



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

제주도 고산지역과 한라산 1100 고지 PM<sub>10</sub>,  
PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 성분의 배경농도 비교



濟州大學校 大學院

化學科

金 幸 範

2011年 2月

# 제주도 고산지역과 한라산 1100 고지 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 성분의 배경농도 비교

指導教授 姜 昌 禧

金 幸 範

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2011年 2月

金幸範의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 \_\_\_\_\_ ㉠

委 員 \_\_\_\_\_ ㉠

委 員 \_\_\_\_\_ ㉠

濟州大學校 大學院

2011年 2月

Comparison of Background Level Concentrations  
of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> Aerosol Components at Gosan  
and Mt. Halla-1100 Sites, Jeju Island

Haeng-Bum Kim  
(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 .....	vi
ABSTRACT .....	x
I. 서 론 .....	1
II. 연구 방법 .....	3
1. 측정소 설비 및 측정기기 .....	3
1) 측정소 설비 .....	3
2) 측정기기 .....	3
2. 대기 에어로졸 시료의 채취 및 분석 .....	6
1) PM <sub>10</sub> 에어로졸 시료 채취 .....	6
2) PM <sub>2.5</sub> 에어로졸 시료 채취 .....	6
3) 입경별 에어로졸 시료 채취 .....	7
4) 질량농도 측정 .....	7
5) 수용성 성분 분석 .....	7
6) 원소 성분 분석 .....	9
III. 결과 및 고찰 .....	12
1. PM <sub>10</sub> 과 PM <sub>2.5</sub> 미세먼지 농도 .....	12
1) PM <sub>10</sub> 과 PM <sub>2.5</sub> 질량농도 측정 결과 .....	12
2) 자동측정망 PM <sub>10</sub> 질량농도와의 비교 .....	19
2. 분석 데이터의 이온 수치 비교 .....	21
3. PM <sub>10</sub> 에어로졸 성분의 농도 비교 .....	24
1) 이온성분의 농도 및 조성 .....	24
2) 원소성분의 농도 및 조성 .....	28
3) 고산과 한라산 1100 고지 PM <sub>10</sub> 이온농도 비교 .....	35
4. PM <sub>2.5</sub> 에어로졸 성분의 농도 비교 .....	38

1) 이온성분의 농도 및 조성 .....	38
2) 고산과 한라산 1100 고지 PM <sub>2.5</sub> 이온농도 비교 .....	43
5. PM <sub>10</sub> 과 PM <sub>2.5</sub> 이온성분 농도 비교 .....	45
6. 황사 시의 PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub> 에어로졸 조성 특성 .....	50
7. 입경별 화학 조성 비교 .....	64
8. 대기 에어로졸의 발생기원 .....	73
1) 성분들 간의 상관성 비교 .....	73
2) 해양 및 토양의 영향 .....	80
3) 에어로졸 성분의 발생기원 .....	84
9. 대기오염물질의 유입 경로 .....	91
IV. 결    론 .....	106
V. 참    고    문    헌 .....	108



## List of Tables

Table 1. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for IC analysis. (n=7) .....	9
Table 2. Instrumental conditions and Instrumental detection limit (IDL) for ICP-OES analysis. ....	10
Table 3. Mass concentrations of PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> aerosol components and meteorological parameters at Gosan Site. ....	14
Table 4. Mass concentrations of PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> aerosol components and meteorological parameters at Mt. Halla-1100 Site. ....	15
Table 5. Concentrations of PM <sub>10</sub> ionic components at Gosan Site. ....	25
Table 6. Concentrations of PM <sub>10</sub> ionic components at Mt. Halla-1100 Site. ....	25
Table 7. Concentrations of PM <sub>10</sub> elemental components at Gosan Site. ....	30
Table 8. Concentrations of PM <sub>10</sub> elemental components at Mt. Halla-1100 Site. ....	31
Table 9. Comparison of PM <sub>10</sub> ionic concentrations at Gosan Site and Mt. Halla-1100 Site. ....	35
Table 10. Concentrations of PM <sub>2.5</sub> ionic components at Gosan Site. ....	39
Table 11. Concentrations of PM <sub>2.5</sub> ionic components at Mt. Halla-1100 Site. ....	39
Table 12. Comparison of PM <sub>2.5</sub> ionic concentrations at Gosan Site and Mt. Halla-1100 Site. ....	43
Table 13. Concentrations and their ratios of ionic components in PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> aerosols at Gosan Site. ....	47
Table 14. Concentrations and their ratios of ionic components in PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> aerosols at Mt. Halla-1100 Site. ....	47
Table 15. Concentrations and their ratios of PM <sub>10</sub> ionic components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods at Gosan Site. ....	55

Table 16. Concentrations and their ratios of PM <sub>10</sub> ionic components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods at Mt. Halla-1100 Site. ....	55
Table 17. Concentrations and their ratios of PM <sub>10</sub> elemental components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods at Gosan Site. ....	56
Table 18. Concentrations and their ratios of PM <sub>10</sub> elemental components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods at Mt. Halla-1100 Site. ....	57
Table 19. Concentrations and their ratios of PM <sub>2.5</sub> ionic components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods at Gosan Site. ...	58
Table 20. Concentrations and their ratios of PM <sub>2.5</sub> ionic components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods at Mt. Halla-1100 Site. ....	58
Table 21. Concentration of size-segregated aerosol components during the whole study period at Gosan Site. ....	66
Table 22. Concentrations of size-segregated aerosol components during the whole study period at Mt. Halla-1100 Site. ....	66
Table 23. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 1st study period at Gosan Site. ....	67
Table 24. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 2nd study period at Gosan Site. ....	67
Table 25. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 1st study period at Mt. Halla-1100 Site. ....	68
Table 26. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 2nd study period at Mt. Halla-1100 Site. ....	68
Table 27. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 3rd study period at Mt. Halla-1100 Site. ....	69

Table 28. Seawater enrichment factor values for ionic components of PM <sub>10</sub> aerosol. ....	80
Table 29. Soil enrichment factor values for elemental components of PM <sub>10</sub> aerosol. ....	82
Table 30. Results of rotated varimax factor analysis for PM <sub>10</sub> components at Gosan. ....	86
Table 31. Results of rotated varimax factor analysis for PM <sub>10</sub> components at Mt. Halla-1100 Site. ....	87
Table 32. Results of rotated varimax factor analysis for PM <sub>2.5</sub> components at Gosan Site. ....	88
Table 33. Results of rotated varimax factor analysis for PM <sub>2.5</sub> components at Mt. Halla-1100 Site. ....	89
Table 34. Sectional concentrations of PM <sub>10</sub> ionic components corresponding to the inflow pathways of air parcels at Gosan Site. ....	98
Table 35. Sectional concentrations of PM <sub>10</sub> ionic components corresponding to the inflow pathways of air parcels at Mt. Halla-1100 Site. ....	98
Table 36. Sectional concentrations of PM <sub>10</sub> elemental components corresponding to the inflow pathways of air parcels at Gosan Site. ....	99
Table 37. Sectional concentrations of PM <sub>10</sub> elemental components corresponding to the inflow pathways of air parcels at Mt. Halla-1100 Site. ....	100
Table 38. Sectional concentrations of PM <sub>2.5</sub> ionic components corresponding to the inflow pathways of air parcels at Gosan Site. ....	101
Table 39. Sectional concentrations of PM <sub>2.5</sub> ionic components corresponding to the inflow pathways of air parcels at Mt. Halla-1100 Site. ...	101

## List of Figures

Figure 1. Variations of PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> mass concentrations at Gosan Site. ....	17
Figure 2. Variations of PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> mass concentrations at Mt. Halla-1100 Site. ....	17
Figure 3. Comparison of PM <sub>10</sub> mass concentrations between this study and Gosan Observation Network. ....	18
Figure 4. Cross correlation of PM <sub>10</sub> mass concentrations between measured data and Observation Network data at Gosan Site. ....	19
Figure 5. Cross correlation of PM <sub>10</sub> mass concentrations between measured data and Observation Network data at Mt. Halla-1100 Site. ....	19
Figure 6. Cross Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ vs. $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM <sub>10</sub> aerosol components at Gosan Site. ....	21
Figure 7. Cross Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ vs. $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM <sub>2.5</sub> aerosol components at Gosan Site. ....	21
Figure 8. Cross Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ vs. $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM <sub>10</sub> aerosol components at Mt. Halla-1100 Site. ....	22
Figure 9. Cross Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ vs. $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM <sub>2.5</sub> aerosol components at Mt. Halla-1100 Site. ....	22
Figure 10. Concentration comparison of PM <sub>10</sub> ionic components at Gosan Site and Mt. Halla-1100 Site. ....	26
Figure 11. Composition ratio of PM <sub>10</sub> ionic components at Gosan Site. ....	26
Figure 12. Composition ratio of PM <sub>10</sub> ionic components at Mt. Halla-1100 Site. ....	27
Figure 13. Comparison of S, Al, Fe, Ca, Na, K and Mg concentrations in PM <sub>10</sub> aerosols at Gosan Site and Mt. Halla-1100 Site. ....	32

Figure 14. Comparison of Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Pb, Cr, Cu, Ni, Co, Mo and Cd concentrations in PM <sub>10</sub> aerosols at Gosan Site and Mt. Halla-1100 Site. ....	32
Figure 15. Composition ratio of PM <sub>10</sub> elemental components at Gosan Site. ....	33
Figure 16. Composition ratio of PM <sub>10</sub> elemental components at Mt. Halla-1100 Site. ....	33
Figure 17. Daily comparison of PM <sub>10</sub> ionic concentrations at Gosan Site and Mt. Halla-1100 Site. ....	36
Figure 18. Comparison of PM <sub>2.5</sub> ionic concentrations between Gosan Site and Mt. Halla-1100 Site ....	40
Figure 19. Composition ratio of PM <sub>2.5</sub> ionic components at Gosan Site. ....	40
Figure 20. Composition ratio of PM <sub>2.5</sub> ionic components at Mt. Halla-1100 Site. ....	41
Figure 21. Daily comparison of PM <sub>2.5</sub> ionic concentrations at Gosan Site and Mt. Halla-1100 Site. ....	43
Figure 22. PM <sub>2.5</sub> /PM <sub>10</sub> ratios of ionic component concentrations ....	48
Figure 23. MTSAT-1R IODI images during Asian Dust event periods. ....	54
Figure 24. Comparison of ionic concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust events in PM <sub>10</sub> aerosols at Gosan Site. ....	59
Figure 25. Comparison of ionic concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust events in PM <sub>10</sub> aerosols at Mt. Halla-1100 Site. ....	59
Figure 26. Comparison of elemental concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust events in PM <sub>10</sub> aerosols at Gosan Site. ....	60
Figure 27. Comparison of elemental concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust events in PM <sub>10</sub> aerosol components at Mt. Halla-1100 Site. ....	61

Figure 28. Comparison of ionic concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust events in PM <sub>2.5</sub> aerosols at Gosan Site. ....	62
Figure 29. Comparison of ionic concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust events in PM <sub>2.5</sub> aerosols at Mt. Halla-1100 Site. ....	62
Figure 30. Size distributions of ionic concentrations at Gosan Site. ....	70
Figure 31. Size distributions of ionic concentrations at Mt. Halla-1100 Site. ....	71
Figure 32. Cross correlations between nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> and nss-Ca <sup>2+</sup> components in PM <sub>10</sub> aerosols at Gosan Site. ....	75
Figure 33. Cross correlations between nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> and nss-Ca <sup>2+</sup> components in PM <sub>10</sub> aerosols at Mt. Halla-1100 Site. ....	76
Figure 34. Cross correlations between nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> and nss-Ca <sup>2+</sup> components in PM <sub>2.5</sub> aerosols at Gosan Site. ....	77
Figure 35. Cross correlations between nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> and nss-Ca <sup>2+</sup> components in PM <sub>2.5</sub> aerosols at Mt. Halla-1100 Site. ....	78
Figure 36. Five sector classification of Northeast Asia for backward trajectory analysis starting from Gosan Site based on atmospheric aerosol sampling date. ....	96
Figure 37. Five sector classification of Northeast Asia for backward trajectory analysis starting from Mt. Halla-1100 Site based on atmospheric aerosol sampling date. ....	97
Figure 38. Sectional comparison of PM <sub>10</sub> ionic concentrations corresponding to the inflow pathway of air parcels at Gosan Site. ....	102
Figure 39. Sectional comparison of PM <sub>10</sub> ionic concentrations corresponding to the inflow pathway of air parcels at Mt. Halla-1100 Site. ...	102
Figure 40. Sectional comparison of PM <sub>2.5</sub> ionic concentrations corresponding to the inflow pathway of air parcels at Gosan Site. ....	103

Figure 41. Sectional comparison of PM<sub>2.5</sub> ionic concentrations corresponding to the inflow pathway of air parcels at Mt. Halla-1100 Site. ... 103

Figure 42. Backward trajectories of air mass on May 19, 2010 at Gosan Site and Mt. Halla-1100 Site. .... 104



## ABSTRACT

The PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> aerosols have been collected at Gosan site and Mt. Halla-1100 Site in Jeju Island, and the elements as well as ionic components have been analyzed. The mass concentrations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particles were 36.9±11.2 and 23.2±9.1 µg/m<sup>3</sup> at Gosan Site, and 28.8±16.1 and 17.4±12.0 µg/m<sup>3</sup> at Mt. Halla-1100 Site, respectively. The concentrations of PM<sub>10</sub> ionic components were in the order of nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> at Gosan Site, and nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Cl<sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> at Mt. Halla-1100 Site. The concentrations of the elements were in the order of S > Al > Fe > Na > Ca > K > Mg > Pb > Ni > Zn > Cr > Mn > Co > Mo > Ti > Cu > V > Ba > Sr > Cd at Gosan Site, and S > Ca > Al > Fe > Mg > K > Na > Zn > Mn > Pb > Ti > Cr > Cu > Ba > Sr > Ni > Co > V > Mo > Cd at Mt. Halla-1100 Site. The concentrations of PM<sub>2.5</sub> ionic components have shown the order of nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> at Gosan Site, and nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> at Mt. Halla-1100 Site. The study of Asian Dust effect showed that the concentration ratios of Asian Dust to Non Asian Dust days for PM<sub>10</sub> particles of soil-originated nss-Ca<sup>2+</sup>, Al, Fe, Ca, Ti, Mn, Ba and Sr were, 2.2, 1.5, 2.7, 3.3, 2.7, 3.1, 2.9 and 2.8 at Gosan Site, and those at Mt. Halla-1100 Site were 4.0, 6.3, 6.4, 5.2, 4.5, 5.4, 4.4 and 3.7, respectively. From the study of size-distribution of aerosol components, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> were mostly in the fine mode, but NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and nss-Ca<sup>2+</sup> were distributed in the coarse mode, at both sites. From the factor analyses for the examination of the source origins, the PM<sub>10</sub> aerosol components were originated by soil > anthropogenic > marine at Gosan

Site, and soil > marine > anthropogenic at Mt. Halla-1100 site. Meanwhile, the PM<sub>2.5</sub> aerosol components were by anthropogenic > marine > soil at both sites. The backward trajectory analyses have been performed in order to investigate the inflow path of the components of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> fine dust particles. In the results, the concentrations of nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>, and Pb were high when the air parcels had been inflowed from the China continent, but relatively low when they had come through the North Pacific Ocean and East Sea. In consequence, the air quality in Jeju area seems to be influenced largely by the pollution from China.



