35	-0.16	0.64	0.30	0.26	0.22	0.37	0.29	0.27	0.37	0.30	0.35	0.29	0.20	0.29	0.27	0.06	0.27	1.00				
Mo	0.10	-0.31	0.19	0.08	0.16	0.09	0.14	-0.27	0.02	0.02	0.11	0.00	0.09	0.12	0.08	0.01	0.19	0.15	0.01	-0.13	0.07	0.24	0.21	0.26	0.03	1.00			
Co	0.10	-0.03	0.22	0.40	0.47	0.27	0.47	0.03	0.40	0.47	0.41	0.39	0.50	0.48	0.49	0.20	0.21	0.53	0.47	0.31	0.44	0.50	0.24	0.28	0.35	0.41	1.00		
Cd	0.10	-0.07	0.22	0.27	0.19	0.37	0.10	0.03	0.53	0.33	0.38	0.33	0.29	0.42	0.29	-0.02	0.05	0.38	0.37	0.27	0.43	0.19	0.08	0.21	0.34	-0.10	0.33	1.00	

### 3) 에어로졸 성분의 발생 기원

대기 에어로졸 성분의 발생기원을 알아보기 위하여 SPSS(PC+ 12.0) 통계프로그램을 이용하여 주성분 분석을 통한 요인분석(factor analysis)을 실시하였다. 요인분석은 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하고, 대개 여러 변수들 간의 matrix에서 인자 적재치가 클수록 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론 할 수 있다(송정민, 2008). 본 연구에서는 최적인자의 폭을 좁히기 위해 변동성이 큰 몇몇 미량원소들을 배제하고 8가지 이온 성분과 9가지 원소 성분들을 대상으로 Varimax 회전법을 이용하여 주성분 분석을 실시하였다. 이 때 최적인자의 수는 고유값 1을 기준으로 이 이상의 성분들만을 추출하였다.

연구기간에 20회에 걸쳐 측정된 전체 데이터를 이용하여 요인분석을 실시한 결과, Table 17의 결과와 같이 전체적으로 77.1%의 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자는 39.4%의 설명력을 보였고,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , Al, Na, Ca, Fe, K, Mg 등이 0.7 이상의 높은 적재값을 나타내었다. 이들은 대부분 토양입자의 구성 성분들로 연구기간의 제주도 고산지역 에어로졸 성분들은 토양의 영향을 가장 많이 받은 것으로 판단된다. 두 번째 인자는 17.8%의 설명력을 보이고,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 가 0.8 이상의 높은 적재값을 나타내어 인위적 요인의 영향으로 보인다. 또 세 번째 인자는  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$ 이 0.9 이상으로 큰 적재치를 나타내어 해양의 영향을 나타내었다. 네 번째 인자는 9.0%의 설명력을 나타내었고, Zn, Pb이 높은 적재값을 나타내었으며, 이들은 주로 인위적 기원에 의한 발생 비율이 높은 성분들이다. 이와 같은 요인분석 결과를 기초로 연구기간에 측정된 에어로졸의 발생기원을 살펴보면, 고산지역에서 대기 에어로졸은 토양의 영향을 가장 많이 받고, 다음으로 인위적 기원, 그 다음으로 해양의 영향을 많이 받는 것으로 추정된다.

Table 17. Result of varimax factor analysis for aerosol components during sampling periods.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.11	<b>0.92</b>	-0.06	0.06
Na <sup>+</sup>	0.22	-0.12	<b>0.92</b>	-0.03
K <sup>+</sup>	0.04	<b>0.87</b>	-0.08	0.03
nss-Ca <sup>2+</sup>	<b>0.86</b>	0.04	0.11	0.09
Mg <sup>2+</sup>	<b>0.77</b>	0.01	0.19	0.07
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.14	<b>0.93</b>	-0.05	0.11
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0.70</b>	0.02	0.11	0.24
Cl <sup>-</sup>	0.13	-0.08	<b>0.94</b>	-0.06
S	0.30	0.64	-0.05	0.38
Al	<b>0.94</b>	0.02	0.07	0.10
Na	<b>0.84</b>	0.04	0.06	-0.04
Ca	<b>0.86</b>	0.02	0.06	-0.01
Fe	<b>0.94</b>	0.04	0.08	0.12
K	<b>0.81</b>	0.19	0.00	0.04
Mg	<b>0.88</b>	0.08	0.07	0.01
Zn	0.06	0.04	0.02	<b>0.88</b>
Pb	0.11	0.26	-0.11	<b>0.71</b>
Eigenvalue	6.7	3.0	1.8	1.5
Variance(%)	39.4	17.8	10.8	9.0
Cumulative(%)	39.4	57.2	68.0	77.1

## 5. 황사와 비황사 조성 비교

### 1) 황사와 비황사 대기 에어로졸 조성 비교

황사(AD, Asian Dust)는 일반적으로 중국과 몽고의 사막지대와 황화유역의 황토지역에서 저기압이 통과할 때 한랭전선 후면에서 불어오는 강한 바람이나 지형에 의해 만들어진 난류의 영향으로 토양입자가 공중으로 부유하여 바람을 타고 이동하는 현상이다(김애리 등, 2006). 황사는 삼국사기에서 최초의 기록을 찾아볼 수 있을 정도로 오래된 자연현상으로 주로 중국 북부의 황토지대에서 상승기류에 의해 부유된 미세한 모래먼지가 대기 중에 확산되어 기류를 타고 이동한 이후 서서히 강하하여 우리나라 대기질에 영향을 미치는 대표적인 오염물질의 장거리 이동 현상이라 할 수 있다(손지영 등, 2009; Wada, 1917). 황사는 시정 및 대기질 악화의 중요한 원인이 되고 있으며, 정밀기계의 손상 등 각종 재산상의 피해, 호흡기 및 안질환 유발 등 그 피해가 광범위하게 나타나고 있다(Kang, 2009; Monn et al., 1997). 황사강도의 예보기준은 황사로 인한 1시간 평균 미세먼지의 농도를 기준으로 하여 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. 황사로 인해 1시간 평균 미세먼지농도가  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$  이상이 2시간 이상 지속될 것으로 예상될 때 황사주의보를 그리고  $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$  이상이 2시간 이상 지속될 것으로 예상될 때 황사경보 등의 특보를 발령하고 있다(Asian dust center, 2009).

본 연구기간에는 1차 측정 기간인 2008년 3월 2일에 황사가 발생하였으며, 3월 2일 19시부터 20시 사이에  $400 \sim 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 3월 3일 01시부터 03시 사이에  $400 \sim 600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 강한 황사가 관측되었다. 이 시기의 측정결과를 황사(AD, Asian Dust)와 나머지 19회의 측정 결과를 비황사(NAD, Non-Asian Dust) 시기로 분류하여 각 성분들의 평균농도와 그 농도비(AD/NAD)를 조사하였다. 그리고 그 결과를 Table 18에 수록하였고, 각 성분들의 농도비(AD/NAD)를 Figure 14~15에 비교하였다.

표의 결과와 같이 황사 시 이온 성분의 농도는  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+$  순으로 높게 나타났다. 그리고 원소 성분은  $\text{S} > \text{Na} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Ti} > \text{Ba} > \text{Mn} > \text{Sr} >$

Cr > Pb > Zn > Ni > Cu > V > Cd > Co > Mo 순으로 높은 농도를 나타내었다. 반면에 비황사 시에는 이온 성분은  $nss-SO_4^{2-}$  >  $N(O_3^-)$  >  $Cl^-$  >  $Na^+$  >  $NH_4^+$  >  $K^+$  >  $nss-Ca^{2+}$  >  $Mg^{2+}$  순으로, 원소 성분은 S > Al > Na > Ca > K > Fe > Mg > Zn > Pb > Ti > V > Mo > Co > Cd 순으로 높은 농도를 나타내었다.

또한 황사와 비황사의 농도비(AD/NAD)를 구하여 대기 에어로졸에 미치는 황사의 영향을 정량적으로 조사하였다. Table 18의 결과와 같이 AD/NAD 성분비는  $nss-Ca^{2+}$ (14.5), Al(10.6), Na(12.2), Ca(10.9), Fe(13.6), Mg(10.0), Ti(11.3)이 10 이상으로 매우 높게 나타났다. 이들 성분들은 주로 토양으로부터 유래되는 성분들로 황사 시에 이들의 농도가 크게 상승한 것으로 보인다. 이 외에도 모든 성분들이 비황사에 비해 황사 시에 높은 농도를 나타내었고, 황사가 나타났을 때 에어로졸 성분들은 토양입자 외에도 다른 성분들을 포함한 상태로 제주지역 대기에 유입되고 있음을 보여 주는 결과이다. 그리고 제주지역 대기질이 장거리 이동 오염물질의 영향을 많이 받고 있음을 의미하는 결과이다.

한편 황사와 비황사 입자의 화학적 조성을 비교해 본 결과, Figure 16~17와 같이 이온 성분들은 황사 시에 인위적 성분( $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ )이 59.6%로 가장 높고, 그 다음으로 해염 성분( $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ )이 23.8%, 토양 성분( $nss-Ca^{2+}$ )이 16.6%의 순으로 높은 조성을 보였다. 또한 비황사 시에도 인위적 성분이 65.3%, 해염 성분이 31.3%, 토양 성분이 3.4%의 순서로 높은 조성을 보였다. 그러나 황사 시에 인위적 성분과 해염 성분은 그 조성이 감소한 반면, 황사 시에 토양 성분은 상대적으로 황사 시에 더 큰 조성을 차지하고 있음을 알 수 있었다.

또한 원소 성분의 조성은 황사 시에 대표적인 토양의 지표성분(Al, Ca, Fe)이 40.8%로 가장 높은 함량을 보이고, 그 다음으로 해염 성분(Na, Mg)이 24.7%, 인위적 성분(S, Zn, Pb)이 22.2%로 나타났다. 그러나 비황사 시에는 인위적 성분(52.3%), 토양 성분(23.7%), 해염 성분(14.4%) 순으로 높은 조성을 나타내었다.