## I. 서론

대기 에어로졸은 입자크기에 따라 물리, 화학적 특성이 다르고 인체 위해성도 다르게 나타난다. 그리고 발생 기원과 대기 환경에 따라 화학조성이 매우 다양한 양상을 보이고, 입자크기에 따라 크게 TSP (Total Suspended Particulate), PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>1.0</sub> 등으로 분류하여 관리되고 있다. 일반적으로 토양이나 해양 등의 자연적 기원에서 직접 유래하는 미세먼지는 지각과 해양 성분들이 주요 화학 조성을 나타내며 주로 직경 2.5~10 μm의 조대입자 영역에 존재한다. 반면에 인위적 또는 자연적 연소과정에서 발생하는 미세먼지는 대기 중으로 직접 방출되기도 하고 가스 상 전구물질이 복잡한 물리, 화학적 변환 경로를 거쳐 생성되며, 주요 화학 조성은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 탄소성분 등으로 직경이 2.5 μm 미만인 미세입자 영역에 존재한다 (이순봉 등, 2010). 그리고 위와 같은 미세먼지의 물리·화학적 특성은 대기 복사력, 불균일 대기화학 반응, 시정 장애, 그리고 인체 위해도 등과 밀접한 관계가 있기 때문에 이를 규명하기 위한 연구가 다양하게 이루어지고 있다. 또 이러한 미세먼지의 오염 현상은 넓은 지역에 걸쳐 광역적으로 나타날 수 있기 때문에 발생원 주변의 오염 특성뿐만 아니라 외부에서 유입되는 대기 오염물질의 특성을 이해하는 것이 매우 중요하다.

대기층 하부에 존재하는 산성 침적물이나 광화학 산화물 등은 평균체류시간이 1일~1주일로 알려져 있으며, 이러한 오염물질들은 보통 수백~수천 km까지 이동한다(Hatakeyama et al., 2001). 그리고 이러한 대기 오염물질의 장거리 이동(long-range transport) 현상은 국가 간의 민감한 환경오염문제로 부각되고 있다. 동북아시아의 동쪽 끝 지점에 위치한 우리나라는 중위도 편서풍 풍하 지역에 속해 있어서 아시아대륙은 물론 중국으로부터 장거리 수송되는 각종 대기오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 나타나고 있다(한진석 등, 2005). 특히 중국의 동부 지역은 세계에서 가장 빠르게 산업화가 진행 중이며 상당한 양의 대기오염물을 배출하고 있어서 이의 영향을 파악하기 위한 지속

적인 연구가 필요하다. 동북아시아 지역의 대기오염물질 장거리 이동 현상에 대한 연구는 1990년대 초부터 지속되어오고 있고, 1991년 9월에 PEM (Pacific Exploratory Mission)-West A, 1994년 2월에 PEM-West B, 2001년 3월에 ACE (Aerosol Characterization Experiment)-Asia 등이 제주도 고산 지역에서 수행되었다. 그리고 2005년 3월부터 시작된 ABC (Atmospheric Brown Cloud) 프로그램이 현재 진행 중에 있다(Jiyoung Kim et al., 2005; Wlodek Zahorowski et al., 2005; R. Arimoto et al., 2004).

제주도는 중국과 일본의 중간 지점에 위치하고 있고 한반도로부터 남쪽으로 100 km, 중국의 상하이에서 동북동 방향으로 500 km, 타이베이에서 북동 방향으로 1000 km, 일본의 규슈지역에서 서쪽방향으로 250 km정도 떨어져 있다. 그리고 제주도는 산업단지가 거의 없기 때문에 자체 오염물질의 발생량이 미미한 청정지역으로서 한반도 외부에서 유입, 장거리 이동되는 오염물질의 양을 보다 효율적으로 측정할 수 있는 조건을 갖추고 있다 (신소은 등, 2010; Yoo Jung Kim et al., 2009; 김원형 등, 2008; Carmichael *et al.*, 1997; Ma *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2004; Chang-Hee Kang, et al., 2003). 특히 본 연구를 수행한 고산측정소는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치한 청정지역으로 아시아대륙에서 편서풍을 타고 이동하는 대기오염물질의 영향을 평가하기에 적합한 조건을 갖추고 있다. 그리고 한라산 1100 고지는 해발 1100 m에 위치하고 있어서, 대기 경계층(PBL) 상층부를 통해 이동되는 대기오염물질의 거동을 비교적 수월하게 관찰할 수 있는 지역이다(Park et al., 2004; 김원형 등, 2003).

본 연구에서는 해안가에 근접한 제주도 고산 측정소(해발 72 m)와 산간 고지대에 위치한 한라산 1100 측정소 (해발 1100 m)에서 대기 에어로졸을 동시에 채취하여 화학조성을 분석하였다. 그리고 그 결과로부터 배경지역 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지의 조성, 오염특성, 발생기원, 오염물질의 유입경로 등을 다양한 방법으로 조사하였다. 이러한 연구는 해발고도가 다른 두 청정지역에서 동일한 시기에 측정한 대기 에어로졸의 화학적 특성을 비교하고, 또 제주 지역 대기 에어로졸의 오염현상을 좀 더 입체적으로 이해하는데 그 목적이 있다. 그리고 연구 결과는 우리나라 주변국가로부터 장거리 이동에 의해 유입되는 오염물질의 이동 경로와 오염 특성, 그리고 이들이 한반도 대기질에 미치는 영향을 규명하

는데 중요한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## II. 연구 방법

### 1. 측정소 설비 및 측정기기

#### 1) 측정소 설비

본 연구를 위한 측정소는 제주특별자치도 제주시 한경면 고산리 소재 수월봉(33°28' N, 127°17' E)과 제주도 한라산 중턱의 해발고도 1100 m 지점(33°21'42" N, 126°27'80" E)이다. 고산 측정소는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치하여 제주도 내에서도 이동오염원, 점오염원, 면오염원의 영향을 비교적 적게 받는 청정한 지역이며, 해발 72 m의 해안가 언덕에 위치해 있고 제주 고층 레이다 기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어져 있다. 한라산 1100고지는 한라산 중턱의 1100 m 지점에 위치하여 대기 상층부를 통해 이동하는 대기 오염물질을 모니터링하기에 적합한 배경지역의 조건을 갖추고 있으며, 측정소는 한라산 제2횡단도로변에서 서쪽으로 약 500 m 떨어져 있다. 각 측정소에는 컨테이너 설비와 내부 온도, 습도 유지 및 전원 공급을 위해 에어컨, 제습기, AVR 등을 갖추고 있다.

#### 2) 측정기기

##### (1) PM<sub>10</sub> Air Sampler

입자크기가 10 μm 이하인 PM<sub>10</sub> 미세입자는 고산 측정소의 경우, PM<sub>10</sub> Sequential Air Sampler를 사용하여 채취하였다. PM<sub>10</sub> Sequential Air Sampler는 국내 APM Engineering사에서 제작한 모델 PMS-102를 사용하였고, 측정소에 설치한 컨테이너 옥상에 설치하여 가동하였다. PM<sub>10</sub> 미세입자 시료 채취 시 공기 유속은 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지

지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 한라산 1100고지 측정소는 PM<sub>10</sub> air sampler를 사용하여 채취하였다. PM<sub>10</sub> air sampler는 미국 URG 사의 Cyclone (URG, 모델 URG-2000-30EH, USA), 3단 테프론 filter pack (Savillex Co., 47 mm), 공기흡입 펌프(3/4마력, MeDO, VP0625. 40 L/min)를 조합하여 구성하였고, 공기의 유속은 임계 오리피스(critical orifice, BGI, DO-10)를 사용하여 초기유속이 16.7 L/min이 되도록 조절하였다.

#### (2) PM<sub>2.5</sub> Air Sampler

입자크기가 2.5 µm 이하인 PM<sub>2.5</sub> 미세입자는 PM<sub>2.5</sub> Sequential Air Sampler를 사용하여 채취하였다. 고산 측정소에서 사용한 PM<sub>2.5</sub> Sequential Air Sampler는 국내 APM Engineering사에서 제작한 모델 PMS-103를 사용하였고, 한라산 1100고지 측정소에서 사용한 PM<sub>2.5</sub> Sequential Air Sampler는 국내 APM Engineering사에서 제작한 모델 PMS-111를 사용하였다. 그리고 이 샘플러는 현장에 설치한 컨테이너 옥상에 설치하여 가동하였다. PM<sub>2.5</sub> 미세입자 채취 시 공기 유속은 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다.

#### (3) Cascade Impactor

입경별 에어로졸 시료는 8-stage non-viable type의 Cascade Impactor (Thermo Andersen, 모델 20-800, USA)을 사용하여 채취하였다. 샘플러는 대기 에어로졸을 입경별로 8단계 (>9.0, 5.8, 4.7, 3.3, 2.1, 1.1, 0.65, 0.43 < µm)로 분별하여 채취할 수 있는 시스템이며, 시료채취 시 유량은 28.3 L/min로 조절하였다. 그리고 이 샘플러는 현장 트레일러 옥상에 설치하여 시료를 채취하였다. 입경별 시료 필터는 Membrane filter (Pallflex products Co., T60A20, 80 mm)를 사용하였다.

#### (4) Ion Chromatograph

미세먼지의 주요 이온 성분들은 Metrohm사의 Ion Chromatograph (모델 Modula IC)를 사용하여 분석하였다. 이 때 주요 양이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) 분석에는 Metrohm Metrosep Cation-2-150 분리관, 음이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) 분석에는

Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관을 사용하였다.

(5) Inductively Coupled Plasma Spectrophotometer

미세먼지의 금속 및 황 성분(Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd)은 ICP-OES (Thermo Jarrell Ash사, 모델 IRIS-DUO)를 사용하여 분석하였다. ICP-OES는 simultaneous mode 가능형, radial/axial plasma 선택형이고, 40.68 MHz의 RF frequency를 조사할 수 있도록 구성되어 있다.

(6) Microwave Digestion System

미세먼지의 금속 및 황 원소 성분들은 시료 필터를 혼합산용액에 침적시켜 마이크로파 분해장치로 용출하였으며, 마이크로파 분해장치는 미국 CEM사의 모델 MAR-5를 사용하였다.

## 2. 대기 에어로졸 시료의 채취 및 분석

### 1) PM<sub>10</sub> 에어로졸 시료 채취

PM<sub>10</sub> 에어로졸 시료는 제주도 고산측정소에 PM<sub>10</sub> Sequential air sampler를 설치하고 테프론 필터(Whatman, PTFE, 47 mm, 2.0 μm)를 사용하여 2010년 4월 30일부터 2010년 5월 19일까지 24시간 단위로 총 16개를 채취하였다. 시료 채취 시 공기 유속은 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 그리고 한라산 1100고지 측정소에서는 PM<sub>10</sub> air sampler (URG, 모델 URG-2000-30EH, USA)와 테프론 필터(Whatman, PTFE, 47 mm, 2.0 μm)를 사용하여 2010년 4월 30일부터 2010년 5월 22일까지 12시간 단위로 총 33개를 채취하였다. 시료 채취 시 공기의 유속은 ball flow meter를 사용하여 16.7 L/min이 되도록 조절하였으며, 총 공기 유량은 초기유속과 종료유속의 평균값에 채취 시간을 곱하여 계산하였다. 시료를 채취한 필터는 현장에서 air sampler와 분리하여 플라스틱 페트리디쉬(SPL life Science, PS, 52.7x12.6 mm)에 넣어 테프론 테입으로 밀봉한 후 실험실로 옮겨 건조 후 무게를 측정하였다.

### 2) PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 시료 채취

PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 시료는 제주도 고산측정소에 PM<sub>2.5</sub> Sequential air sampler를 설치하고, 테프론 필터(Whatman, PTFE, 47 mm, 2.0 μm)를 사용하여 2010년 4월 30일부터 2010년 5월 19일까지 24시간 단위로 총 16개를 채취하였다. 시료 채취 시 공기 유속은 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 그리고 한라산 1100 고지 측정소에서 역시 PM<sub>2.5</sub> Sequential air sampler와 테프론 필터(Whatman, PTFE, 47 mm, 2.0 μm)를 사용하여 2010년 4월 30일부터 2010년 5월 22일까지 12시간 단위로 총 40개를 채취하였다. 시료를 채취한 필터는 현장에서 air sampler와 분리하여 플라스틱 페트리디쉬 (SPL life Science, PS, 52.7x12.6 mm)에 넣어 테프론 테입으로 밀봉한 후 실험실로 옮겨 건조 후 무게를 측정하였다.

### 3) 입경별 에어로졸 시료 채취

입경별 에어로졸 시료 채취는 8-Stage Cascade Impactor와 membrane filter (Pallflex products Co., T60A20, 80 mm)를 사용하여 고산지역에서 5월 1일부터 5월 11일까지 총 2회, 그리고 한라산 11고지에서는 5월 1일부터 5월 23일까지 총3회에 걸쳐 채취하였다.