Table 18. Concentrations and their ratios of aerosol components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , $\text{ng}/\text{m}^3$ ) <sup>1)</sup>		Ratio
	Asian Dust (AD)	Non-Asian Dust (NAD)	AD/NAD
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.23	1.85 ± 0.92	1.2
Na <sup>+</sup>	6.37	2.96 ± 2.16	2.2
K <sup>+</sup>	2.75	0.99 ± 0.83	2.8
nss-Ca <sup>2+</sup>	11.32	0.78 ± 0.70	14.5
Mg <sup>2+</sup>	2.42	0.37 ± 0.21	6.6
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	18.62	7.99 ± 4.03	2.3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	17.03	4.09 ± 2.26	4.2
Cl <sup>-</sup>	7.47	3.83 ± 3.30	1.9
S	10.28	3.55 ± 2.26	2.9
Al	7.66	0.72 ± 0.65	10.6
Na	7.84	0.64 ± 0.47	12.2
Ca	5.76	0.53 ± 0.45	10.9
Fe	6.03	0.44 ± 0.36	13.6
K	4.50	0.47 ± 0.47	9.6
Mg	3.91	0.39 ± 0.23	10.0
Zn	103.1	128.4 ± 154.9	1.3
Pb	108.4	64.1 ± 61.9	1.7
Ti	493.7	43.8 ± 31.5	11.3
Ba	312.1	38.4 ± 29.0	8.1
Sr	124.3	28.7 ± 26.5	4.3
Cr	119.0	26.2 ± 21.1	4.5
Mn	172.8	17.8 ± 20.1	9.7
Ni	68.6	21.2 ± 15.3	3.2
Cu	27.6	16.0 ± 10.2	1.7
V	25.3	9.6 ± 5.8	2.6
Mo	10.7	6.8 ± 4.3	1.6
Co	13.8	5.3 ± 2.1	2.6
Cd	14.6	5.2 ± 3.7	2.8

<sup>1)</sup>Units:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  - NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, S  
 $\text{ng}/\text{m}^3$  - Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd

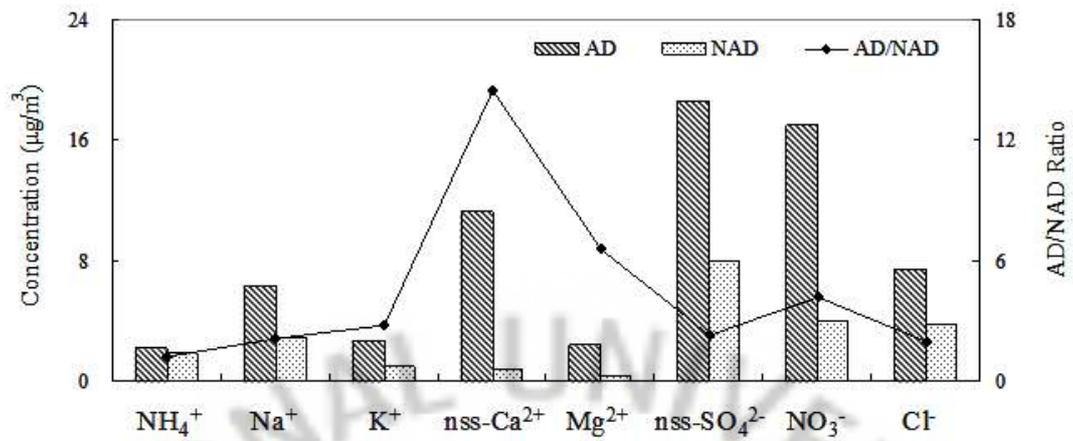


Figure 14. Comparison of concentrations of ionic components and their ratio between Asian Dust and Non-Asian Dust periods.



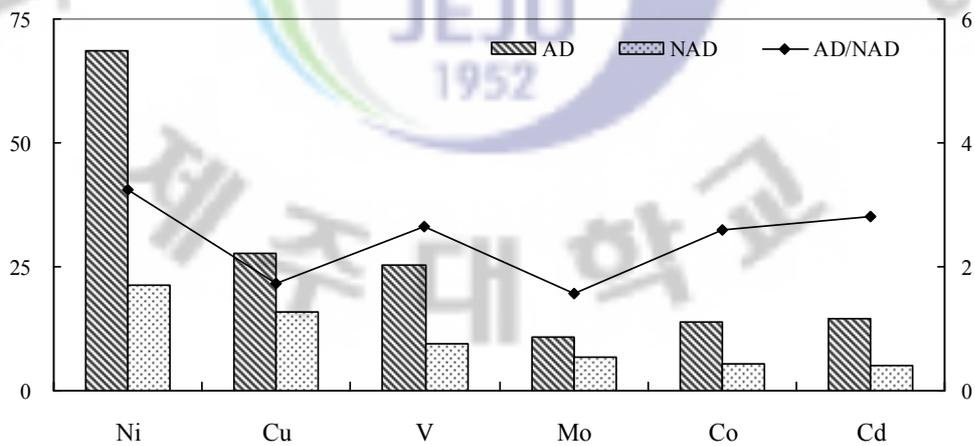
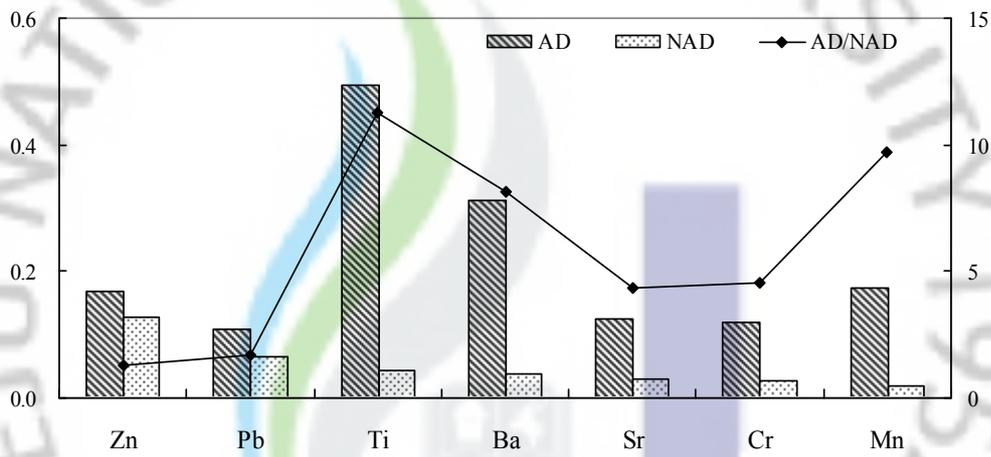
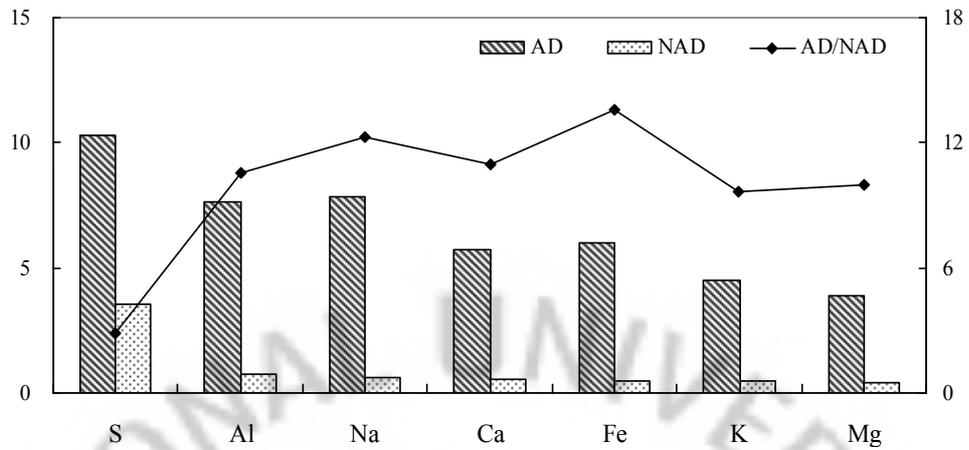


Figure 15. Comparison of concentrations of elemental components and their ratio between Asian Dust and Non-Asian Dust periods.

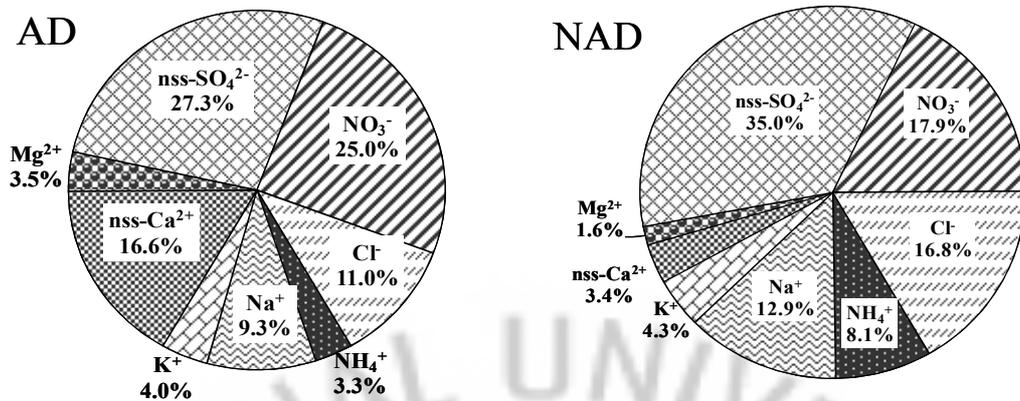


Figure 16. Composition ratios of ionic aerosol components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods.

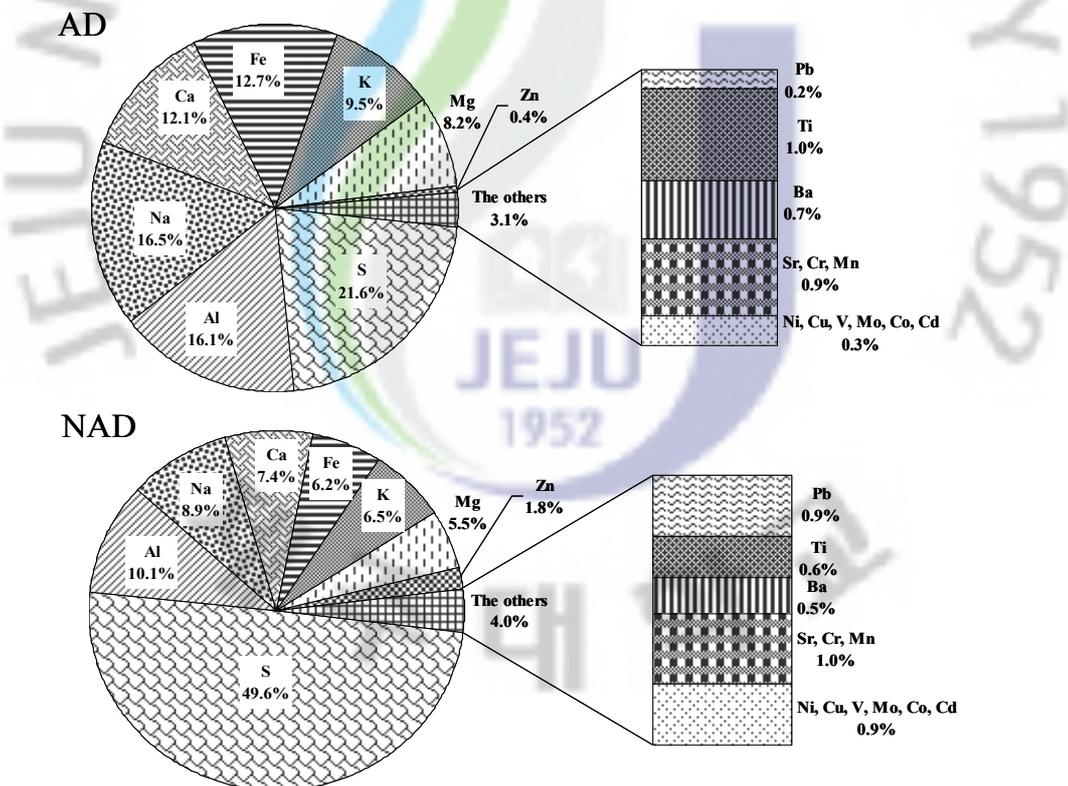


Figure 17. Composition ratios of elemental aerosol components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods.

## 2) 황사와 비황사 시의 대기 에어로졸 입경 분포

황사와 비황사 입자에서 이온성분과 원소성분을 분석하여 각 성분의 입경별 평균농도를 Table 19~20에 수록하였고, 그 분포를 Figure 18~19에 도시하였다. 결과에서 보듯이 수용성 이온성분 중  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 은 비황사 기간에는 0.7~1.1  $\mu\text{m}$  범위의 미세 입자에서 높은 분포를 보였지만, 황사 시에는 4.7~5.8  $\mu\text{m}$ 의 조대 입자에서 높은 농도를 보였고 이산형 분포를 나타내었다. 일반적으로  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 은 인위적 기원의 2차 오염물질로 주로 2.5  $\mu\text{m}$  이하의 미세 입자에 분포하는 경향을 나타내는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 황사 시에 조대 입자에서도 다소 높은 농도를 나타내어 이산형 분포를 보이고 있는데, 이는 황사 시에 토양입자에 황산염이 흡착되거나  $\text{CaSO}_4$  형태로 유입되었을 가능성이 있음을 암시하는 결과이다(Sirois and Fricke, 1992).  $\text{NH}_4^+$ 과  $\text{K}^+$ 은 황사와 비황사 시에 모두 미세 입자에서 높은 농도를 나타내었다. 그러나 황사 시에는 4.7~5.8  $\mu\text{m}$ 의 조대 입자에서도 다소 농도가 증가하는 이산형 분포를 나타내었다. 이러한 현상은  $\text{NH}_4^+$ 의 경우 황사 시  $\text{NH}_3$ 가 조대 입자 표면에 흡착된 상태에서 산성물질과 반응을 일으키거나  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  등이 응고, 배기와 같은 물리적 과정을 통해 조대 입자로 이동되었기 때문인 것으로 추정된다(송정민, 2008; Yeatman et al., 2001). 그리고 조대 입자에서의  $\text{K}^+$  농도가 상승하는 것은 황사 시에 이 성분이 토양로부터 유래되었기 때문인 것으로 보인다.  $\text{Na}^+$ 은 황사 시에 비황사 시와 마찬가지로 조대 입자에서 일산형 분포를 나타내었고,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 비황사 시에는 주로 일산형 분포를 보이지만, 비황사 시에는 미세 입자에서도 약간 농도가 증가하는 이산형 분포를 보여 황사 시에 토양 성분뿐만 아니라 부분적으로 인위적인 영향도 받고 있는 것으로 추정된다.

또한 원소성분의 입경별 분포를 조사해 본 결과, 토양 기원의 Al, Ca, Fe, Ba 등은 대부분 4.7~5.8  $\mu\text{m}$  범위의 조대 입자 영역에서 높은 농도를 나타내었다. 또한 S, Pb은 비황사 시 미세 입자에서 높은 분포를 나타내었으나 황사 시에는 조대 입자에서 높은 농도를 나타내는 이산형 분포를 보였으며, K, Mg, Zn, Co 등도 조대 입자에서 높은 농도를 나타내는 이산형 분포를 나타내었다. 그 외에도 Cr, Ni, Mo를 제외한 대부분의 성분들이 조대 입자에서 높은 분포를 나타내었다.

Table 19. Concentration of size-segregated aerosol components during Asian Dust event periods.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , $\text{ng}/\text{m}^3$ ) <sup>1)</sup> / Particle size ( $\mu\text{m}$ )								
	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	Total
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.03	0.62	0.75	0.17	0.17	0.17	0.17	0.16	2.23
Na <sup>+</sup>	0.39	0.26	0.15	0.90	1.33	0.84	1.26	1.25	6.37
K <sup>+</sup>	0.41	1.13	0.62	0.15	0.17	0.17	0.04	0.06	2.75
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.21	0.01	0.36	1.70	2.23	2.46	1.57	2.78	11.32
Mg <sup>2+</sup>	0.16	0.29	0.36	0.42	0.43	0.32	0.28	0.16	2.42
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.70	4.39	3.12	1.82	2.97	2.06	1.24	2.33	18.62
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.67	2.37	2.92	2.89	3.23	0.99	1.81	2.15	17.03
Cl <sup>-</sup>	0.20	0.88	0.39	1.00	1.28	1.30	1.23	1.20	7.47
S	0.62	1.63	1.56	1.45	2.13	1.23	0.96	0.71	10.28
Al	0.43	0.54	0.54	0.64	1.50	2.04	1.33	0.64	7.66
Na	0.40	0.61	0.50	1.93	0.92	2.36	0.83	0.29	7.84
Ca	0.05	0.28	0.14	0.25	1.59	2.07	1.33	0.05	5.76
Fe	0.19	0.31	0.78	0.59	1.27	1.16	1.07	0.66	6.03
K	0.43	0.82	0.58	0.38	0.69	0.70	0.60	0.32	4.50
Mg	0.26	0.46	0.48	0.20	0.81	0.39	0.82	0.50	3.91
Zn	14.48	17.27	10.73	21.45	18.45	20.16	29.92	35.71	168.17
Pb	2.57	21.77	23.70	10.51	10.08	26.17	8.26	5.36	108.43
Ti	35.39	59.09	81.40	89.34	58.77	50.51	92.13	27.03	493.67
Ba	6.44	21.45	41.83	31.10	97.60	28.96	25.74	58.99	312.10
Sr	5.36	2.68	3.65	6.01	54.27	11.90	24.67	15.77	124.30
Cr	5.26	43.44	18.55	15.87	9.33	11.37	7.40	7.83	119.05
Mn	6.22	7.61	18.98	26.92	39.90	15.12	34.21	23.81	172.78
Ni	0.54	38.72	2.68	3.65	2.79	0.54	6.65	13.08	68.64
Cu	2.36	0.64	4.18	7.19	5.04	2.79	3.54	1.82	27.56
V	1.50	2.90	4.40	4.83	4.61	2.57	2.68	1.82	25.31
Mo	0.75	2.47	2.04	1.82	0.86	0.97	0.97	0.86	10.73
Co	1.18	2.25	2.04	2.25	2.36	1.61	1.29	0.86	13.84
Cd	2.57	2.57	0.43	2.57	2.79	2.79	0.43	0.43	14.59

<sup>1)</sup>Units;  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  - NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Al, Fe, Mg, Ca, Na,

K, S

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

Table 20. Concentration of size-segregated aerosol components during Non-Asian Dust event periods.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , $\text{ng}/\text{m}^3$ ) <sup>1)</sup> / Particle size ( $\mu\text{m}$ )								Total
	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	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.48	0.72	0.31	0.06	0.10	0.04	0.07	0.08	1.85
Na <sup>+</sup>	0.21	0.22	0.32	0.36	0.42	0.27	0.55	0.62	2.96
K <sup>+</sup>	0.23	0.31	0.20	0.05	0.05	0.04	0.05	0.07	0.99
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.05	0.07	0.13	0.11	0.13	0.08	0.10	0.12	0.78
Mg <sup>2+</sup>	0.01	0.03	0.04	0.04	0.06	0.04	0.06	0.08	0.37
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.61	2.73	1.65	0.53	0.44	0.30	0.36	0.37	7.99
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.20	0.30	0.43	0.61	0.76	0.43	0.62	0.75	4.09
Cl <sup>-</sup>	0.23	0.21	0.29	0.43	0.51	0.41	0.75	1.00	3.83
S	0.69	0.93	0.68	0.26	0.26	0.26	0.21	0.26	3.55
Al	0.03	0.05	0.08	0.13	0.14	0.09	0.10	0.10	0.72
Na	0.03	0.05	0.08	0.10	0.11	0.10	0.10	0.07	0.64
Ca	0.02	0.04	0.06	0.09	0.08	0.09	0.07	0.08	0.53
Fe	0.03	0.03	0.04	0.06	0.10	0.05	0.07	0.07	0.44
K	0.02	0.05	0.06	0.05	0.10	0.07	0.07	0.05	0.47
Mg	0.01	0.03	0.04	0.06	0.08	0.06	0.06	0.05	0.39
Zn	12.63	18.88	24.98	16.51	12.80	14.20	13.35	15.08	128.43
Pb	7.16	16.93	13.75	4.90	5.03	3.97	5.29	7.10	64.13
Ti	3.04	3.61	7.26	6.81	6.36	7.18	4.92	4.62	43.79
Ba	2.46	3.76	4.60	6.59	7.37	4.58	4.78	4.25	38.39
Sr	1.52	3.95	4.41	3.36	4.87	3.67	3.88	3.00	28.67
Cr	2.44	3.48	3.30	3.49	4.02	3.31	4.02	2.15	26.20
Mn	1.26	2.13	2.49	2.15	2.58	2.29	2.71	2.18	17.80
Ni	2.34	2.61	3.54	2.95	2.69	2.16	2.66	2.22	21.17
Cu	2.11	2.41	3.09	1.51	1.73	1.97	1.35	1.78	15.96
V	2.37	1.61	1.23	0.97	1.30	0.91	0.61	0.54	9.55
Mo	0.89	0.89	0.98	0.82	0.85	0.74	0.81	0.86	6.85
Co	0.55	0.66	0.85	0.74	0.73	0.66	0.61	0.53	5.31
Cd	0.72	0.81	0.85	0.67	0.70	0.69	0.36	0.40	5.20

<sup>1)</sup>Units;  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  - NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Al, Fe, Mg, Ca, Na,