### 4) 질량농도 측정

PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, 입경별 에어로졸의 질량농도는 필터를 데시케이터에서 항량이 될 때까지(48~96 시간) 건조시킨 후 시료 채취 전과 후의 무게 차이를 측정하여 구하였다. 그리고 질량농도는 측정된 질량을 총 유량으로 나누어 단위 부피당 질량값( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )으로 환산하였다.

### 5) 수용성 성분 분석

#### (1) 시료의 전처리

무게를 측정된 에어로졸 필터는 다시 페트리디쉬에 넣어 테프론 테잎으로 밀봉한 후 이를 비닐봉지에 넣어 분석 전까지  $-20^{\circ}\text{C}$  냉동고에 보관하였다. 냉동 보관한 시료 필터는 동시에 분석하였다. 이 때 PM<sub>10</sub> 에어로졸 필터는 분석 직전에 필터를 반으로 이등분하여 한 개는 초순수에 침적시켜 이온 성분 분석에 이용하였고, 나머지 한 개는 산 처리 후 금속원소 분석용으로 이용하였다. 그리고 PM<sub>2.5</sub> 필터는 전체를 초순수에 침적시켜 수용성 이온성분만을 분석하였다.

수용성 이온 성분은 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 시료를 채취한 테프론 필터에 예탄을 0.2 mL 정도를 가하여 습윤시킨 후, 초순수 30 mL를 가하여 수용성 성분을 용출시켰다. 초순수를 가한 필터는 초음파세척기에서 30분, 다시 진탕기(shaker)에서 1시간 진탕(200 rpm)시켜 수용성 성분들을 용출시켰다. 그리고 이 용출액을 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45  $\mu\text{m}$ )로 여과하여 불용성 성분을 거른 후 여액을 수용성 성분 분석에 이용하였다. Cascade

Impactor를 사용하여 입경별로 채취한 에어로졸 시료는 PM<sub>10</sub>과 마찬가지로 필터를 2등분하여 한 개는 수용성 성분, 나머지 한 개는 금속 성분 분석에 이용하였고, 수용성 성분은 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 시료와 동일한 방법으로 전처리하였다.

## (2) 양이온과 음이온 분석

PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 수용성 성분 및 입경별 에어로졸 시료는 ion chromatography법으로 분석하였다. 양이온 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>은 Metrohm Modula IC (818 IC pump, 819 IC detector)를 사용하여 Metrohm Metrosep C 4-150 column, 0.9 mL/min flow rate, 25 µL injection volume, 2.0 mM Nitric acid eluent의 조건으로 분석하였다. 음이온 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>는 Metrohm Modula IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 column, 0.7 mL/min flow rate, 20 µL injection volume, 1.8 mM NaHCO<sub>3</sub>/1.7 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eluent, 0.2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suppressor solution의 조건으로 분석하였다. 이때 이온성분 분석을 위한 IC의 기기검출한계(IDL, 98% 신뢰수준)와 변동계수(CV)는 Table 1과 같다. 기기검출한계(Instrumental Detection Limit)는 IC 분석용 표준용액(최소농도)을 사용하여 7회 반복 분석하여 측정하였다. 그리고 7회 반복 분석한 분석 데이터의 표준편차를 구하고 이 값에 Student-t 값을 곱하여 구하였다 (7회 반복 측정에서 98% 신뢰수준에서 Student-t 값 3.143 기준). 정밀도는 측정한 각 값들이 재현성(reproducibility)을 측정하여 비교하였다. IC 분석용 표준용액을 사용하여 동일한 실험조건으로 7회 반복하여 각 성분(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>)의 농도를 측정하였다. 그리고 이 결과로부터 측정값의 표준편차 및 변동계수(CV, coefficient of variation)를 계산하여 측정 정밀도를 확인하였다.

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

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

$$\text{IDL} = 3.14 \times t \text{ (98\% 신뢰수준, 7회 반복 실험)}$$

Table 1. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for IC analysis. (n=7)

Species	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
IDL(ppb)	6.0	9.1	13.9	15.1
CV(%)	1.78	2.41	4.17	4.30
Species	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
IDL(ppb)	14.8	25.3	9.0	2.2
CV(%)	4.39	7.24	3.15	0.92

## 6) 원소 성분 분석

### (1) 시료의 전처리

PM<sub>10</sub> 및 cascade impactor 에어로졸 필터는 밀봉한 후 분석 전까지 -20℃ 냉동고에 보관하였다. 전처리 시 에어로졸 필터는 반으로 이등분하여 한 개는 이온 성분, 나머지 한 개는 원소성분 분석에 이용하였다. 금속 및 황 원소성분 분석용 필터는 EPA의 'Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air (Method IO-3)' 방법으로 마이크로파 분해장치를 사용하여 혼합산으로 용해하였다. 에어로졸 시료가 채취된 필터를 테프론(PFA, polyfluoroalkoxy) 용기에 넣고, 여기에 5.55% HNO<sub>3</sub> / 16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가한 후, 마이크로파를 조사(1200 W)하였다. 이 때 온도는 10분 동안 180℃로 상승하고, 이 온도에서 10분간 유지시킨 후 서서히 상온으로 냉각하였다. 마이크로파 분해를 거친 용액은 주사기필터(Whatman,

PVDF syringe filter, 0.45  $\mu\text{m}$ )로 불용성 입자를 거른 후, 3%  $\text{HNO}_3$  / 8%  $\text{HCl}$  혼합산 5 mL와 초순수를 사용하여 세척한 후, 용량플라스크에서 25 mL가 되도록 희석하였다.

## (2) 원소 성분 분석

앞의 방법으로 전처리를 거친 시료 용액을 사용하여 금속 및 황 원소들을 ICP-OES법으로 분석하였다. 분석 대상은 Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Zn, Pb, Mn, Ti, Ba, Cu, Sr, V, Ni, Cr, Mo, Cd, Co 등 19종의 금속원소와 황 성분이 다. 이 때 ICP 분석용 표준용액은 AccuStandard사의 ICP용 1000  $\mu\text{g/mL}$  용액을 10배 묽혀 100  $\mu\text{g/mL}$  저장용액을 만든 후, 이 저장용액을 적절한 농도로 희석하여 조제하였다. 이 때 희석에 사용한 용매는 매질(matrix) 보정을 위하여 시료 전처리 과정에서 사용한 혼합산 매질(3%  $\text{HNO}_3$  / 8%  $\text{HCl}$ )과 동일한 조건이 되도록 조절하였다. 그리고 검정곡선 작성 시 사용한 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.01~5.0  $\mu\text{g/mL}$ , 저 농도 성분들은 0.01~1.0  $\mu\text{g/mL}$  범위로 조제하였다. 이 때 20종의 원소성분을 분석하기 위한 ICP-OES의 조건 및 검출한계는 Table 2와 같다.

Table 2. Instrumental conditions and Instrumental detection limit (IDL) for ICP-OES analysis.

Instrumental conditions					
RF power: 1150 W					
RF Frequency: 40.68 MHz					
Ar Flow: Carrier = 0.5L/min, Auxiliary = 1.5 L/min, Coolant = 16.0 L/min					
Pump Rate: 100 rpm					
Operation Mode: Simultaneous or Sequential Mode					
Nublizer: Ultrasonic Nublizer (CETAC Tech., U-5000AT)					
Element	Detection Wavelength (nm)	Detection Limit ( $\mu\text{g/mL}$ )	Element	Detection Wavelength (nm)	Detection Limit ( $\mu\text{g/mL}$ )
Al	396.152	0.0012	Fe	259.940	0.0007
Ca	396.847	0.0005	Na	589.592	0.0016
K	769.896	0.0015	Mg	279.553	0.0003
Ti	334.904	0.0006	Mn	259.373	0.0003
Ba	233.527	0.0006	Sr	216.596	0.0009
Zn	206.200	0.0009	V	292.402	0.0023
Cr	284.325	0.0006	Pb	220.353	0.0005
Cu	324.754	0.0003	Ni	231.604	0.0016
Co	228.615	0.0007	Mo	202.032	0.0006
Cd	226.502	0.0003	S	180.731	0.0045

### III. 결과 및 고찰

#### 1. PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지 농도

##### 1) PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 질량농도 측정 결과

급속한 산업화와 경제 성장으로 우리나라의 에너지 사용량이 지속적으로 증가하고 있다. 특히 수도권을 중심으로 대도시 지역의 대기오염물질 배출 증가와 생활수준 향상에 따른 대기환경 기대 수준의 향상으로 체감 오염도가 악화되고 있다. 서울의 미세먼지(PM<sub>10</sub>) 오염은 2002년 76  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2003년 69  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2004년 61  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  수준으로, 2005년 58  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 최근에 다소 개선되고 있으나 여전히 선진국의 대도시에 비해서는 높은 수치이다. 서울의 미세먼지 오염도가 경제협력개발기구 30개 회원국의 수도 중에서 가장 열악한 수준인 것으로 조사된 바 있다(우정현, 2009; NIER, 2007).

환경대기 중의 미세먼지는 호흡기질환, 심장 및 폐기능 저하, 조기사망 등 인체영향뿐만 아니라 시정장애, 농작물, 생태계와 재산성에 악영향을 초래하는 대표적인 대기오염물질이다. 우리나라에서는 1995년부터 대기환경기준에 PM<sub>10</sub>을 채택하고 있으며, 이를 통상 미세먼지라 칭하고 있다. 환경부의 대기환경연보(MOE, 2007)에 따르면 우리나라 대기질은 2000년 이후 거의 비슷한 수준을 유지하고 있으나, PM<sub>10</sub>의 경우 2006년 환경기준 달성율이 24시간 기준 34.8%, 연평균 기준 86.2% 수준으로 오존과 함께 가장 낮은 것으로 조사되었다. 2006년 전국 연평균 농도는 약 59  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 이는 최근 개정된 국내 연평균 환경기준(50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )을 초과하는 농도이며, WHO와 EU 환경기준(20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )의 약 3배에 이르는 수준이다(강공연 등, 2008).

대기 중 입자상 물질은 직경이 약 0.001~수십  $\mu\text{m}$ 의 범위이며, 이들은 지표면에서의 기계적 과정에 의해 생성되는 직경 약 2.5  $\mu\text{m}$  이상의 조대입자(coarse particle)와 응축, 응집 등 화학적 과정에 의해 생성되는 직경 2.5  $\mu\text{m}$  이하의 미세입자(fine particle)로 구분된다.(McMurry, 2000; Seinfeld and

Pandis, 1998; Willeke and Whitby, 1975). 이들 입자들은 크기에 따라 침강특성과 같은 여러 물리적 성질이 달라지며, 이에 따라 입자상 물질의 인체 및 환경에 미치는 영향은 입자의 크기에 크게 좌우된다(이현미 등, 2010).

본 연구에서는 제주도 고산지역에서 2010년 4월 30일부터 5월 19일까지 PM<sub>10</sub> 16개, PM<sub>2.5</sub> 16개, 총 32개와 한라산 1100고지에서 2010년 4월 30일부터 5월 22일까지 PM<sub>10</sub> 33개, PM<sub>2.5</sub> 40개 총 73개의 시료를 채취하였다. 그리고 이 시기에 측정된 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 질량농도와 시료채취 기간의 기상인자를 Table 3~4, Figure 1~2에 나타내었다. 이 기간에 고산지역의 강우량은 5월 5일에 2.5 mm, 5월 9일에 0.5 mm로 비교적 적은 양의 비가 내린 것으로 조사되었다. 반면에 한라산 11고지에서는 5월 5일 주간 0.6 mm 및 야간 26.1 mm, 5월 9일 야간 2.1 mm, 5월 10일 주간 0.9 mm, 17일 주간 39.2 mm 및 야간 125.1 mm, 18일 주간 67.8 mm 및 야간 40.0 mm, 19일 주간 1.0 mm, 22일 주간 25.6 mm 및 야간에 18.7 mm로 고산보다 훨씬 더 많은 비가 내린 것으로 조사되었다. 이 중 3 mm 이상의 강우량을 보인 경우 5월 5일 야간, 17일 주간과 야간, 18일 주간과 야간, 22일 주간과 야간으로 모두 7회이었다.

먼저 고산지역 미세먼지의 질량농도를 보면, PM<sub>10</sub> 에어로졸이 36.9±11.2 μg/m<sup>3</sup>, PM<sub>2.5</sub> 에어로졸이 23.2±9.1 μg/m<sup>3</sup>이었고, PM<sub>2.5</sub> 질량농도는 PM<sub>10</sub>의 약 62.9%를 차지하였다. 그리고 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 질량농도 간의 상관성을 비교해 본 결과, 상관계수(r)가 0.643로 비교적 양호한 상관성을 나타내었다. 또한 측정기간 동안 질량농도가 비교적 높았던 경우를 살펴보면, 4월 30일, 5월 2일, 3일, 4일, 19일에 PM<sub>10</sub> 에어로졸의 질량농도가 각각 58.6, 48.5, 43.1, 44.3, 45.2 μg/m<sup>3</sup>로 높은 농도를 보였고, 4월 30일, 5월 3일, 4일, 9일, 13일, 19일에 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 질량농도가 각각 43.5, 25.1, 26.4, 26.4, 41.8 μg/m<sup>3</sup>로 높은 농도를 보였다. 이 중 4월 30일에 가장 높은 농도를 나타내었는데 기상청에서 제공하는 위성 레이더 관측자료를 확인해 본 결과 이 시기에는 황사의 영향을 받았던 것으로 나타났다. 그 외에 질량농도가 비교적 높게 나타난 경우에 대해 기단 이동을 살펴본 결과, 대부분 기류는 중국을 거쳐 유입되거나 대륙에서 오래 정체된 후 제주로 이동했음을 알 수 있었고, 부분적으로 황사의 영향도 받은 것으로 확인되었다.

기상청 자료에 의하면 측정기간 중 5월 8일, 10일, 11일에 황사 현상이 나타난 것으로 확인되었다. 그러나 기상청에서 제공하는 위성 레이더와 목측관찰 등 여러 자료들을 종합해 본 결과, 4월 30일, 5월 2일, 3일, 4일에도 황사의 영향을 받은 것으로 보인다. 이 시기의 질량농도를 황사와 비황사 기간으로 나누어 살펴보면, 황사 시에 평균 질량농도가  $PM_{10}$  43.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $PM_{2.5}$  23.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났고, 비황사 시에는 평균 질량농도가  $PM_{10}$  32.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $PM_{2.5}$  22.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 또  $PM_{2.5}/PM_{10}$  농도비를 구해 본 결과 황사 시에 0.546, 비황사 시에 0.716의 농도비를 보였다. 이러한 결과로 보아 황사 시에 조대입자인 토양기원 성분들이 많이 유입되었음을 알 수 있다.

한라산 1100고지에서 미세먼지의 질량농도를 보면,  $PM_{10}$  에어로졸이  $28.8 \pm 16.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $PM_{2.5}$  에어로졸이  $17.4 \pm 12.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로  $PM_{2.5}$  질량농도는  $PM_{10}$ 의 약 60.4%를 차지하였다. 그리고  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$ 의 질량농도 간의 상관성을 비교해 본 결과, 상관계수(r)는 0.841로 두 값은 비교적 양호한 상관성을 나타내었다. 이 중 강우량이 3 mm 이상으로 비교적 비가 많이 내린 5월 5일 야간, 17일 주간과 야간, 18일 주간과 야간, 22일 주간과 야간의 질량농도는  $PM_{10}$ 의 경우 5월 5일 야간을 제외하고, 각각 18.8, 15.7, 4.3, 17.6, 16.2, 13.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고,  $PM_{2.5}$ 의 경우 24.5, 8.6, 6.0, 13.6, 17.5, 2.1, 4.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타나 비교적 낮은 농도를 보였다. 또한 측정기간 동안 질량농도가 비교적 높았던 경우를 보면, 5월 3일, 4일, 19일, 20일에  $PM_{10}$  질량농도가 각각 50.9, 44.8, 63.0, 42.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 5월 2일, 3일, 19일, 20일에  $PM_{2.5}$  에어로졸의 질량농도가 각각 27.1, 25.2, 39.3, 26.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 그리고 한라산 1100고지에서는 5월 19일에 가장 높은 질량농도를 나타내었고, 이 시기의 기단은 중국에서 발원하여 중국의 공업지역을 거쳐 제주도로 유입되었고, 박무 영향도 있었던 것으로 판단된다.

한라산 1100고지에서 황사와 비황사 시 질량농도를 비교해 본 결과, 황사 시에  $PM_{10}$  38.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $PM_{2.5}$  18.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사 시에  $PM_{10}$  24.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $PM_{2.5}$  14.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 그리고  $PM_{2.5}/PM_{10}$  농도비는 황사 시에 0.487, 비황사 시에 0.612를 나타내어 고산보다는 한라산 1100고지에서 다소 조대입자의 기여율이 높은 것으로 조사되었다.

Table 3. Mass concentrations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> aerosol components and meteorological parameters at Gosan Site.

Date	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>	Temp (°C)	WS (m/s)	RH (%)	Precipit. (mm)	Meteorology
04/30	58.6	43.5	13.2	5.1	68.6		
05/01	38.1	23.4	15.2	4.6	53.4		연무
05/02	48.5	22.2	17.7	6.4	84.3		박무
05/03	43.1	25.1	19.3	6.6	80.1		박무
05/04	44.3	25.5	19.6	6.9	78.5		박무
05/05	24.2	15.9	18.4	8.5	87.2	2.5	박무
05/06	27.4	10.0	14.3	7.8	73.8		안개, 박무
05/07	25.9	22.2	15.0	6.7	53.7		
05/08	21.3	15.9	17.6	3.8	45.5		황사
05/09	30.5	26.4	17.4	4.0	68.6	0.5	
05/10	34.7	13.8	14.5	8.1	65.5		박무, 황사
05/11	51.9	19.2	15.1	7.3	61.0		황사
05/12	42.3	24.7	13.8	7.0	71.3		
05/13	30.5	26.4	14.3	4.7	70.5		박무
05/16	23.8	15.5	18.7	3.6	66.6		
05/19	45.2	41.8	17.4	1.8	94.0		안개, 박무
Mean	36.9	23.2	16.8	5.6	74.0		
Median	36.4	22.8	17.4	5.1	71.3		
S.D.	11.2	11.2	2.1	2.2	14.9		
Max	58.6	43.5	19.6	9.8	95.5		
Min	21.3	10.0	13.2	1.8	45.5		
Count	16	16					

\* Number of samples: PM<sub>10</sub> = 16, PM<sub>2.5</sub> = 16

\*\* Temp: Temperature, WS: Wind Speed, RH: Relative Humidity, Precipit: Precipitation

Table 4. Mass concentrations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> aerosol components and meteorological parameters at 1100 Site.

Date	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>	Temp (°C)	WS (m/s)	RH (%)	Precipit. (mm)	Meteorology
04/30-D	-	20.0	8.2	2.9	61.9		황사
04/30-N	30.1	15.0	5.2	0.8	47.8		
05/01-D	30.9	21.4	11.9	2.1	41.5		박무, 황사
05/01-N	-	25.4	9.6	3.3	66.3		
05/02-D	-	23.0	15.1	3.6	80.2		박무, 황사
05/02-N	-	31.2	12.3	3.9	98.1		
05/03-D	53.5	25.6	16.3	3.8	60.9		박무, 황사
05/03-N	48.2	24.7	13.9	2.2	59.7		
05/04-D	56.5	26.9	17.3	2.6	53.3		박무
05/04-N	33.1	18.5	11.6	3.7	85.1		
05/05-D	15.8	11.4	13.7	4.2	96.6	0.6	박무
05/05-N	-	24.5	13.9	5.2	98.2	26.1	
05/06-D	-	29.8	15.3	2.9	93.0		안개, 박무
05/06-N	-	12.8	10.4	3.3	47.0		
05/07-D	20.6	11.5	14.6	3.0	29.4		황사
05/07-N	12.2	5.4	13.3	1.2	14.5		
05/08-D	31.4	19.7	18.0	1.8	25.2		황사
05/08-N	36.6	22.0	14.5	1.0	27.9		
05/09-D	33.5	19.5	15.8	2.2	32.7		박무, 황사
05/09-N	16.0	2.8	9.6	2.1	90.7	2.1	
05/10-D	33.0	16.3	12.4	2.9	68.2	0.9	박무, 황사
05/10-N	28.3	2.9	8.1	1.9	78.0		
05/11-D	35.2	18.3	12.3	1.9	36.6		황사
05/11-N	31.9	13.6	6.7	1.9	65.0		
05/12-D	26.1	14.5	10.4	2.1	57.5		
05/12-N	18.2	10.6	7.5	1.5	51.7		

Date	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>	Temp (°C)	WS (m/s)	RH (%)	Precipit. (mm)	Meteorology
05/16-D	22.1	16.3	12.7	1.4	90.4		
05/16-N	18.3	7.9	11.8	1.1	73.1		
05/17-D	11.5	8.6	14.8	4.2	93.7	39.2	
05/17-N	12.9	6.0	14.8	4.7	98.0	125.1	박무
05/18-D	19.8	13.6	16.1	4.6	97.6	67.8	
05/18-N	22.8	17.5	15.2	3.0	98.0	40.0	박무
05/19-D	79.6	70.5	16.7	3.2	87.1	1.0	
05/19-N	46.4	8.1	12.6	2.2	68.3		안개, 박무
05/20-D	46.1	37.5	17.8	1.3	63.9		
05/20-N	37.9	15.0	14.9	0.8	30.5		안개
05/21-D	15.3	11.9	19.9	1.9	35.1		
05/21-N	16.8	10.1	16.0	0.7	48.6		안개, 박무
05/22-D	3.8	2.1	15.7	2.8	97.2	25.6	
05/22-N	6.8	4.3	15.9	3.2	97.9	18.7	박무
Mean	28.8	17.4	13.3	2.6	66.2		
Median	28.3	15.7	13.9	2.4	65.7		
S.D.	16.1	12.0	3.3	1.2	25.5		
Max	79.6	70.5	19.9	5.2	98.2		
Min	3.8	2.1	5.2	0.7	14.5		
Count	33	40					

\* Number of samples: PM<sub>10</sub> = 33, PM<sub>2.5</sub> = 40

\*\* Temp: Temperature, WS: Wind Speed, RH: Relative Humidity, Precipit: Precipitation

\*\*\* D: Daytime, N: Nighttime

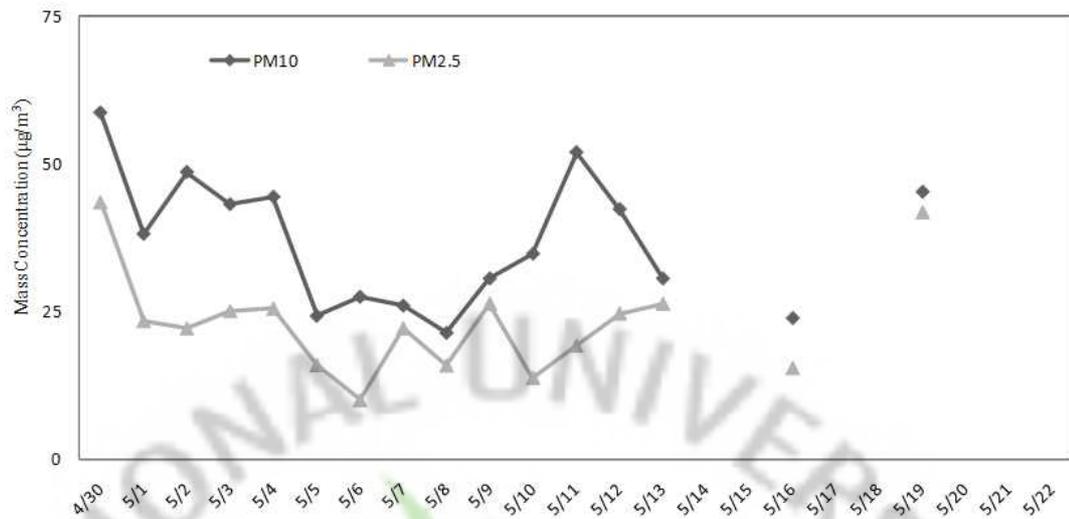


Figure 1. Variations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> mass concentrations at Gosan Site.

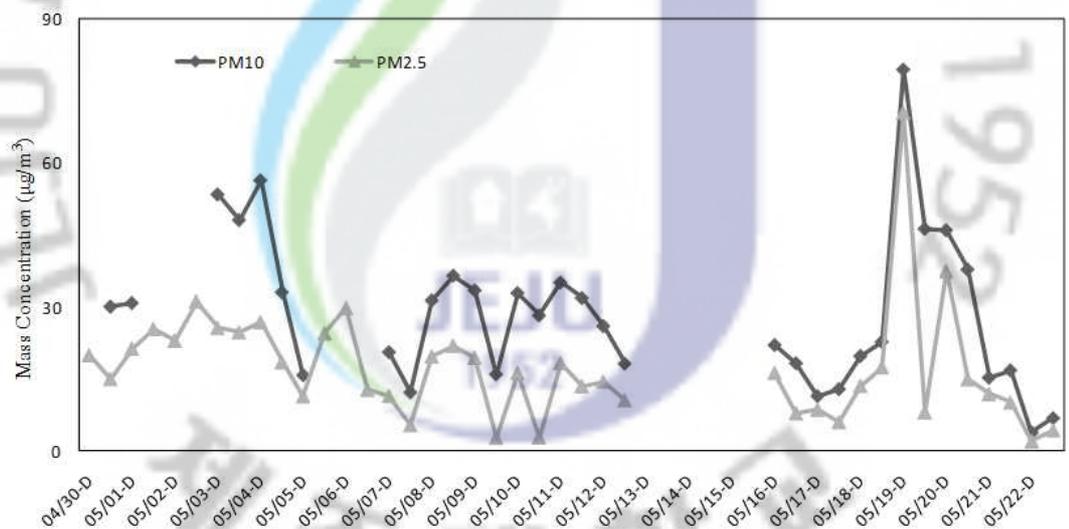


Figure 2. Variations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> mass concentrations at Mt. Halla-1100 Site.

## 2) 자동측정망 PM<sub>10</sub> 질량농도와의 비교

제주도 고산지역에서 2010년 4월 30일부터 19일까지, 그리고 한라산 1100고지에서 2010년 4월 30일부터 5월 22일까지 측정된 PM<sub>10</sub> 질량농도를 기상청의 자동측정망 데이터와 상호 비교하였고, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 두 측정 지점의 PM<sub>10</sub> 질량농도는 고산지역이 평균  $36.9 \pm 11.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (n=16), 한라산 1100고지지역이 평균  $28.6 \pm 14.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (n=18)을 나타내었다. 그리고 자동측정망에서는  $45.1 \pm 24.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (n=21)의 농도를 나타내었다. 이 때 한라산 1100고지의 질량농도는 고산과 그 경향을 비교하기 위하여 주야간 질량농도를 평균한 값을 이용하였다. 그림에서 보듯이 측정기간의 농도는 고산지역에서는 측정 결과와 서로 비슷한 경향을 보이지만 한라산 1100고지 결과와는 다소 차이를 보였다. 또한 각 지역에서의 측정값과 자동측정망 간의 상관성을 비교해 본 결과, 상관계수(r)는 각각 0.929, 0.417로 고산지역의 경우는 잘 일치하는 결과를 나타내었으나 한라산 1100고지에서는 비교적 큰 차이를 나타내었다(Figure 4, 5). 이러한 결과로 보아 이들 두 지역에서 대기 미세먼지는 서로 다른 조성 특성을 나타내고 있는 것으로 추정된다. .