K, S

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

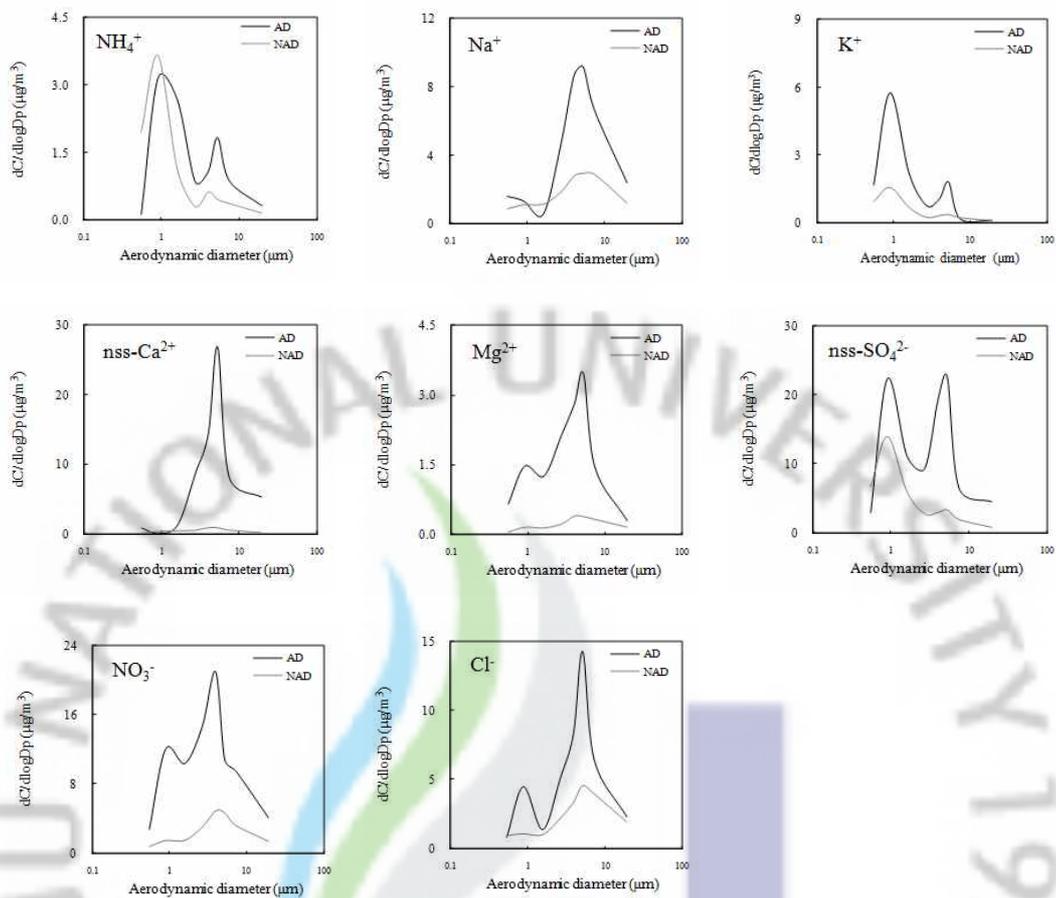
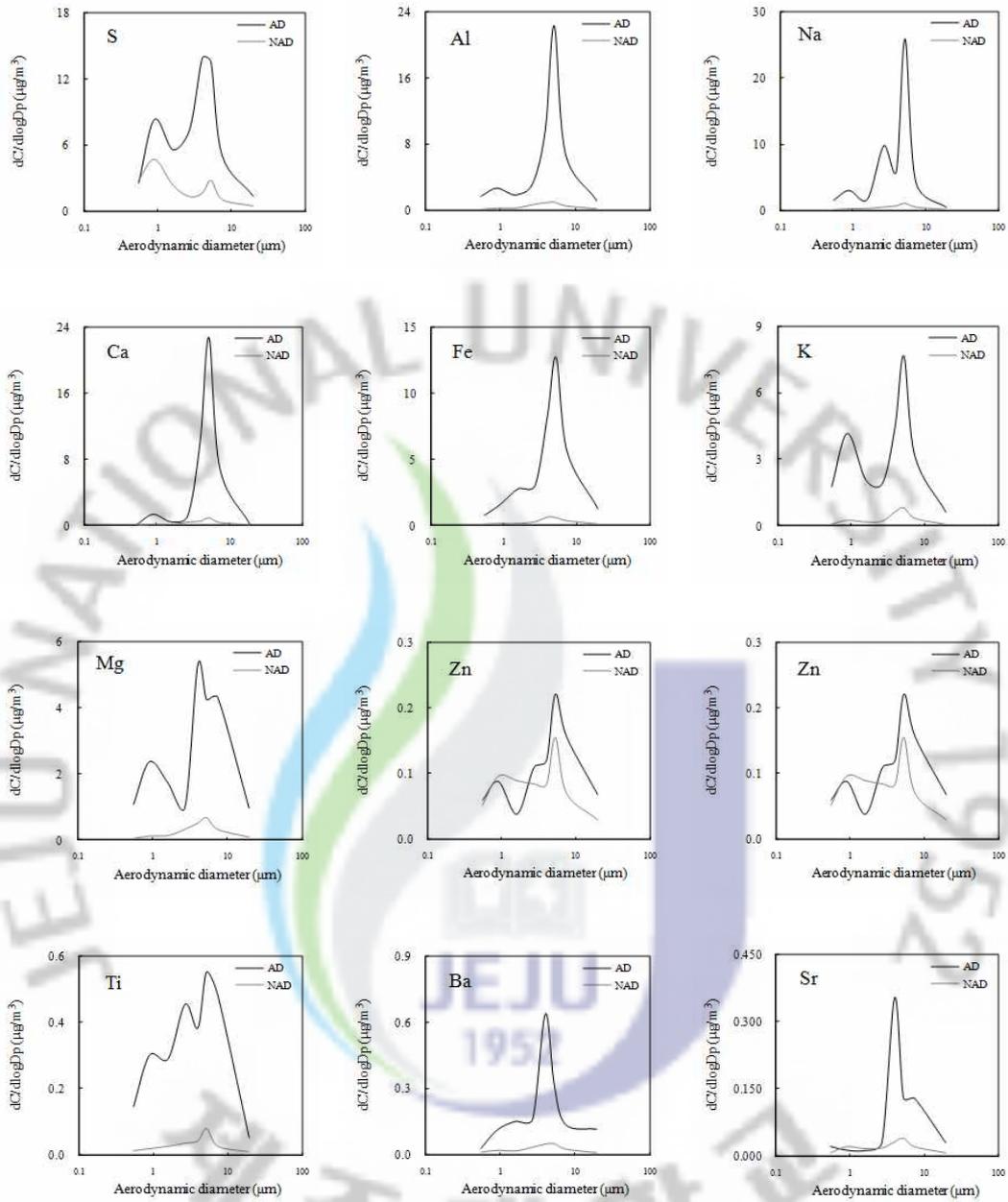


Figure 18. Size distributions of ionic concentrations in atmospheric aerosols during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.



(Continued)

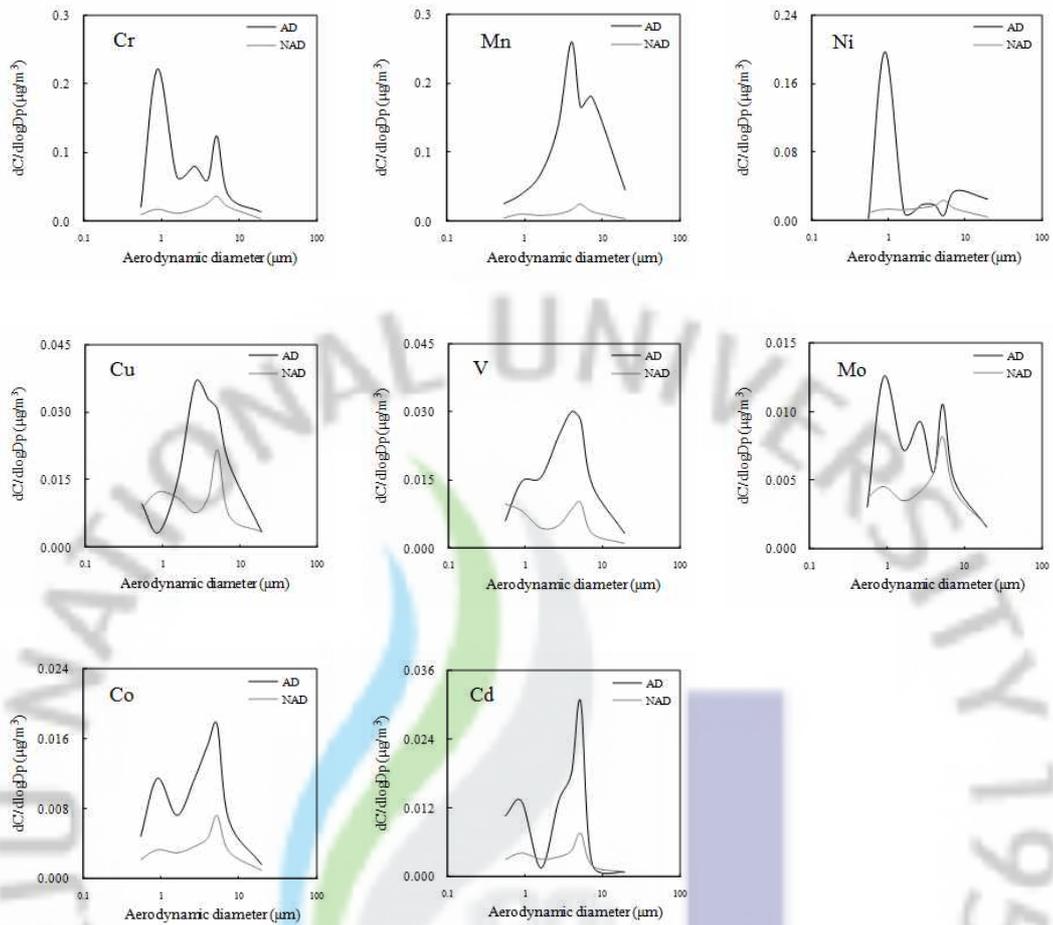


Figure 19. Size distributions of elemental concentrations in atmospheric aerosols during Asian Dust and Non-Asian Dust periods.

### 3) 황사와 비황사 성분들 간의 상관성

황사와 비황사 시에 대기 에어로졸 입자들이 주로 어떠한 성분들로 구성되었는지를 확인하기 위하여 황사와 비황사 성분들 간의 상관성을 비교해 보았다. 그리고 각 성분들 간의 상관계수( $r$ )를 Table 21~22에 정리하였다. 표의 결과와 같이 황사 기간에  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NH}_4^+$ 의 상관계수( $r$ )는 0.77로 양호한 상관성을 나타내었고,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과 Cr, Ni, Mo과의 상관계수도 0.7 이상으로 비교적 높은 상관성을 나타내었다. 그리고  $\text{NH}_4^+$ 은  $\text{K}^+$  성분과 상관계수가 0.76으로 양호한 상관성을 나타내었다. 또  $\text{K}^+$  성분은  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과 상관계수가 0.69로 비교적 높은 상관성을 나타내어, 이들  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ 은  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  등과 같은 황산염 상태로 존재할 가능성이 있는 것으로 추정된다. 또한  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은 Al, Ca, Fe, Zn, Ba, Mn 등과 비교적 높은 상관성( $r > 0.5$ )을 보였고, 이들 성분들은 모두 토양으로부터 유래되는 특징을 나타내는 성분들이다.  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은 해염 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 과도 상관계수가 0.86, 0.82로 좋은 상관관계를 나타내었고 이는 에어로졸 유입 시 해염 성분이 다량 흡착된 것으로 생각된다. 또 해염 지표성분인  $\text{Na}^+$ 은  $\text{Cl}^-$ 과 0.81의 높은 상관계수를 나타내어  $\text{NaCl}$ 의 형태로 유입되었을 가능성을 암시한다. 또한 비황사 입자의 성분들 간의 상관성을 조사해 본 결과, 이들 성분들 간의 상관성은 황사 입자들에 비해 대체적으로 낮은 결과를 보였다. 이 중  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 은  $\text{NH}_4^+$ 과의 상관계수가 0.86으로 가장 높은 상관성을 나타내었고,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  등과 같은 염 형태로 존재하고 있을 가능성이 커 보인다. 다음으로는  $\text{NH}_4^+$ 과  $\text{K}^+$ 의 상관계수가 0.82로 나타나 비교적 큰 상관성을 보였다. 또 토양기원의 성분들 간에는  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Ca, Fe, Mn, Ti, Mg 등이 상호 간에 비교적 높은 상관성을 보이는 것으로 조사되었다. 이 외에도 해염 성분인  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$  역시 상관계수가 0.83으로 상호 높은 상관성을 나타내었다.