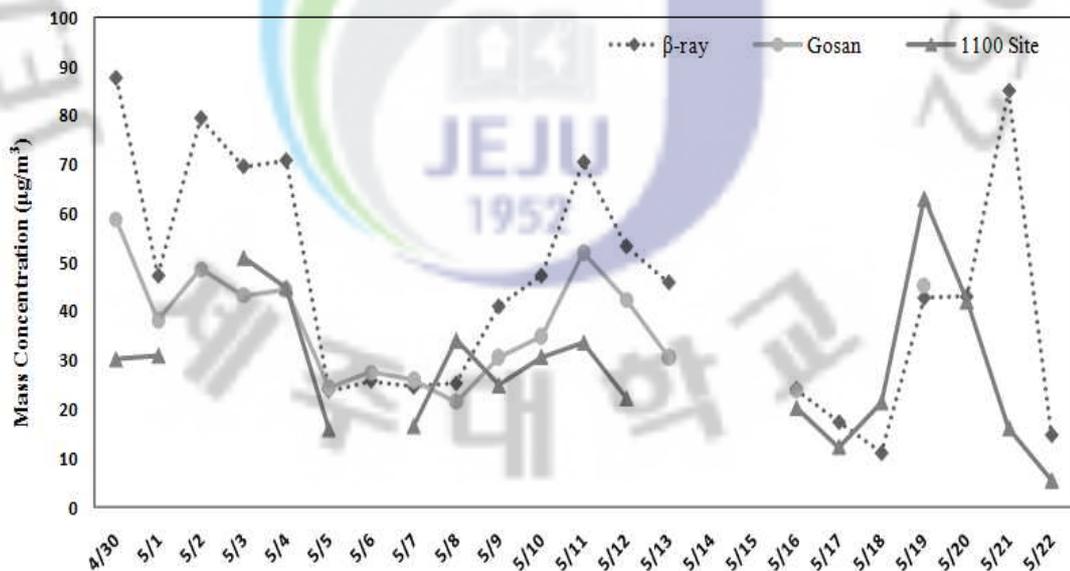


Figure 3. Comparison of PM<sub>10</sub> mass concentrations between this study and Gosan Observation Network.

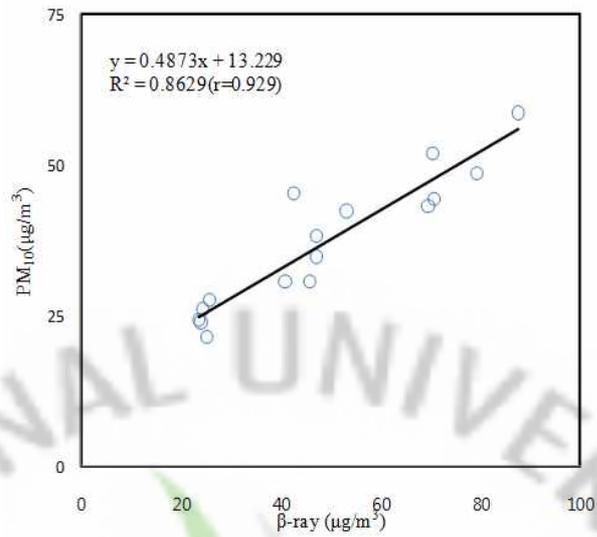


Figure 4. Cross correlation of  $PM_{10}$  mass concentrations between measured data and Observation Network data at Gosan Site.

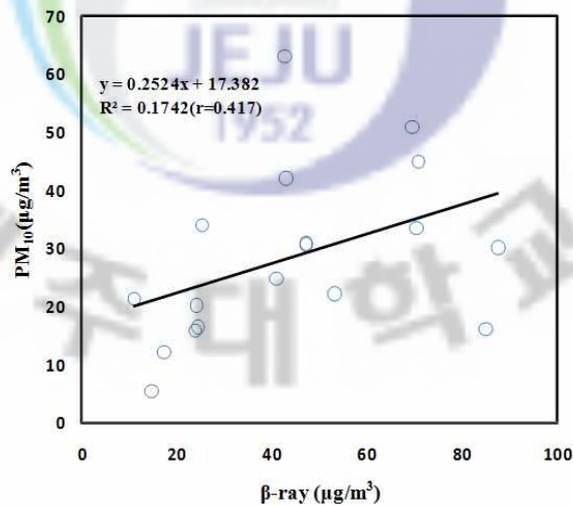


Figure 5. Cross correlation of  $PM_{10}$  mass concentrations between measured data and Observation Network data at Mt. Halla-1100 Site.

## 2. 분석 데이터의 이온 수지 비교

에어로졸의 수용성 성분은 이온수지(ion balance)를 비교함으로써 간접적으로 분석 데이터의 신뢰도를 평가할 수 있다. 즉 수용성 양이온의 당량농도 합( $T_{\text{Cation}}$ )과 음이온의 당량농도 합( $T_{\text{Anion}}$ ) 간의 상관계수가 1에 가까울수록 이온 분석의 신뢰도가 높다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 고산지역과 한라산 1100고지에서  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸의 주요 수용성 성분을 분석하였기 때문에 대체적으로  $T_{\text{Cation}}$ 과  $T_{\text{Anion}}$  간의 상관성이 큰 값을 나타낼 것으로 추정된다.  $T_{\text{Cation}}$ 과  $T_{\text{Anion}}$ 은 다음의 식에 의해 구하였고, 식에서  $C_i$ 는 이온  $i$ 의 농도( $\mu\text{eq/L}$ ),  $Z_i$ 는 이온  $i$ 의 당량수,  $W_i$ 는 이온  $i$ 의 질량이며,  $m$ 은 양이온의 수,  $n$ 은 양이온과 음이온의 수이다(조은경, 2009; 심상규 등, 1994).

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

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

본 연구에서는  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸에서 분석한 각 이온 성분들의 농도를 당량농도로 바꾸고 이로부터 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합과의 상관관계를 그래프로 도시한 결과를 Figure 6~9에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 고산 지역에서의  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$  수용성 성분 분석결과에서 상관계수( $r$ )는 각각 0.969, 0.993으로 높은 선형관계를 나타내었다. 한라산 1100고지 역시  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$  수용성 성분의 상관계수( $r$ )가 각각 0.987, 0.998로 높은 선형관계를 보였다. 그리고 이러한 결과로 보아 본 연구의 분석 데이터는 비교적 양호한 결과를 나타내고 있는 것으로 판단된다.

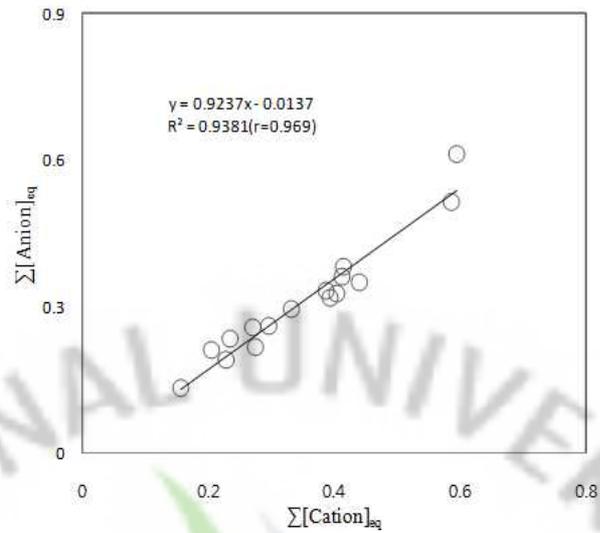


Figure 6. Cross Correlations of  $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$  vs.  $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$  for the analytical data of  $\text{PM}_{10}$  aerosol components at Gosan Site.

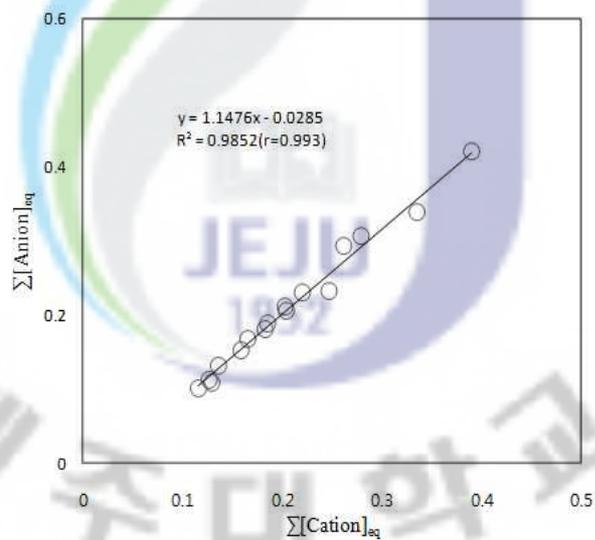


Figure 7. Cross Correlations of  $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$  vs.  $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$  for the analytical data of  $\text{PM}_{2.5}$  aerosol components at Gosan Site.

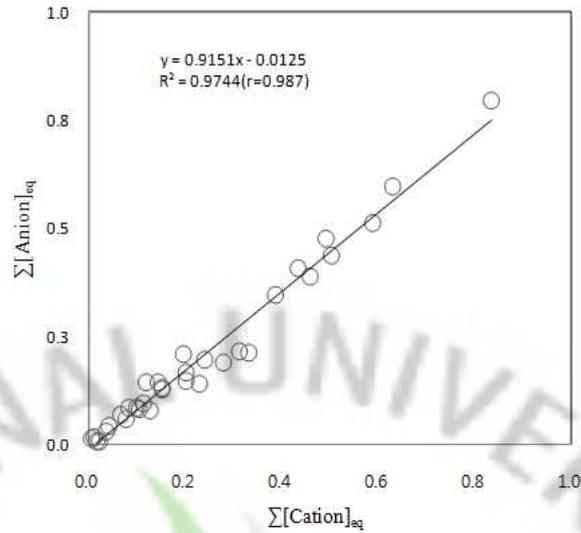


Figure 8. Cross Correlations of  $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$  vs.  $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$  for the analytical data of  $\text{PM}_{10}$  aerosol components at Mt. Halla-1100 Site.

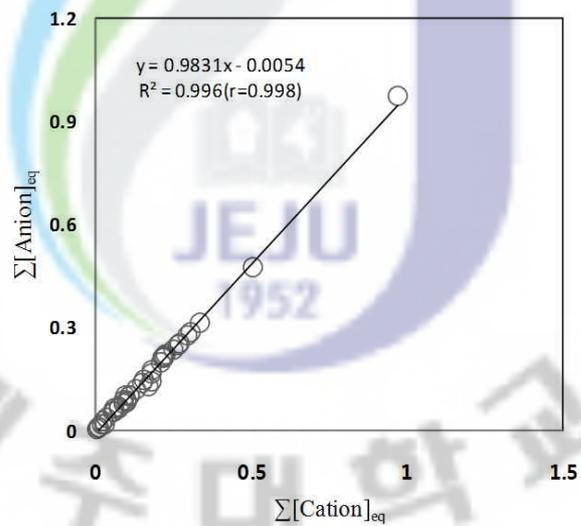


Figure 9. Cross Correlations of  $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$  vs.  $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$  for the analytical data of  $\text{PM}_{2.5}$  aerosol components at Mt. Halla-1100 Site.

### 3. PM<sub>10</sub> 에어로졸 성분의 농도 비교

#### 1) 이온성분의 농도 및 조성

제주도 고산 지역에서 2010년 4월 30일부터 5월 19일까지 16개와 한라산 1100 고지에서 2010년 4월 30일부터 5월 22일까지 한라산 1100고지 33개 총 49개의 PM<sub>10</sub> 에어로졸을 동시에 채취하고, 수용성 성분을 분석하였다. 그리고 그 결과를 Table 5, 6 및 Figure 10에 수록하였다. 표에서 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 비해염 (non-sea salt) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도로, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 총 농도에서 해염에 기인한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도를 뺀, '[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] - [Na<sup>+</sup>] × 0.251'의 식에 의해 계산하였다. nss-Ca<sup>2+</sup> 역시 비해염 Ca<sup>2+</sup>의 농도로, '[nss-Ca<sup>2+</sup>] = [Ca<sup>2+</sup>] - [Na<sup>+</sup>] × 0.04'의 식에 의해 계산하였다. 이 때 Na<sup>+</sup>은 전적으로 해염에서 유래된다고 가정하고 이 성분을 지표물질로 이용하였다.

고산지역에서 PM<sub>10</sub> 이온성분의 농도는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> 순으로 높게 나타났다 (Table 5). 이온 성분들 중에서는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 8.88 µg/m<sup>3</sup>로 가장 높고, 또 전체 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 중 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 비율은 93.3%을 나타내어 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 대한 해염성분의 기여도가 낮은 경향을 보였다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 평균농도는 4.35 µg/m<sup>3</sup>로 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 함께 높은 농도를 나타내었다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 1차 오염물질인 NO<sub>x</sub>가 산화과정을 거쳐 생성된 2차 오염물질로 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 마찬가지로 대부분 인위적 요인에 의해 발생된다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 발생은 대부분 석유의 사용과 관련이 크고, 난방, 자동차, 산업 활동 등의 영향으로 발생하는 대표적인 인위적인 오염물질이다(Han *et al.*, 2006; 김나경 등, 2004; Anardenne *et al.*, 1999). NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 평균농도는 2.98 µg/m<sup>3</sup>의 값을 보였다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 대부분 동물의 배설물, 비료, 식물의 부식 등에 의해 주로 배출되며 자연적으로 발생된 NH<sub>3</sub>가 대기 중에서 수분에 용해된 후 황산 또는 질산 등과 결합하여 생성되며, 가스상 반응으로 생성되기 때문에 대기 중 농도는 대기 온도와 매우 밀접한 관계가 있다고 알려져 있다. 반면에 대표적인 토양기원 성분인 nss-Ca<sup>2+</sup>의 평균농도는 0.80 µg/m<sup>3</sup>로 나타났다. 그리고 해양 기원의 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>은 각각 2.56, 1.55, 0.28 µg/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었고, 고산지역이 해안가에 근접해 있어서 해염 입자의 유입으로 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> 성분의 농도가 비교적

높게 나타났다.

한라산 1100고지의 경우, Table 6의 결과와 같이 평균농도가  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > nss-Ca^{2+} > Cl^- > Na^+ > K^+ > Mg^{2+}$  순으로 높게 나타났다. 한라산 1100고지에서는 고산지역과 달리 해양의 영향을 비교적 덜 받는 반면, 인위적인 요인 및 토양 발생 기원의 성분들( $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $nss-Ca^{2+}$ )이 상대적으로 높은 농도를 보이는 것으로 조사되었다. 이온 성분들 중에서는  $nss-SO_4^{2-}$ 가  $7.23 \mu g/m^3$ 로 가장 높고, 또 전체  $SO_4^{2-}$  중  $nss-SO_4^{2-}$ 의 비율은 98.6%로 해양의 영향이 고산보다 더 낮은 경향을 보였다. 그리고 인위적 기원인  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ 의 평균농도는 각각  $2.40 \mu g/m^3$ ,  $2.14 \mu g/m^3$ 로  $nss-SO_4^{2-}$  다음으로 높은 농도를 나타내었다. 반면에  $nss-Ca^{2+}$  농도는  $1.20 \mu g/m^3$ 로 오히려 고산보다 높은 경향을 보였다. 그러나  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ 은 각각  $0.41$ ,  $0.49$ ,  $0.15 \mu g/m^3$ 로 고산과 비교적 큰 차이를 보이고 있고, 이는 한라산 1100고지가 해안가에서 멀리 떨어져 있는 산간지역의 특성을 잘 반영하고 있다.

또한 주요 이온성분들에 대한 농도조성을 비교하여 Figure 11~12에 나타내었다. 고산지역의  $PM_{10}$  이온성분 조성은 인위적인 기원의 성분( $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ )들이 74.6%로 가장 높고 다음으로 해양기원의 성분( $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ )들이 20.2%, 토양기원 성분( $nss-Ca^{2+}$ )이 3.7%의 조성을 보였다. 이러한 결과로 보아 고산에서의  $PM_{10}$  에어로졸의 조성은 인위적 기원의 함량이 가장 높고, 다음으로 해양 기원 성분, 그 다음은 토양의 함량이 큰 것으로 보인다. Figure 12에서 한라산 1100고지  $PM_{10}$  이온성분들의 조성을 보면, 인위적인 기원의 성분( $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ )들이 81.9%로 가장 높은 함량을 나타내었고, 다음으로 토양기원 성분( $nss-Ca^{2+}$ )이 8.4%, 해양기원의 성분( $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ )들이 7.3%의 함량을 보였다. 이러한 결과를 종합해 보면, 고산지역은 인위적 기원 및 토양 기원에 비해 해양기원의 성분들이 상대적으로 높은 조성을 보이고 있지만, 이와 달리 한라산 1100고지에서는 절대농도는 낮지만 오히려 인위적 기원 및 토양 기원 성분들의 조성이 더 큰 경향을 보이고 있다.

Table 5. Concentrations of PM<sub>10</sub> ionic components at Gosan Site.

Species	Concentrations (µg/m <sup>3</sup> )				
	Mean	SD	Median	Max	Min
Mass	36.9	11.2	36.4	58.6	21.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.98	1.67	2.65	7.89	1.28
Na <sup>+</sup>	2.56	0.90	2.69	4.11	0.74
K <sup>+</sup>	0.33	0.54	0.27	0.66	0.14
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.80	0.52	0.73	1.72	0.09
Mg <sup>2+</sup>	0.28	0.16	0.28	0.65	0.08
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.88	4.15	8.36	19.91	4.31
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.35	3.45	3.64	15.41	1.39
Cl <sup>-</sup>	1.55	0.96	1.29	3.31	0.39

Table 6. Concentrations of PM<sub>10</sub> ionic components at Mt. Halla-1100 Site.

Species	Concentrations (µg/m <sup>3</sup> )				
	Mean	SD	Median	Max	Min
Mass	28.8	16.1	28.3	79.6	3.8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.40	2.82	1.54	13.96	0.01
Na <sup>+</sup>	0.41	0.35	0.32	1.48	0.05
K <sup>+</sup>	0.36	0.21	0.34	0.92	0.03
nss-Ca <sup>2+</sup>	1.20	1.35	0.87	5.20	0.02
Mg <sup>2+</sup>	0.15	0.13	0.11	0.48	0.01
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7.23	7.76	4.64	37.74	IDL
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.14	2.95	1.03	13.13	0.10
Cl <sup>-</sup>	0.49	0.56	0.31	2.46	0.05

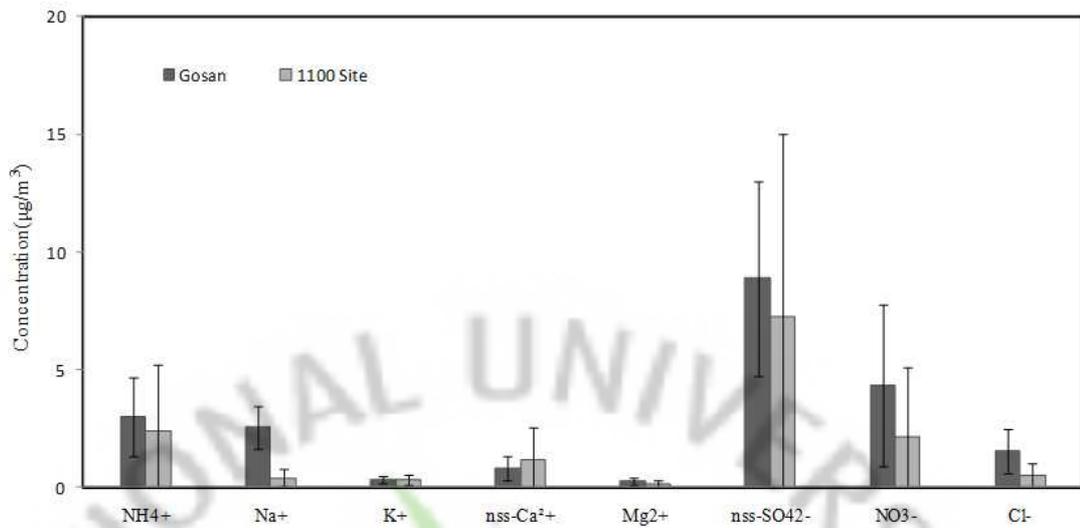


Figure 10. Concentration comparison of PM<sub>10</sub> ionic components at Gosan Site and Mt. Halla-1100 Site.

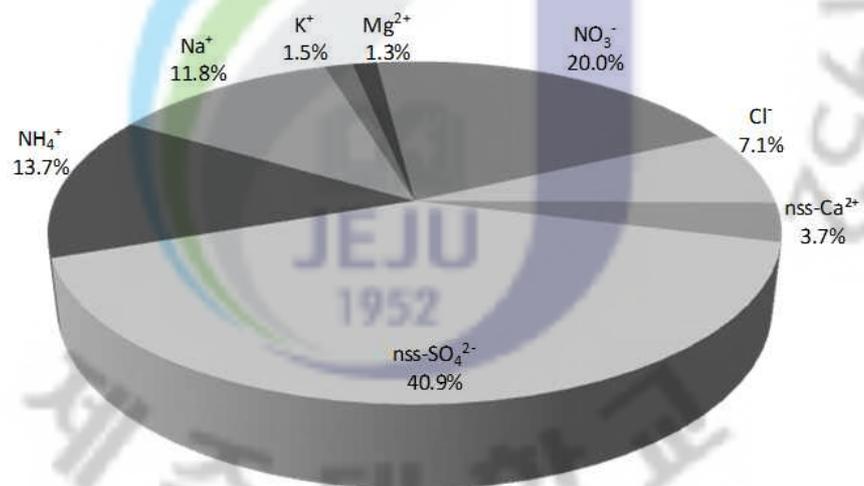


Figure 11. Composition ratio of PM<sub>10</sub> ionic components at Gosan Site.

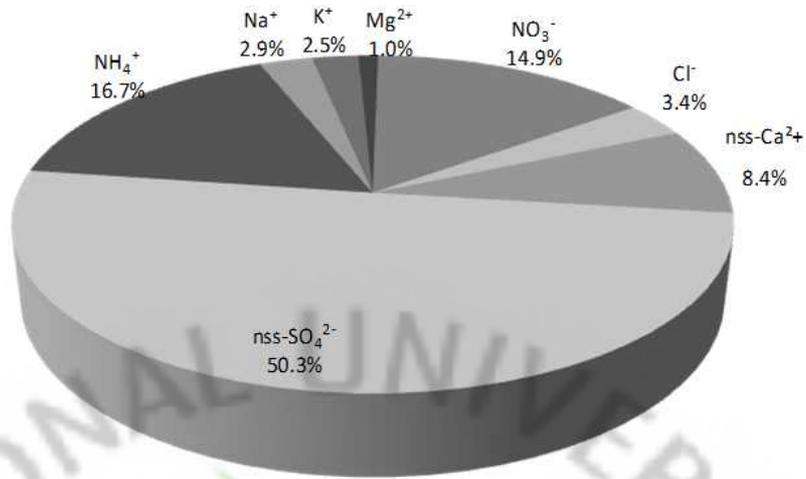


Figure 12. Composition ratio of PM<sub>10</sub> ionic components at Mt. Halla-1100 Site.

## 2) 원소성분의 농도 및 조성

일반적으로 입자크기가 큰 조대입자들은 주로 토양, 해염 등 자연발생적 기원 성분들의 기여율이 높은 반면 미세입자에서는 인위적 기원 성분들의 기여율이 높은 경향을 보인다. 선행 연구를 보면, PM<sub>10</sub> 입자에서 금속원소 성분들은 Al, Ca, Fe, Mn, Mg 등이 주로 토양의 비산에 의해 대기 에어로졸에 유입되거나, 식물의 개화 시에 화분의 비산에 의해 유입되는 것으로 조사되고 있다. 또 Fe은 암석의 풍화 등에 의해 토양으로부터 자연적으로 발생하는 것과 석탄, 중유의 연소, 산화철의 비산 등과 같은 인위적인 오염원으로부터 발생한다(전병일 등, 2005). 또 Ni, V 등은 연료의 연소과정, Pb 성분은 주로 자동차의 배출가스에서 발생되어 대부분 유기금속 화합물로 존재하고, Cu, Cd, Zn, Cr 등은 소각 과정, Na, K, Mg 등은 주로 해염에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다(Oraviisjarvi *et al.*, 2003; Fang *et al.*, 2005).

이러한 금속성분들은 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 축적되는데 반해 중금속은 단백질 조직이나 뼈에 축적되는 특성을

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

본 연구에서는 고산지역에서 채취한 16개의 PM<sub>10</sub> 에어로졸 시료와 한라산 1100고지에서 채취한 33개의 PM<sub>10</sub> 에어로졸 시료에 대해 19종의 원소 성분을 분석하였고, 그 결과를 Table 7~8과 Figure 13~14에 나타내었다.

고산지역의 경우, 연구기간에 이들 원소성분들은 S > Al > Fe > Na > Ca > K > Mg > Pb > Ni > Zn > Cr > Mn > Co > Mo > Ti > Cu > V > Ba > Sr > Cd 순으로 높은 농도를 보였다. 각 성분들 중에서는 인위적 발생기원을 나타내는 S의 농도가 1.86  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높았다. 그 다음으로 토양기원의 지표성분인 Al, Fe, Ca의 농도가 각각 1.73, 1.35, 0.70  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높은 농도를 보였고, 그 다음으로 해염 기원인 Na, Mg 성분이 각각 0.89, 0.41  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. 그 밖에 비교적 높은 성분은 K로 0.47  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었고, K은 토양의 구성성분이면서 생체소각(biomass burning) 등과 같은 인위적 발생에 의해서 유입되는 것으로 조사되고 있다. 이외의 나머지 성분들은 대기 에어로졸에서 비교적 낮은 농도로 포함되어 있는 것으로 조사되었다. 그리고 이들 성분들 중에서도 위해성이 큰 중금속 성분들의 농도를 보면, Mn, Zn, Pb, Cr, Cu, Ni, Cd이 각각 39.30, 44.13, 89.83, 41.53, 13.59, 88.59, 0.96  $\text{ng}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내어, 앞의 다량 성분들보다는 농도가 훨씬 낮은 것으로 조사되었다.

한라산 1100고지의 경우, 원소성분들의 농도는 S > Ca > Al > Fe > Mg > K > Na > Zn > Mn > Pb > Ti > Cr > Cu > Ba > Sr > Ni > Co > V > Mo > Cd 순으로 높게 나타났다. 각 성분들 중에서는 S의 농도가 1.11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높고, 다음으로 Ca, Al, Fe의 농도가 각각 1.01, 0.92, 0.88  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높았으며, 그 다음으로 Na, Mg 성분이 각각 0.23, 0.38  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높은 농도를 나타내었다. 그리고 K 역시 0.33  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비교적 높은 농도를 나타내었고,

중금속 성분들은 Mn, Zn, Pb, Cr, Cu, Ni, Cd이 각각 41.50, 47.54, 30.49, 8.77, 8.16, 6.70, 2.50 ng/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다.

또한 PM<sub>10</sub> 에어로졸에서 이러한 원소 성분들의 조성을 비교해 본 결과, 고산지역에서는 인위적 기원(S, Pb, Zn) 성분이 25.5%이었고, 토양기원(Al, Ca, Fe) 성분이 48.2%, 해염기원(Na, Mg) 성분이 16.6%의 함량을 보여, 이들 성분들이 전체 조성의 90.3%를 차지하였다(Figure 15). 그리고 한라산 1100고지에서 PM<sub>10</sub> 에어로졸의 원소성분들은 인위적 기원(S, Pb, Zn) 성분이 23.4%, 토양기원(Al, Ca, Fe) 성분이 55.6%, 해염기원(Na, Mg) 성분이 12.2%의 조성을 보여 이들 성분들이 전체적으로 91.2%를 차지하였다(Figure 16).



Table 7. Concentrations of PM<sub>10</sub> elemental components at Gosan Site.

Species	Mean	SD	Median	Max	Min
Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )					
Al	1.7	0.8	1.5	3.2	0.6
Fe	1.4	0.9	1.4	3.0	0.2
Ca	0.7	0.5	0.6	1.8	IDL
Na	0.9	0.5	0.8	1.9	0.3
K	0.5	0.3	0.3	1.0	0.1
Mg	0.4	0.3	0.3	1.0	IDL
S	1.9	1.1	1.4	3.9	0.8
Concentrations ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )					
Ti	25.7	16.8	22.7	63.3	2.9
Mn	39.3	27.0	36.5	87.7	3.0
Ba	7.3	5.2	6.1	17.3	1.2
Sr	5.8	3.9	4.6	13.8	1.3
Zn	44.1	27.9	43.9	116.8	0.5
V	7.9	3.0	7.5	12.8	3.4
Pb	89.8	48.9	104.2	157.0	0.5
Cr	41.5	26.5	35.2	97.6	14.5
Cu	13.6	8.3	13.0	35.4	1.5
Ni	88.6	60.5	76.4	179.0	19.7
Co	32.3	19.5	31.5	67.6	8.4
Mo	29.4	18.0	25.0	57.1	8.7
Cd	1.0	0.2	0.9	1.5	0.6

IDL: Instrument Detection Limit

Table 8. Concentrations of PM<sub>10</sub> elemental components at Mt. Halla-1100 Site.