Table 21. Cross correlation between aerosol components during Asian Dust event period.

Species	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	nss- Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	nss- SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	S	Al	Na	Ca	Fe	K	Mg	Zn	Pb	Ti	Ba	Sr	Cr	Mn	Ni	Cu	V	Mo	Co	Cd	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.00																												
Na <sup>+</sup>	-0.66	1.00																											
K <sup>+</sup>	<b>0.76</b>	<b>-0.82</b>	1.00																										
nss-Ca <sup>2+</sup>	-0.56	<b>0.86</b>	<b>-0.81</b>	1.00																									
Mg <sup>2+</sup>	0.24	0.11	-0.02	0.11	1.00																								
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0.77</b>	-0.31	0.69	-0.21	0.35	1.00																							
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.46	0.14	0.11	0.07	<b>0.70</b>	0.59	1.00																						
Cl <sup>-</sup>	-0.32	<b>0.81</b>	-0.49	<b>0.82</b>	0.29	0.12	0.20	1.00																					
S	0.44	-0.02	0.29	-0.03	<b>0.88</b>	0.68	<b>0.75</b>	0.23	1.00																				
Al	-0.34	0.53	-0.48	<b>0.62</b>	0.33	-0.11	-0.17	<b>0.70</b>	0.24	1.00																			
Na	-0.27	0.19	-0.32	0.42	0.52	-0.15	-0.10	0.46	0.23	0.63	1.00																		
Ca	-0.31	0.49	-0.40	<b>0.52</b>	0.38	-0.08	-0.14	0.66	0.31	<b>0.99</b>	0.60	1.00																	
Fe	-0.15	0.64	-0.57	<b>0.67</b>	0.51	0.00	0.24	0.69	0.41	<b>0.86</b>	0.42	0.84	1.00																
K	0.46	-0.23	0.53	-0.26	0.37	0.60	0.08	0.20	0.61	0.45	0.15	0.54	0.31	1.00															
Mg	0.03	0.54	-0.21	0.27	0.17	0.18	0.31	0.48	0.32	0.44	-0.29	0.50	0.66	0.42	1.00														
Zn	-0.47	<b>0.76</b>	-0.59	<b>0.69</b>	-0.37	-0.25	-0.07	0.66	-0.45	0.17	-0.05	0.09	0.22	-0.40	0.30	1.00													
Pb	0.69	-0.48	0.49	-0.17	0.41	0.61	0.12	0.06	0.48	0.31	0.41	0.30	0.23	0.67	-0.08	-0.46	1.00												
Ti	0.32	-0.01	-0.01	-0.19	0.67	0.03	0.47	0.07	0.41	0.07	0.29	0.13	0.28	0.19	0.20	-0.17	0.25	1.00											
Ba	-0.04	0.57	-0.33	<b>0.57</b>	0.44	0.34	0.66	0.49	0.58	0.31	-0.08	0.30	0.61	0.06	0.58	0.17	-0.09	-0.09	1.00										
Sr	-0.37	<b>0.74</b>	-0.47	0.53	0.37	0.01	0.35	0.56	0.44	0.55	-0.02	0.59	0.71	0.20	<b>0.78</b>	0.22	-0.29	0.00	0.82	1.00									
Cr	0.74	-0.57	<b>0.88</b>	-0.54	0.19	0.82	0.31	-0.10	0.44	-0.32	-0.06	-0.26	-0.39	0.58	-0.14	-0.33	0.57	0.17	-0.21	-0.40	1.00								
Mn	-0.27	0.81	-0.65	<b>0.61</b>	0.52	-0.09	0.57	0.62	0.38	0.41	0.11	0.42	0.74	-0.08	0.68	0.42	-0.29	0.42	<b>0.72</b>	<b>0.80</b>	-0.43	1.00							
Ni	0.49	-0.28	<b>0.73</b>	-0.36	-0.17	<b>0.70</b>	0.17	0.07	0.15	-0.35	-0.32	-0.31	-0.44	0.42	0.04	0.09	0.23	-0.10	-0.15	-0.26	<b>0.86</b>	-0.35	1.00						
Cu	-0.19	0.29	-0.48	0.25	0.74	-0.26	0.51	0.11	0.40	0.12	0.46	0.12	0.35	-0.30	-0.06	-0.13	-0.12	0.62	0.31	0.27	-0.33	0.61	-0.60	1.00					
V	0.36	0.03	0.02	0.02	<b>0.95</b>	0.37	<b>0.84</b>	0.12	<b>0.83</b>	0.06	0.32	0.11	0.36	0.17	0.12	-0.37	0.30	0.68	0.47	0.28	0.19	0.52	-0.16	0.79	1.00				
Mo	<b>0.84</b>	-0.65	0.78	-0.59	0.36	0.70	0.48	-0.27	0.45	-0.46	-0.01	-0.42	-0.38	0.34	-0.27	-0.43	0.58	0.45	-0.24	-0.53	0.89	-0.33	0.61	0.00	0.45	1.00			
Co	0.48	-0.25	0.43	-0.26	<b>0.88</b>	0.61	0.68	0.03	<b>0.93</b>	0.04	0.31	0.12	0.14	0.53	0.02	-0.60	0.49	0.51	0.28	0.16	0.57	0.16	0.19	0.46	<b>0.85</b>	0.64	1.00		
Cd	-0.27	-0.12	0.20	-0.07	0.32	0.08	-0.14	0.04	0.37	0.24	0.51	0.28	-0.11	0.33	-0.36	-0.44	0.13	-0.18	-0.04	0.09	0.21	-0.24	0.04	0.11	0.14	0.03	0.49	1.00	

Table 22. Cross correlation between aerosol components during Non-Asian Dust event periods.

Species	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	nss- Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	nss- SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	S	Al	Na	Ca	Fe	K	Mg	Zn	Pb	Ti	Ba	Sr	Cr	Mn	Ni	Cu	V	Mo	Co	Cd
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.00																											
Na <sup>+</sup>	-0.18	1.00																										
K <sup>+</sup>	<b>0.82</b>	-0.19	1.00																									
nss-Ca <sup>2+</sup>	-0.04	-0.07	0.05	1.00																								
Mg <sup>2+</sup>	-0.20	0.16	-0.12	0.52	1.00																							
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0.86</b>	-0.20	<b>0.72</b>	0.17	-0.14	1.00																						
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.09	0.11	-0.01	<b>0.57</b>	0.37	-0.13	1.00																					
Cl <sup>-</sup>	-0.17	<b>0.83</b>	-0.18	-0.02	0.24	-0.18	0.04	1.00																				
S	0.50	-0.19	0.44	0.19	-0.14	0.68	-0.09	-0.14	1.00																			
Al	-0.12	0.08	-0.12	<b>0.51</b>	0.19	-0.06	0.57	0.03	0.06	1.00																		
Na	-0.13	0.09	-0.13	0.44	0.20	-0.10	0.34	0.02	-0.01	0.32	1.00																	
Ca	-0.08	0.07	-0.05	0.36	0.18	0.00	0.29	0.04	0.08	<b>0.60</b>	0.35	1.00																
Fe	-0.12	0.02	-0.14	0.48	0.31	-0.11	0.63	-0.02	0.11	<b>0.63</b>	0.22	0.35	1.00															
K	0.00	-0.02	0.03	0.34	0.06	0.09	0.22	0.00	0.12	0.47	0.21	<b>0.57</b>	0.38	1.00														
Mg	-0.17	0.02	-0.16	0.43	0.27	-0.08	0.31	0.02	0.00	<b>0.58</b>	0.47	<b>0.61</b>	0.39	0.52	1.00													
Zn	0.14	-0.03	0.14	0.17	0.09	0.12	0.34	-0.07	0.34	0.27	0.02	0.12	0.43	0.06	0.03	1.00												
Pb	0.23	-0.13	0.20	0.32	0.07	0.32	0.08	-0.13	0.40	0.22	-0.05	0.10	0.13	0.24	0.11	0.39	1.00											
Ti	-0.17	0.01	-0.13	0.42	0.12	-0.06	0.23	0.01	0.09	0.46	0.22	<b>0.54</b>	0.33	0.34	0.26	0.09	0.20	1.00										
Ba	0.00	0.06	-0.02	0.30	0.08	0.04	0.19	0.07	0.10	0.45	0.31	0.35	0.23	0.28	0.48	0.12	0.11	0.39	1.00									
Sr	0.04	0.14	0.01	0.21	0.01	0.11	0.16	0.14	0.18	0.25	0.18	0.32	0.13	0.21	0.33	0.05	0.04	0.27	0.35	1.00								
Cr	0.05	0.06	0.08	-0.04	-0.15	0.09	-0.04	0.09	0.15	0.08	0.00	0.15	0.05	0.15	0.25	0.07	0.03	0.01	0.35	0.37	1.00							
Mn	0.07	0.03	0.10	<b>0.56</b>	0.27	0.17	0.28	0.00	0.07	0.49	0.28	<b>0.55</b>	-0.36	0.50	0.47	0.15	0.36	0.43	0.28	0.09	0.02	1.00						
Ni	-0.05	-0.07	-0.12	-0.15	0.00	-0.09	-0.11	-0.10	-0.01	-0.03	-0.15	-0.07	-0.01	-0.14	-0.09	-0.05	0.09	0.07	-0.09	-0.10	-0.25	-0.02	1.00					
Cu	0.13	-0.12	0.08	0.04	-0.07	0.21	-0.04	-0.12	0.48	0.04	-0.10	-0.02	0.20	0.03	-0.07	0.29	0.33	0.16	-0.02	0.07	-0.03	0.21	0.31	1.00				
V	0.36	-0.29	0.35	0.08	-0.12	0.37	0.10	-0.25	0.58	0.07	-0.14	-0.02	0.14	0.03	-0.07	0.39	0.29	0.00	0.00	0.04	0.13	-0.08	-0.06	0.21	1.00			
Mo	0.07	-0.35	0.12	0.13	0.06	0.03	0.03	-0.31	-0.05	-0.11	0.03	-0.08	0.01	-0.01	-0.06	0.01	0.17	0.00	-0.13	-0.18	-0.15	0.33	0.13	0.25	-0.05	1.00		
Co	0.08	-0.16	0.10	0.31	0.14	0.16	0.20	-0.06	0.24	0.30	0.09	0.28	0.34	0.18	0.30	0.23	0.18	0.26	0.27	0.16	0.22	0.33	0.09	0.23	0.18	0.38	1.00	
Cd	0.12	-0.19	0.13	0.00	-0.22	0.33	-0.21	-0.04	0.48	-0.02	-0.04	0.09	-0.02	0.19	0.08	-0.04	0.01	0.23	0.26	0.16	0.34	-0.13	-0.09	0.18	0.25	-0.19	0.15	1.00

#### 4) 황사와 비황사 시의 요인분석

황사와 비황사 시에 고산지역 총부유분진 성분들이 주로 어떠한 배출원과 연계되어 있는지를 확인하기 위하여 통계 프로그램(SPSS 12)을 이용하여 요인분석(factor analysis)을 실시하였다. 요인분석은 변수들 간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 총부유분진 성분들의 기원을 분별하고 유추하는데 유용하게 이용될 수 있다(Oravisjärvi *et al.*, 2003; 강창희 등, 2003). 본 연구에서는 황사와 비황사 성분 분석결과를 이용하여 요인분석을 실시하였다. 요인분석 시 최적인자의 수는 고유값(eigenvalue) 1 이상으로 각각에 대해 4개의 인자를 추출하였고 베리맥스(varimax) 회전법을 이용하여 산출하였다. 이러한 방법으로 황사와 비황사 기간의 에어로졸 성분에 대해 요인분석을 실시한 결과를 Table 23에 수록하였다. 먼저 황사 입자의 구성성분을 대상으로 요인분석을 실시한 결과에서는 총 84.7%의 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자는 26.1%의 설명력을 보였고 해염 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 이 0.84, 0.84, 토양 성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Fe, Ba, Mn이 0.74, 0.80, 0.76, 0.79의 높은 적재값을 나타내어 해염요인과 토양 요인이 혼재되어 있는 결과를 나타내었다. 두 번째 인자는 23.8%의 설명력을 보였고,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , Pb, Ni 등이 모두 0.5 이상의 높은 적재값을 나타내었으며, 세 번째 인자는 21.4%의 설명력을 보였고,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , S, Ti, Cu, V, Co가 0.7 이상의 적재값을 보여 두 번째 인자와 세 번째 인자 모두 주로 인위적 요인에 의한 배출원의 특성을 나타내었다. 네 번째 인자는 13.3%의 설명력을 보이고, Al, Na, Ca, K가 0.74, 0.82, 0.74, 0.53의 높은 적재값을 나타내었다. 이러한 결과로 보아 황사 입자는 토양과 해염, 인위적 요인의 순으로 영향을 받는 것으로 판단된다.

반면에 비황사 입자의 성분들에 대한 인자분석 결과에서는 전체적으로 51.5%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자는 20.1%의 설명력을 보이고,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Na, Ca, Fe, K, Mg, Ti, Ba 등의 토양성분들이 비교적 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 요인에서는 14.3%의 설명력을 보였고 인위적 성분인  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , S의 적재값이 각각 0.83, 0.79, 0.86, 0.79으로 높은 적재값을 보였다. 세 번째 인자는 8.6%의 설명력을 보이고  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 이 각각 0.77, 0.75로 비교적 높은 적재값을 보여 해염의 특성을 나타내었다. 네 번째 인자는 8.6%의 설명력을

보였고,  $Mg^{2+}$ 와  $NO_3^-$ 이 각각 0.58, 0.56의 적재값을 나타내었다. 이러한 결과를 종합적으로 보면, 비황사 입자들은 토양, 인위, 해염 순으로 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다.

Table 23. Factor analysis for atmospheric aerosol components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods.

Species	Asian Dust				Non-Asian Dust			
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
$NH_4^+$	-0.26	<b>0.79</b>	0.31	-0.17	-0.19	<b>0.83</b>	0.02	-0.08
$Na^+$	<b>0.84</b>	-0.46	-0.02	-0.05	0.01	-0.19	<b>0.77</b>	0.23
$K^+$	-0.52	<b>0.84</b>	-0.01	-0.04	-0.15	<b>0.79</b>	0.02	-0.03
nss- $Ca^{2+}$	<b>0.74</b>	-0.44	-0.05	0.15	<b>0.66</b>	0.20	-0.02	0.39
$Mg^{2+}$	0.22	0.14	<b>0.90</b>	0.36	0.30	-0.09	0.14	<b>0.58</b>
nss- $SO_4^{2-}$	0.12	<b>0.92</b>	0.24	-0.06	-0.04	<b>0.86</b>	0.00	-0.17
$NO_3^-$	0.31	0.32	<b>0.80</b>	-0.37	0.51	0.06	0.13	<b>0.56</b>
$Cl^-$	<b>0.84</b>	-0.01	-0.01	0.27	0.01	-0.16	<b>0.75</b>	0.16
S	0.28	0.50	<b>0.74</b>	0.25	0.14	<b>0.79</b>	-0.08	-0.24
Al	0.64	-0.13	-0.05	<b>0.74</b>	<b>0.79</b>	0.02	0.06	0.18
Na	0.05	-0.25	0.27	<b>0.82</b>	<b>0.50</b>	-0.14	0.11	0.12
Ca	0.63	-0.06	0.00	<b>0.74</b>	<b>0.77</b>	-0.03	0.05	-0.08
Fe	<b>0.80</b>	-0.14	0.26	0.39	<b>0.63</b>	0.08	-0.04	0.37
K	0.21	0.75	0.04	<b>0.53</b>	<b>0.65</b>	0.08	0.00	-0.12
Mg	<b>0.83</b>	0.21	-0.03	-0.15	<b>0.77</b>	-0.12	0.07	-0.08
Zn	<b>0.58</b>	-0.29	-0.40	-0.33	0.23	<b>0.46</b>	-0.02	0.32
Pb	-0.11	<b>0.62</b>	-0.19	0.55	0.25	<b>0.49</b>	-0.23	0.18
Ti	-0.01	0.03	<b>0.71</b>	0.07	<b>0.65</b>	-0.06	-0.13	-0.08
Ba	<b>0.76</b>	0.04	0.38	-0.17	<b>0.62</b>	0.03	0.17	-0.28
Sr	<b>0.85</b>	-0.12	0.21	0.03	<b>0.44</b>	0.11	0.31	-0.30
Cr	-0.29	<b>0.89</b>	0.12	0.03	0.26	0.13	0.28	-0.52
Mn	<b>0.79</b>	-0.30	0.49	-0.15	<b>0.65</b>	0.14	-0.17	0.28
Ni	-0.06	<b>0.82</b>	-0.24	-0.23	-0.09	-0.12	<b>-0.43</b>	0.07
Cu	0.06	-0.51	<b>0.85</b>	0.08	0.12	0.35	-0.40	0.00
V	0.12	0.12	<b>0.98</b>	0.07	0.03	<b>0.64</b>	-0.12	-0.08
Mo	-0.45	<b>0.70</b>	0.43	-0.09	0.01	0.05	<b>-0.66</b>	0.25
Co	-0.05	0.47	<b>0.80</b>	0.28	0.47	0.23	-0.30	0.00
Cd	-0.19	0.06	0.11	<b>0.65</b>	0.18	0.27	0.00	<b>-0.69</b>
Eigenvalue	7.3	6.7	6.0	3.7	5.6	4.0	2.4	2.4
Variance(%)	26.1	23.8	21.4	13.3	20.1	14.3	8.6	8.6
Cumulative(%)	26.1	50.0	71.4	84.7	20.1	34.4	43.0	51.5

## 6. 역궤적 분석에 의한 기류 유입경로 조사

제주도 대기질은 아시아 대륙에서 이동하는 월경성 장거리 이동 오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 나타나고 있다. 따라서 주요 대기 에어로졸 성분들의 장거리 이동 및 유입 경로를 파악하는 것은 의미가 있다. 본 연구에서는 역궤적(backward trajectory) 분석을 통해 기류의 이동궤적을 추적함으로써 에어로졸 성분들의 유입경로를 조사하였다.

역궤적 분석은 미국해양대기국 (NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 HYSPLIT 4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였고, 풍향, 풍속 자료는 NOAA의 북반구 FNL (FiNaL run at NCEP) 자료와 GDAS (Global Data Assimilation System)를 이용하였다. 그리고 중국대륙에서 발생한 대기오염물질의 경우, 대략 4일 이내에 한반도에 도달한다는 점을 감안하여 역궤적 분석의 모사시간은 5일(120시간)로 설정하였고, point의 간격은 6시간으로 선택하였다. 또 측정 지점의 좌표는 고산 (33.28 °N, 127.17 °E)을 기점으로 선정하였고, 출발점 고도는 850 mb 면인 1500 m로 설정하였으며, 출발시간은 해당 날짜의 매 00 UTC로 정하였다(국립환경과학원, 2007).

본 연구에서는 2008년 봄철에 4회, 여름철 3회, 가을철 2회, 그리고 2009년 봄철에 5회, 여름과 가을철에 각각 3회씩 총 20회에 걸쳐 에어로졸 시료를 채취하였고, 이 시점을 기준으로 기단의 이동궤적을 추적하였다. 기류의 이동경로는 제주도 고산지역을 중심으로 5개의 구간으로 분류하였다. 이동 구간은 중국 남부지역(I 구간), 중국 북부지역(II 구간), 한반도지역(III 구간), 동해와 일본지역(IV 구간), 북태평양(V 구간)의 5구간으로 분류(Figure 20)하였다. 이렇게 이동구간을 분류한 결과, I 구간을 통해 기류가 유입된 경우가 4차, II 구간을 통한 경우가 1~3, 6~14, 18~20차, IV 구간이 15, 17차, V 구간이 5, 16차이었으며, 한반도 지역(III 구간)을 통과한 경우는 없었다. 또 각 구간에서의 유입 빈도를 살펴보면 II 구간에서의 유입이 20회 중 15회에 이르는 75.0%의 가장 높은 빈도를 보였다(Figure 21).

이를 기초로 각 구간에 대한 수용성 이온성분의 평균농도를 구간별로 비교하

였고, 그 결과를 Table 24에 수록하였다. 먼저  $nss-SO_4^{2-}$ 과  $nss-Ca^{2+}$ 의 농도를 비교해 본 결과, 두 성분은 모두 II구간 > I구간 > V구간 > IV구간 순으로 높은 농도를 나타내었고, 중국 북부지역을 통과했을 때가 북태평양으로부터 이동했을 때에 비해 각각 5.2배, 12.8배 더 높은 농도를 나타내었다. 그리고  $K^+$ ,  $Cl^-$ 은 II구간 > V구간 > I구간 > IV구간 순으로 높게 나타났고, 이 성분 역시 중국 북부지역에서 기류가 유입되었을 때가 북태평양으로부터 이동했을 때에 비해 각각 7.1배, 2.8배 더 농도가 상승하였다. 또  $Na^+$  성분은 II구간 > V구간 > IV구간 > I구간의 순서를 보였고, 모든 이온 성분들이 II구간에서 가장 높은 농도를 나타내었다.