Species	Mean	SD	Median	Max	Min
Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )					
Al	0.9	1.2	0.4	4.3	IDL
Fe	0.9	1.1	0.3	3.9	IDL
Ca	1.0	1.3	0.4	5.6	IDL
Na	0.2	0.2	0.2	0.9	IDL
K	0.3	0.4	0.1	1.6	IDL
Mg	0.4	0.5	0.1	2.1	IDL
S	1.1	1.1	0.8	4.4	IDL
Concentrations ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )					
Ti	23.1	24.6	11.8	104.2	0.8
Mn	41.5	48.8	18.3	214.2	3.0
Ba	7.6	8.1	3.3	36.8	0.9
Sr	7.5	7.5	4.2	33.0	0.8
Zn	47.5	31.9	42.8	147.4	3.9
V	3.7	2.4	2.8	11.5	1.1
Pb	30.5	32.3	17.6	129.9	2.8
Cr	8.8	5.9	6.4	27.2	3.0
Cu	8.2	8.5	4.3	31.9	0.5
Ni	6.7	5.2	5.5	24.2	0.8
Co	6.2	5.6	4.0	24.1	0.6
Mo	2.9	2.0	2.5	7.5	IDL
Cd	2.5	2.3	2.2	14.9	1.8

IDL: Instrument Detection Limit

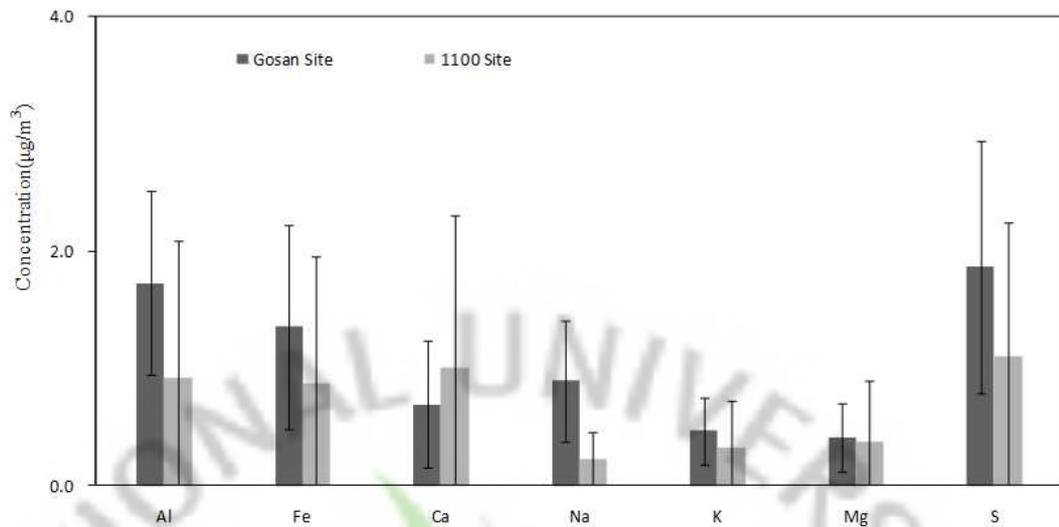


Figure 13. Comparison of S, Al, Fe, Ca, Na, K and Mg concentrations in PM<sub>10</sub> aerosols at Gosan Site and Mt. Halla-1100 Site.

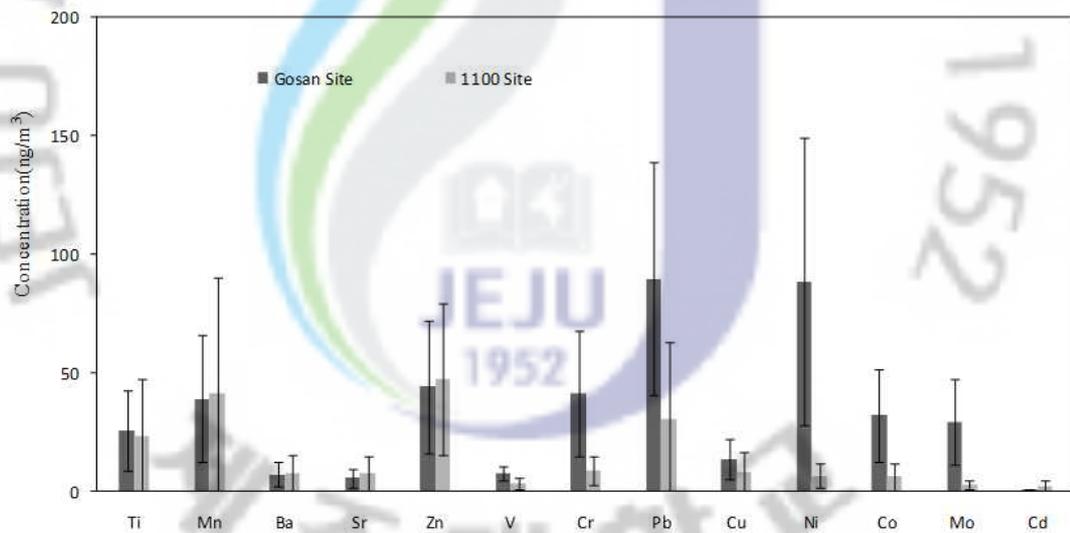


Figure 14. Comparison of Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Pb, Cr, Cu, Ni, Co, Mo and Cd concentrations in PM<sub>10</sub> aerosols at Gosan Site and Mt. Halla-1100 Site.

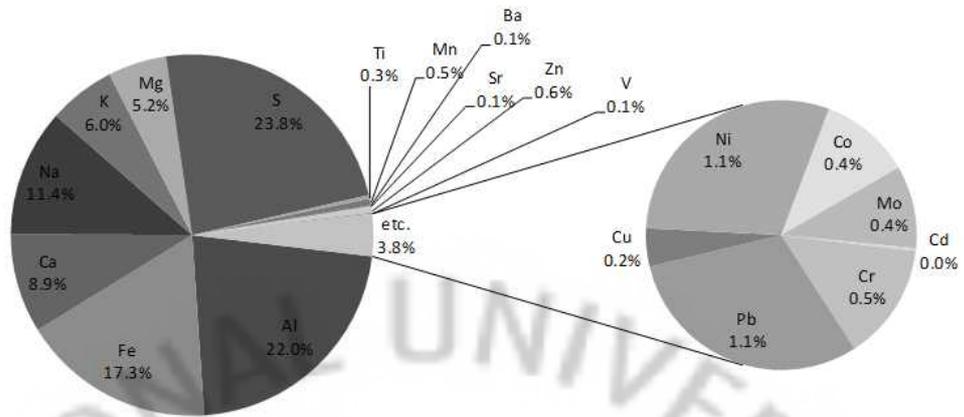


Figure 15. Composition ratio of PM<sub>10</sub> elemental components at Gosan Site.

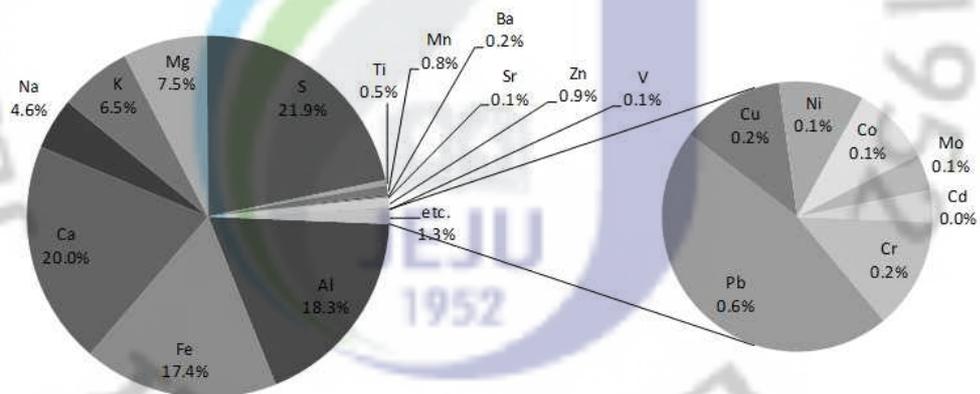


Figure 16. Composition ratio of PM<sub>10</sub> elemental components at Mt. Halla-1100 Site.

### 3) 고산과 한라산 1100 고지 PM<sub>10</sub> 이온농도 비교

고산과 한라산 1100고지에서 측정된 PM<sub>10</sub> 이온성분의 평균농도를 Table 9에 비교하였다. 그리고 두 지역에서 각 성분들의 일별 농도를 Figure 17에 상호 비교하였다. 결과에서 고산은 일별 24시간 측정 데이터를 사용하였고, 한라산 1100고지는 고산과의 경향 비교를 위하여 주야 12시간 단위로 측정된 데이터를 24시간 단위로 평균하여 이용하였다.

고산지역과 한라산 1100고지 지역에서 연구기간의 평균농도를 비교해 보면, 이차오염물질인  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ 의 농도는 고산에서 각각 8.88, 2.98, 4.35  $\mu g/m^3$ , 한라산 1100고지 지역에서 각각 7.13, 2.42, 2.22  $\mu g/m^3$ 이었다. 이들 이차오염물질은 전체적으로 고산에서 더 높은 농도를 보였다. 이 중  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ 의 농도는 고산지역과 한라산 1100고지 지역에서 동시에 5월 19일에 가장 높은 농도를 보였고,  $NO_3^-$ 의 농도는 고산지역이 4월 30일, 한라산 1100고지 지역이 5월 3일에 가장 높은 농도를 나타내었다. 이 시기에 최대 농도를 나타낸 이유에 대해 기상조건 등을 중심으로 그 원인을 조사해 본 결과, 이들 성분들은 국지적인 오염원 영향보다는 다른 요인에 의해 농도가 상승한 것으로 추정된다. 이를 확인하기 위해 역궤적 분석을 실시해 본 결과, 이 시기에 기단은 중국남부에서 발원하여 중국 공업지역을 지나 제주도로 유입되었음을 확인할 수 있었다. 그리고  $NO_3^-$  농도가 상승한 이유는 4월 30일과 5월 3일의 위성사진을 통해 기상조건을 조사해 본 결과, 4월 30일과 5월 3일에는 황사가 발생하였고, 이의 영향으로  $NO_3^-$ 의 농도가 크게 상승한 것으로 추정된다. 반면에  $nss-Ca^{2+}$ 은 고산지역이 0.80  $\mu g/m^3$ , 한라산 1100고지지역이 1.16  $\mu g/m^3$ 로 오히려 한라산 1100고지에서 더 높은 농도를 나타내었다. 그리고 고산지역은 5월 11일에 가장 높은 농도를 보인 반면 한라산 1100고지에서는 5월 3일에 높은 농도를 나타내었다. 이러한 원인은  $NO_3^-$ 의 경우와 마찬가지로 5월 3일에 발생한 약한 황사의 영향에 기인하는 것으로 판단된다. 그리고  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ 은 고산지역이 각각 2.69, 1.55, 0.28  $\mu g/m^3$ , 한라산 1100고지 지역이 0.40, 0.47, 0.14  $\mu g/m^3$ 의 농도를 나타내어 대체적으로 큰 차이를 보였다. 이는 해안가에 위치한 고산지역이 주변 해양 영향을 많이 받았기 때문으로 보이며,  $nss-Ca^{2+}$ 은 이와 상반된 경향을 보이고 있다.

Table 9. Comparison of PM<sub>10</sub> ionic concentrations at Gosan Site and Mt. Halla-1100 Site.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		H/G
	Gosan Site (G)	Mt. Halla-1100 Site (H)	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.98	2.42	0.8
Na <sup>+</sup>	2.69	0.40	0.2
K <sup>+</sup>	0.27	0.36	1.1
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.80	1.16	1.5
Mg <sup>2+</sup>	0.28	0.14	0.5
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.88	7.13	0.8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.35	2.22	0.5
Cl <sup>-</sup>	1.55	0.47	0.3

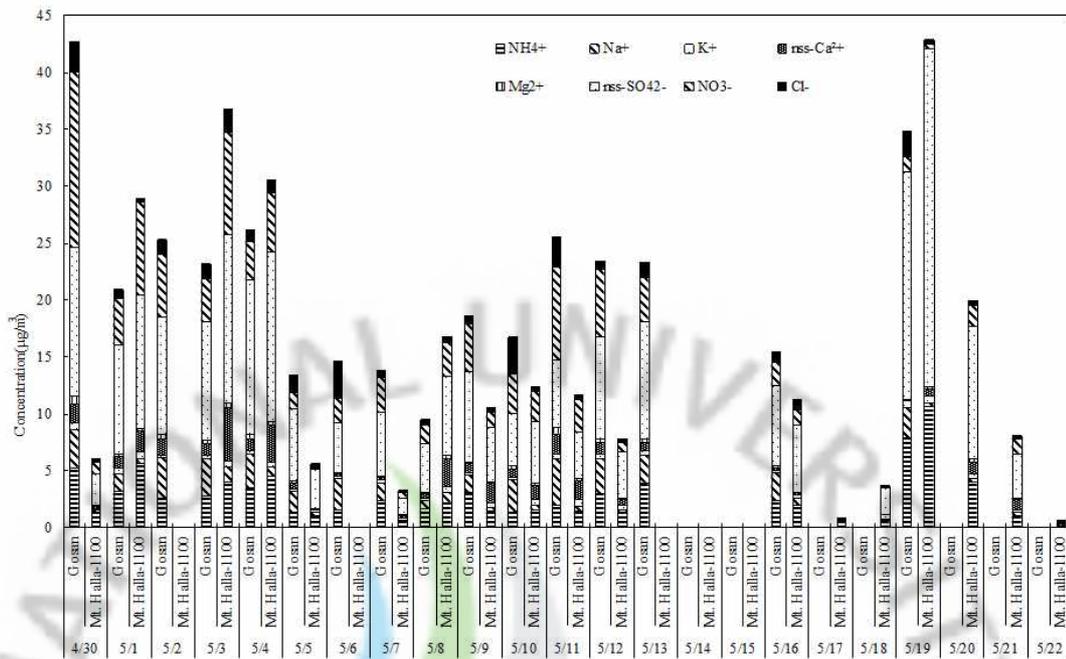


Figure 17. Daily comparison of PM<sub>10</sub> ionic concentrations at Gosan Site and Mt. Halla-1100 Site.