또한 원소성분의 평균농도는 각 구간별로 분류하였고, 그 결과를 Table 25에 정리하였다. 원소성분 중에서 가장 고농도인 S과 주요 토양성분인 Al, Ca, Fe은 II구간 > I구간 > V구간 > IV구간 순으로 높은 농도를 나타내었다. 그리고 중국 북부지역을 통과했을 때가 북태평양으로부터 이동했을 때에 비해 S, Al, Ca, Fe 농도가 각각 3.2, 5.5, 4.0, 3.7배 더 높은 경향을 나타내었다. 또 비교적 미량의 원소성분인 Ti, Ba, Cd는 I구간, Sr, Cr은 V구간, Ni은 IV구간에서 높은 농도를 나타냈으며, 이 여섯 성분을 제외한 다른 성분들은 II구간(중국 북부지역)에서 유입되었을 때 높은 농도를 보였다. 이처럼 대부분의 성분들이 II구간에서 높은 농도를 보이는 것은 황사의 영향뿐만 아니라 중국대륙에서 각종 오염물질들이 편서풍을 타고 제주도로 유입되고 있기 때문으로 판단된다.

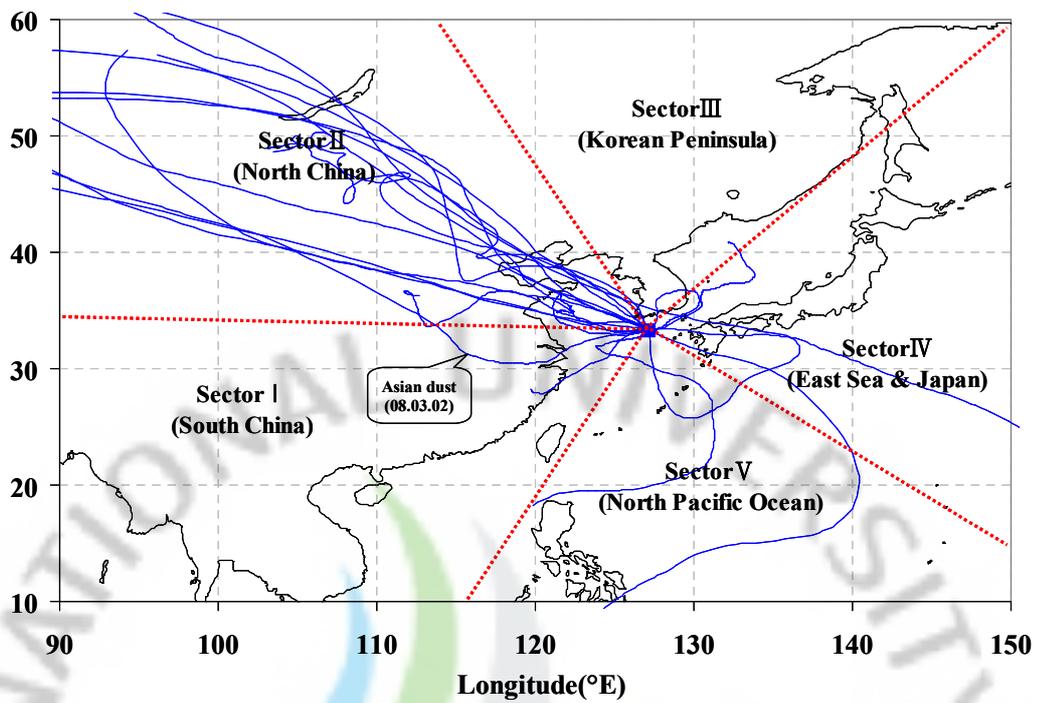


Figure 20. Divisional sector classification of inflow pathways of air mass during study periods.

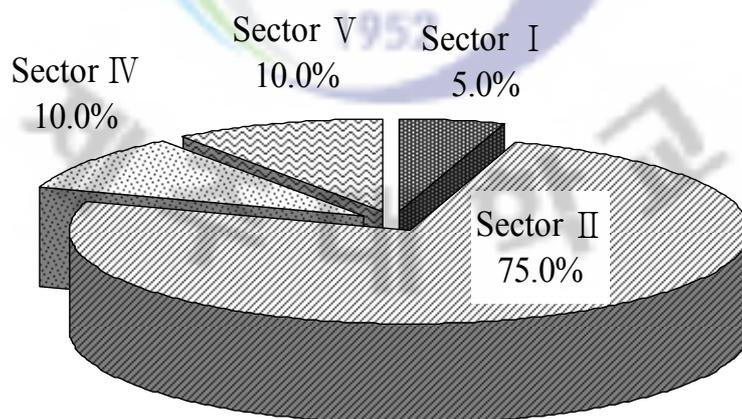


Figure 21. Sectional frequencies of air mass inflow.

Table 24. Sectional concentrations of ionic components corresponding to the inflow pathway of air mass.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			
	Sector I	Sector II	Sector IV	Sector V
$\text{NH}_4^+$	1.29	3.23	1.44	1.00
$\text{Na}^+$	1.84	3.39	2.22	2.69
$\text{K}^+$	0.32	1.34	0.19	0.36
nss- $\text{Ca}^{2+}$	0.53	2.17	0.17	0.24
$\text{Mg}^{2+}$	0.07	0.54	0.41	0.20
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	6.45	11.79	2.28	4.56
$\text{NO}_3^-$	3.14	5.60	2.42	1.53
$\text{Cl}^-$	3.16	4.31	1.54	3.80

Table 25. Sectional concentrations of elemental components corresponding to the inflow pathway of air mass.

Species	Concentration ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )			
	Sector I	Sector II	Sector IV	Sector V
S	3404.3	5004.6	1540.5	2390.4
Al	949.0	1272.5	232.0	462.6
Na	575.8	1194.2	437.0	325.9
Ca	877.3	915.8	226.6	354.4
Fe	328.7	874.1	237.9	282.6
K	633.3	804.0	97.9	249.9
Mg	399.7	644.8	272.0	376.4
Zn	51.5	151.6	42.9	66.2
Pb	39.7	76.4	41.6	28.8
Ti	120.8	73.2	18.3	35.3
Ba	95.5	55.7	9.2	46.3
Sr	52.8	33.3	3.5	54.7
Cr	42.0	30.7	7.7	49.2
Mn	9.8	31.4	5.9	9.1
Ni	22.5	20.5	49.6	21.1
Cu	13.7	17.5	11.6	15.3
V	11.4	11.4	6.4	5.9
Mo	2.5	7.6	7.1	5.3
Co	4.5	6.2	3.9	4.8
Cd	12.3	6.0	1.4	4.0

## IV. 결 론

제주도 고산지역에 Cascade Impactor(다단식 분진채취기)를 설치하여 2008년 3월부터 2009년 10월까지 총 20차례에 걸쳐 얻은 160개의 대기 에어로졸 시료를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 각 단별 질량농도는  $1.05 \sim 31.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 나타내었고, 시료채취 시기별로 질량농도는 1차 > 7차 > 2차 > 10차 > 6차 > 3차 > 19차 > 9차 > 20차 > 14차 > 18차 > 12차 > 11차 > 5차 > 17차 > 4차 > 8차 > 13차 > 15차 > 16차의 순으로 높은 농도를 보였다. 입경분포를 살펴본 결과, 3차는 조대 입자에서 높은 분포를 보이는 일산형 분포를 나타내었고 6차, 9차에서는 3극 분포를 나타내었다. 그 외에는 대부분  $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 와  $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$  범위에서 농도가 높은 이산형 분포로 나타났다.
2. 수용성 성분들의 평균 농도는  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$  순으로 높게 나타났으며, 해염 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  과 토양 성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은  $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 의 조대 입자에서 높은 농도를 보이고, 인위적 성분인  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 은  $0.7 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 의 극미세 입자에서 높은 농도를 나타내는 이산형 분포를 나타내었다. 인위적 성분인  $\text{NO}_3^-$ 은  $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 의 조대 입자에서의 분포가 높게 나타나 토양 성분 또는 해염 성분과 결합하여  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  또는  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 형태로 유입된 것으로 판단된다. 입자 크기에 따른 성분 조성에 있어서는, 인위적 성분( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ )은 극미세(86.1%) > 미세(69.3%) > 조대 입자(46.6%)의 순으로 높은 조성을 보였으며, 해염 성분( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )과 토양 성분( $\text{nss-Ca}^{2+}$ )는 조대 > 미세 > 극미세 입자의 순으로 높은 함량을 나타내었다. 계절변화에서  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 은 봄에 높은 농도를 나타내었고,  $\text{Cl}^-$ 은 여름에,  $\text{Na}^+$ 은 가을에 가장 높게 나타났다.
3. 원소 성분의 평균농도는  $\text{S} > \text{Al} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{V} > \text{Mo} > \text{Co} > \text{Cd}$ 의 순으로

나타났다. 토양 성분인 Al, Fe, Ca은 4.7~5.8  $\mu\text{m}$ 의 조대 입자에서 일산형 분포를 나타내었으며, 인위적 성분인 S, Pb은 0.7~1.1  $\mu\text{m}$ 에서 높은 분포를 나타내는 이산형 분포를 보였다. 조성을 살펴보면, 인위적 성분(S, Zn, Pb)이 극미세(72.0%) > 미세(47.2%) > 조대 입자(28.4%)의 순으로 높은 함량을 보였으며, 해양 성분(Na, Mg)는 조대(21.1%) > 미세(18.4%) > 극미세 입자(8.3%), 토양 기원의 성분(Al, Ca, Fe)는 조대(38.6%) > 미세(24.9%) > 극미세 입자(11.6%)의 순으로 높은 함량을 나타내었다. 계절변화에서 Ni, Cu, Mo를 제외한 모든 성분이 봄철에 가장 높은 농도를 보였고 Al, Na, Ca, Fe 등의 토양 기원의 성분과 인위적 성분인 Zn, Pb는 봄 > 가을 > 여름 순으로 나타났다.

4. 황사와 비황사 시의 비교에서, AD/NAD의 결과,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Na, Ca, Fe, Mg, Ti의 AD/NAD 비가 10이상으로 매우 높게 나타남으로써 황사 시 인위적 요인과 토양 발생기원의 성분들이 다량으로 유입되고 있음을 나타내었고, 입경 분포를 살펴본 결과, 극미세 입자에 주로 존재하는  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 이 조대 입자에서도 높은 분포를 나타내는 이산형 분포를 보였으며 대부분의 성분이 조대 입자에서 높은 분포를 보였다. 요인분석 결과, 황사 시에는 토양 그리고 해양 > 인위적 요인 순으로, 비황사 시에는 토양 > 인위 > 해양의 순으로 영향을 나타내었다.
5. 기단의 이동 궤적에 따라 에어로졸 성분의 농도를 비교해 본 결과, 중국북부 (Sector II)에서의 유입이 75.0%의 빈도를 나타내었고, 미량성분인 Ti, Ba, Sr, Cr, Ni, Cd를 제외한 모든 성분들이 가장 높은 농도를 나타내었다. 황사 시에 기단의 이동은 sector II에 속하며, 몽고와 중국지역을 거쳐 제주도로 유입된 것으로 확인되었다. 비황사 기간 또한 봄철에 몽고와 중국지역을 거쳐 유입된 날이 많았으며 황해와 동해, 또는 태평양을 통해 제주도로 유입된 경로도 조사되었다.

## V. 참 고 문 헌

- 강병욱, 이학성, 김희강 (1997) 청주지역 산성 가스상물질과 미세 입자의 계절 변동 특성, 한국대기보전학회지, 13(5), 333-343.
- 국립환경연구원 (2005) 배경농도지역 장거리 이동 오염물질 집중 조사 V, 최종 보고서, p301.
- 김병근, 김유준, 은승희 (2008) 지상원격관측(AERONET)을 통한 한반도 주변 에어로솔 광학특성 분석, 한국대기환경학회지, 24(6), 629-640.
- 김수향, 김혜민, 남중식, 김유정, 성하경, 한진석, 김조천, 선우영 (2006) 배경지역에서 관측한 입자성분 중 수용성 성분의 입경별 오염원 추정, 한국대기환경학회 2006 추계학술대회 논문집.
- 김애리, 이병규 (2006) 2006년도에 발생한 울산지역 황사의 입경별 농도 분포 특성연구, 한국대기환경학회 2006 추계학술대회 논문집, 377-378.
- 김영성 (2003) 대기 중 잔류성 유기오염물질과 중금속의 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 19(2), 113-132.
- 김용완, 김준연, 이채연, 전진호, 문덕환, 신해림, 이종태, 이명철, 김성천, 배기택 (1986) 부산의 대기오염조사, 예방의학회지, 19(2), 252-262.
- 김용표 (2006) 서울의 미세먼지에 의한 대기오염, 한국대기환경학회지, 22(5), 535-553.
- 김용표, 배귀남, 지준호, 진현철, 문길주 (1999) 제주도 고산에서의 에어로솔 입경 분포별 조성: 1998년 4월 측정 연구, 한국대기환경학회지, 15(5), 677-685.
- 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
- 김필수, 김윤장, 이양호, 조숙현, 안승태 (1986) 도시대기 aerosol의 입자직경 0.01 ~1.0 $\mu$ m범위의 농도변화 특성, 한국대기보전학회지, 2(2), 41-50.
- 김희강, 신상은, 김승학 (1986) 도시대기중 황산염과 질산염의 입도분포에 관한 연구, Ibid, 2(1), 33-39.

- 박기형, 조정구, 유은철, 유평중, 류병순, 부산지역 대기중 황산염 및 암모늄 이온의 입경분포 특성, 한국대기환경학회 2010 춘계학술대회 논문집, p526.
- 손동현, 신경순 (1990) 도시 대기 부유분진 중 음이온의 농도, 약학회지, 34(3), 206-21.
- 손지영, 조용성, 김윤신, 이종태, 김연정 (2009) 도시 대기오염의 위해 평가에 있어서 황사효과 분석-서울시 총사망 및 원인별 사망률에 미치는 영향, 한국환경보건학회지, 35(4), 249-258.
- 송정민 (2008) 2006년 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 입경별 조성 특성, 제주대학교 석사학위 논문.
- 송정화(2005) 제주도 대기부유분진의 입경별 조성 특성, 제주대학교 석사학위 논문.
- 신동천, 정용, 김종만, 임영욱 (1994) 서울시 대기 부유 분진 중 중금속에 대한 발암 유해성 평가, 한국대기보존학회지, 10(2), p105-115.
- 신훈중, 이태정, 김동술 (1996) 대기부유분진 중 미량 금속원소의 입경별 농도분포에 관한 연구, 한국대기보존학회지, 12(1), 67-77.
- 오미석, 이태정, 김동술 (2009) 수원지역 분진의 입경별 이온 성분 분포특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 25(1), 46-56.
- 이혜분, 김동술, 이진홍, PM-10 내 중금속의 장기간 평균농도 및 위해도 평가, (1996), 한국대기보존학회지, 12(5), 555-566
- 임영욱, 정용 (1989) 호흡성 분진 중의 중금속 오염도에 관한 조사 연구, 한국대기보존학회지, 5(1), 68-79.
- 전병일, 황용식, 이혁우, 양아름, 김현정, 설재환, 강영진, 김택훈, 장현석 (2005) 2004년 부산지역 미세먼지(PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>)중의 금속 농도 특성, Jour. Korean Earth Society, 26(6), 573-583.
- 정용, 신동천 (1997) 대기오염물질의 위해성 평가 및 관리기술, pp178-186, 환경부.
- 조은경 (2010) 2008년 국내 배경지역 PM<sub>10</sub> 및 PM<sub>2.5</sub> 미세먼지의 화학 조성 분석, 제주대학교 석사학위 논문.
- 지준호, 배귀남, 황정호 (2001) 대기 에어로졸 측정용 3단 임팩터의 설계 및 성능

- 평가, 한국대기환경학회지, 17(6), 441-450.
- 최금찬, 박정호, 임경택 (1994) 대기 에어로졸중 음이온 성분에 대한 입경분포의 변화특성, 한국대기보전학회지, 10(2), 124-129.
- 한지현, 이미혜, 김영성 (2008) 전국 도시대기 측정망의 2000~2005년 PM<sub>10</sub> 농도 군집분석, 한국대기환경학회지, 24(3), 300-309.
- 환경처 (1992) 환경백서.
- 황인조, 김동술 (1998) Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 24(1), 11-23.
- Alpert, D. J and P. K. Hopke (1980) A quantitative determination of source in Bostonurban aerosol, *Atmospheric Environment*, 14A, 137-1146.
- Alpert, D. J., Hopke, P. K. (1981) A determination of the sources of airborne particles collected during the regional air pollution study, *Atmos. Environ.*, 15, 675-686.
- Anderson, E.L. (1984) The use of risk assessment to evaluate health risk from exposure to toxic substances, unpublished material.
- Andreae, M.O., Crutzen, P.J. (1997) Atmospheric aerosols : biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science* 276, 1052-1058.
- 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](http://www.kma.go.kr/dust_02_01.jsp).
- Bowen, H. J. M. (1966) Trace Elements in Bio-Chemistry, Academic press, New York, P.39.
- Chow. J.C. (1995) Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, *Air & Waste Manage. Assoc.*, 45, 324-328.
- EPA (1982) Air Quality Criteria for Particulate Matter and Sulfur Oxides, Environmental Protection Agency Publ. No. EPA-600/8-82-029.
- 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.
- 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, *J. Geophys. Res.*, 101, 12601–12611.
- Heyder, J. (2004) Deposition of inhaled particles in the human respiratory tract and consequences for regional targeting in respiratory drug delivery. *Proceedings of the American Thoracic Society*, 1, 315–320.
- Hidy, G.M. (1972) *Aerosols and Atmospheric Chemistry*, Academic Press.
- Hinds, W.C. (1982) *Aerosol technology—properties, behavior, and measurement of airborne particles*, John Wiley & Sons, 211–232.
- Ho, K.F., S.C. Lee, C.K. Chan, J.C. Yu, J.C. Chow, X.H. Yao (2003) Characterization of chemical species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Hong-Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31–39.
- Hopke, P.K. (1985) *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- Huebert et al. (1998) Web page in <http://saga.pmel.noaa.gov/aceasia/prospecus122198.html>
- Jones, K.C. and P. de Voogt (1999) Persistent organic pollutant (POPs): state of the science, *Environmental Pollution*. 100. 209–221.
- Kadowaki, S. (1976) Size distribution of atmospheric total aerosols, sulfate, ammonium and nitrate particle in the Nagoya area, *Atmos. Environ.*, 10, 39–43.
- Kadowaki, S. (1976) Size distribution of atmospheric total aerosols, sulfate, ammonium and nitrate particle in the Nagoya area, *Atmos. Environ.*, 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 D.L. Savoie (1998) The pH of deliquesced sea-salt aerosol in polluted marine air, *Geophysical Research Letters*, 25, 2181-2184.
- Liang, J.Y. and M.Z. Jacobson (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.
- Lighty, J.S. Veranth, J.M. and Sarofim, A.F. (2000) Combustion aerosol: Factors governing their size and composition and implication to human health, *J. Air waste Manag. Assoc.*, 50(9), 1565-1618.
- 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, *J. Geophys.Res.*, 103, 16037-16084.
- Linn, W.S., E.L. Avol, D.A. Shamoo, 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.
- Maenhaut, W., De Ridder, D.J.A., Fernandez-Jimenez, M.T., Hooper, M.A., Hooper, B., Nurhayati, M. (2002) Long-term observations of regional aerosol composition at two sites in Indonesia. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189, 259-265.
- Möller, D. (1990) The Na/Cl ratio in rainwater and the seasalt chloride cycle, *Tellus*, 42B, 254-262.
- Monn, C., Carabias, V., Junker, M., Waeber, R., Karrer, M., Wanner, H. U. (1997) Small-scale spatial variability of particulate matter < 10  $\mu$  m( $PM_{10}$ ) and nitrogen dioxide. *Atmospheric Environment*, 31, 2243-2247.
- Nag, S., A.K. Gupta, and U.K. Mukhopadhyay (2005) Size distribution of

- atmospheric aerosols in Kolkata, India and the assessment of pulmonary deposition of particles mass, *Indoor and Build Enviroment*, 14(5), 381-389.
- 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<sub>2.5</sub> particles in the urban air of a town situated close to a steel works, *Atmospheric Environment*, 37(8), 1013-1022.
- P. Middleton and C. S. Kiang (1979) Relative Importance of Nitrate And Sulfate Aerosol Production Mechanisms in Urban Atmospheres, *Ann Arbor Science*, 269-288.
- 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.
- Ro C. U., K.Y. Oh, H.K. Kim, Y. Chun, J. Osan, J. Hoog, and R. Grieken (2001) Chemical speculation of individual atmospheric particles using low-Z electron probe X-ray microanalysis: characterizing Asian Dust deposited with rainwater in Seoul, Korea, *Atomspheric Enviroment*, 35, 4995-5005.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*, ohn Wiley & Sons Inc., 1326pp.
- Sirois. A. and W. Fricke (1992) Regionally representative daily air concentration of acid-related substances in canada, *Atmospheric Environment*, 26A(4), 593-607.
- Stelson, A, W, Friedlander, S, K, Seinfeld, J, H(1979) A note on the equilibrium

- relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate, *Atmos. Environ.*, 13, 369-371.
- Svartengren, M., Anderson, M., Philipson, K. and Camner, P. (1989) Human lung deposition of particles suspended in air or in helium/oxygen mixture. *Experimental Lung Research*, 15(4), 575-585.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1997) Regional approaches to improving air quality, EPA/ 451-K-97-001. Research Triangle Park. NC.
- 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.
- Wada, Y. (1917) A report of gistorical observation record in Korea. Chowun-Chongdokbu, Incheon.
- 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.
- WHO. (1987) Air quality guideline for Europe, WHO Regional Pub, European Series No. 23.
- Willison, M.J., A.G. Clarke, and E.M. Zeki (1985) Seasonal variation in atmospheric aerosol concentration and composition at urban and rural sites in Northern England, *Atmos. Environ.*, 19(7), 1081-1089.
- 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<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, and aerosol species on Bermuda, *Atmos. Environ.*, 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.