#### 4. PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 성분의 농도 비교

##### 1) 이온성분의 농도 및 조성

대기 중의 에어로졸의 입자 크기가 2.5  $\mu\text{m}$ 미만의 미세입자(PM<sub>2.5</sub>)는 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 의해 발생된 오염물질과 가스상 오염물질이 입자상으로 전환된 2차 입자로 구성되어 있다. 때문에 황산(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 질산(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 암모늄(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 원소탄소(EC), 유기탄소(OC) 등 인위적 기원 성분들의 농도가 상대적으로 높아 PM<sub>2.5</sub> 미세입자는 조대입자에 비해 상대적으로 위해성이 큰 것으로 나타나고 있다(강창희 등, 2003; Lee and Kang, 2001). 또한 PM<sub>2.5</sub> 미세입자는 지구에 도달하는 태양빛을 흡수하거나 산란시켜 지구 복사 평형에 중요한 역할을 하고, 대기 중 구름형성에 필요한 응결핵으로 작용하여 지구 기후변화에도 영향을 미친다. 그리고 대기에서 발생하는 여러 가지 화학적 반응에 주요한 인자이며 시정을 악화시키는 원인이 되기도 한다(Kim *et al.*, 2006; 이종태, 2003). 또 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸은 금속, 유기물, 산, 이산화질소 그리고 기타 오염물질 등과 결합하여 2차 오염물질인 황산염, 질산염과 비활성 유기물로 변환 후, 인체 흡입 시 기관지 또는 폐포에 침착하기 때문에 그 자체로도 인체에 피해를 유발한다(전병일, 2005). 일부 연구에 의하면 대기 에어로졸은 폐렴, 폐기능 손실, 천식 등 호흡기 질환 뿐만 아니라 심장혈관, 암발생과도 크게 관련이 있는 것으로 보고되고 있다. 이처럼 미세입자는 인체에 대한 위해도가 조대입자에 비해 매우 높을 뿐 아니라 PM<sub>2.5</sub>의 대기 중 체류시간이 약 7일로 PM<sub>10</sub>에 비해 2~3배 길기 때문에 장거리 이동에 의해 주변국들에게도 영향을 미치는 것으로 조사되고 있다(NARSTO, 2003; 황길영, 2008).

본 연구에서는 고산 지역에서 2010년 4월30일부터 5월19일까지 16개와 한라산 1100고지에서 2010년 4월30일부터 5월22일까지 40개의 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 시료를 채취하였고, 이들에 대한 주요 수용성 성분 분석 결과를 Table 10, 11과 Figure 18에 나타내었다.

고산지역의 분석 결과를 보면, 전체적으로 PM<sub>2.5</sub> 수용성 성분들의 평균 농도는  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  순

으로 높게 나타났다. 이 중 미세입자의 주요 성분이며 인위적 기원을 나타내는  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  성분은 각각 9.06, 3.25, 1.05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 나타내었다.  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸에서 전체  $\text{SO}_4^{2-}$  중  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 가 차지하는 비율은 99.0%로 해염에서 유래된  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 양은 미미한 것으로 확인되었다. 또한  $\text{PM}_{10}$  에어로졸보다  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸에서  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 가 차지하는 비율이 더 높게 나타났고, 이는 오염기원의 비해염 황산염이 조대입자에 비해 미세입자에서 상대적으로 더 높은 분포비를 나타내고 있음을 의미한다.

토양 기원 성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$  농도는 0.08  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났고, 해염 영향을 나타내는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 농도는 각각 0.35, 0.13, 0.05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 이러한 결과들로 보아  $\text{PM}_{2.5}$ 에서는  $\text{PM}_{10}$ 과 달리 토양, 해염 성분들의 농도가 인위적 기원의 성분들에 비해 훨씬 더 낮은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다.

또한  $\text{PM}_{2.5}$  수용성 성분들의 조성을 살펴보면, 인위적 기원의  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ 이 전체의 91.8%를 차지하였고, 반면에 해염기원의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 이 3.7%,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 이 0.6%를 차지하였다.  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸에서는 인위적 성분의 조성이 훨씬 높고, 다음으로는 해양기원, 토양기원 성분들의 순으로 높은 조성을 나타내고 있음을 알 수 있었다(Figure 19).

한라산 1100고지의 분석 결과를 보면,  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  순으로 높게 나타났다. 이 중 미세입자의 주요 성분이며 인위적 기원을 나타내는  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  성분은 각각 6.27, 2.56, 1.15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 나타내었다.  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸에서 전체  $\text{SO}_4^{2-}$  중  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 가 차지하는 비율은 99.4%이었다. 고산과 마찬가지로  $\text{PM}_{10}$  에어로졸보다  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸에서  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 가 차지하는 비율이 더 높게 나타났다.  $\text{nss-Ca}^{2+}$  농도는 0.14  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타나  $\text{PM}_{10}$ 과 마찬가지로 고산지역보다 한라산 1100고지에서 더 높게 나타났고, 해염 영향을 나타내는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 농도는 각각 0.14, 0.21, 0.04  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다.

$\text{PM}_{2.5}$  수용성 성분들의 조성을 살펴보면, 한라산 1100고지 지역은 인위적 기원의  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ 이 전체의 93.1%를 차지하였고, 해염기원의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 이 3.7%, 토양기원의  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 이 1.3%를 차지하였다.  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸에서는 고산과 마찬가지로 인위적 성분의 조성이 훨씬 높고, 다음으로는 해양

기원, 토양기원 성분들의 순으로 높은 조성을 나타내고 있음을 알 수 있었다 (Figure 20).

Table 10. Concentrations of PM<sub>2.5</sub> ionic components at Gosan Site.

Species	Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				
	Mean	SD	Median	Max	Min
Mass	23.2	9.1	22.8	43.5	10.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.25	1.35	3.06	6.60	1.45
Na <sup>+</sup>	0.35	0.18	0.34	0.79	0.14
K <sup>+</sup>	0.18	0.12	0.14	0.44	0.05
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.08	0.04	0.08	0.16	0.03
Mg <sup>2+</sup>	0.05	0.02	0.05	0.09	0.01
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9.06	3.90	8.57	19.51	4.30
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.05	1.30	0.64	5.27	0.12
Cl <sup>-</sup>	0.13	0.15	0.07	0.49	0.01

Table 11. Concentrations of PM<sub>2.5</sub> ionic components at Mt. Halla-1100 Site.

Species	Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				
	Mean	SD	Median	Max	Min
Mass	17.4	12.0	15.7	70.5	2.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.56	2.94	1.74	16.64	0.00
Na <sup>+</sup>	0.14	0.06	0.13	0.31	0.00
K <sup>+</sup>	0.21	0.18	0.17	0.84	0.01
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.14	0.12	0.10	0.54	0.00
Mg <sup>2+</sup>	0.04	0.03	0.03	0.09	0.00
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.27	7.82	4.51	46.19	IDL
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.15	0.05	0.28	11.45	0.05
Cl <sup>-</sup>	0.21	0.09	0.21	0.56	0.03

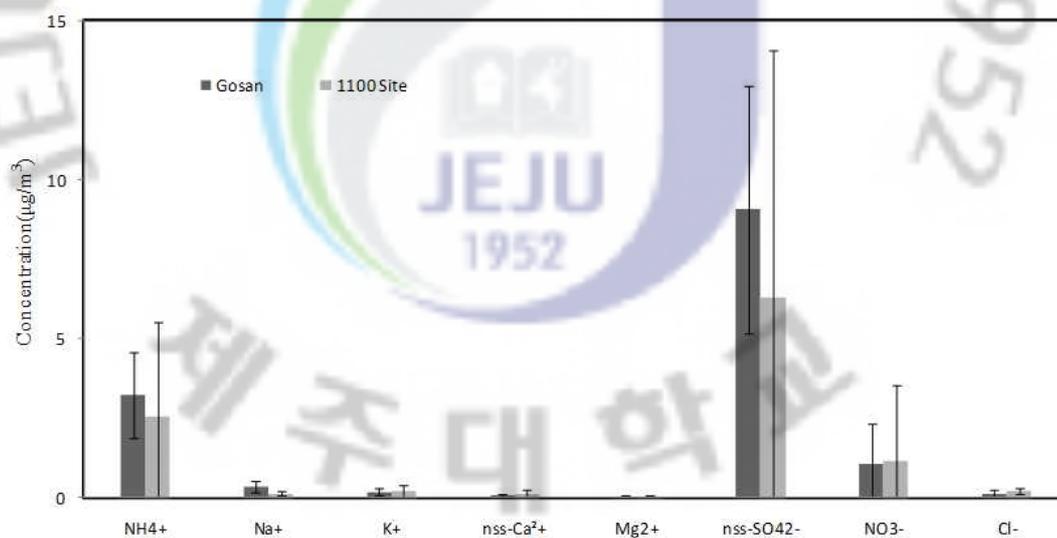


Figure 18. Comparison of PM<sub>2.5</sub> ionic concentrations between Gosan Site and Mt. Halla-1100 Site.

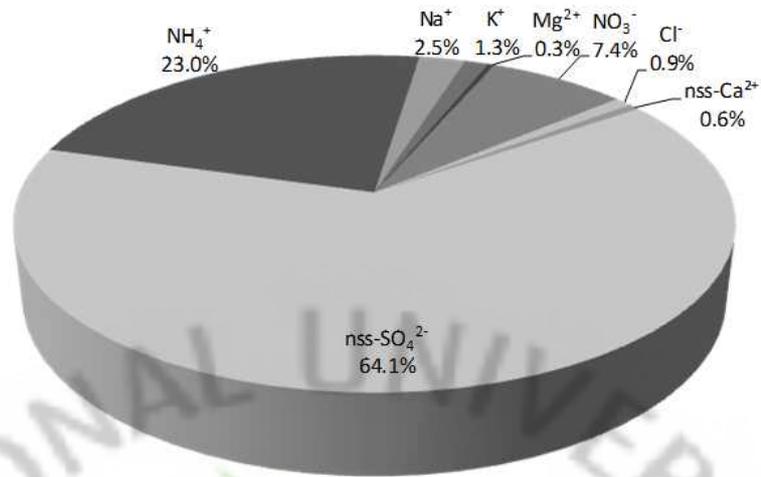


Figure 19. Composition ratio of  $\text{PM}_{2.5}$  ionic components at Gosan Site.

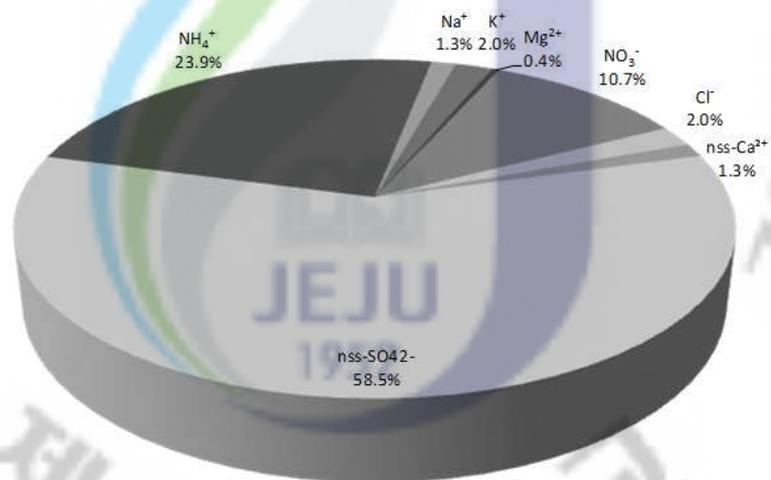


Figure 20. Composition ratio of  $\text{PM}_{2.5}$  ionic components at Mt. Halla-1100 Site.

## 2) 고산과 한라산 1100 고지 PM<sub>2.5</sub> 이온농도 비교

고산과 한라산 1100고지에서 측정한 PM<sub>2.5</sub> 이온성분의 평균농도를 Table 12에 비교하였다. 그리고 두 지역에서 각 성분들의 일별 농도를 Figure 21에 상호 비교하였다. 결과에서 PM<sub>10</sub>과 마찬가지로, 고산은 일별 24시간 측정 데이터를 사용하였고, 한라산 1100고지는 고산과의 경향 비교를 위하여 주야 12시간 단위로 측정한 데이터를 24시간 단위로 평균하여 이용하였다.

먼저 고산지역에서의 농도를 보면, 이차오염물질인 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 각각 9.06, 3.25, 1.05 µg/m<sup>3</sup>를 나타내었다. 이 중 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 PM<sub>10</sub>과 마찬가지로 5월19일에 가장 높은 농도를 보였고, 이에 비해 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도는 4월 30일에 가장 높은 농도를 나타내었다. 그리고 토양의 지표물질인 nss-Ca<sup>2+</sup>은 0.08 µg/m<sup>3</sup>이었고, 해염 기원의 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>은 각각 0.35, 0.13, 0.05 µg/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다.

한라산 1100고지는 이차오염물질인 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 각각 6.26, 2.56, 1.15 µg/m<sup>3</sup>를 나타내었다. 이 중 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 고산과 마찬가지로 5월19일에 가장 높은 농도를 보였고, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도는 5월 5일에 가장 높은 농도를 나타내었다. 그리고 토양의 지표물질인 nss-Ca<sup>2+</sup>은 0.14 µg/m<sup>3</sup>이었고, 해염 기원의 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>은 0.14, 0.21, 0.04 µg/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다. PM<sub>10</sub>과 마찬가지로 이들 해염성분들의 농도는 전체적으로 고산지역에서 높은 농도를 보였고, 토양 성분은 한라산 1100고지에서 높은 농도를 보였다.

Table 12. Comparison of PM<sub>2.5</sub> ionic concentrations at Gosan Site and Mt. Halla-1100 Site.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		H/G
	Gosan Site(G)	1100 Site(H)	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.25	2.56	0.8
Na <sup>+</sup>	0.35	0.14	0.4
K <sup>+</sup>	0.18	0.21	1.2
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.08	0.14	1.7
Mg <sup>2+</sup>	0.05	0.04	0.8
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9.06	6.26	0.7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.05	1.15	1.1
Cl <sup>-</sup>	0.13	0.21	1.7

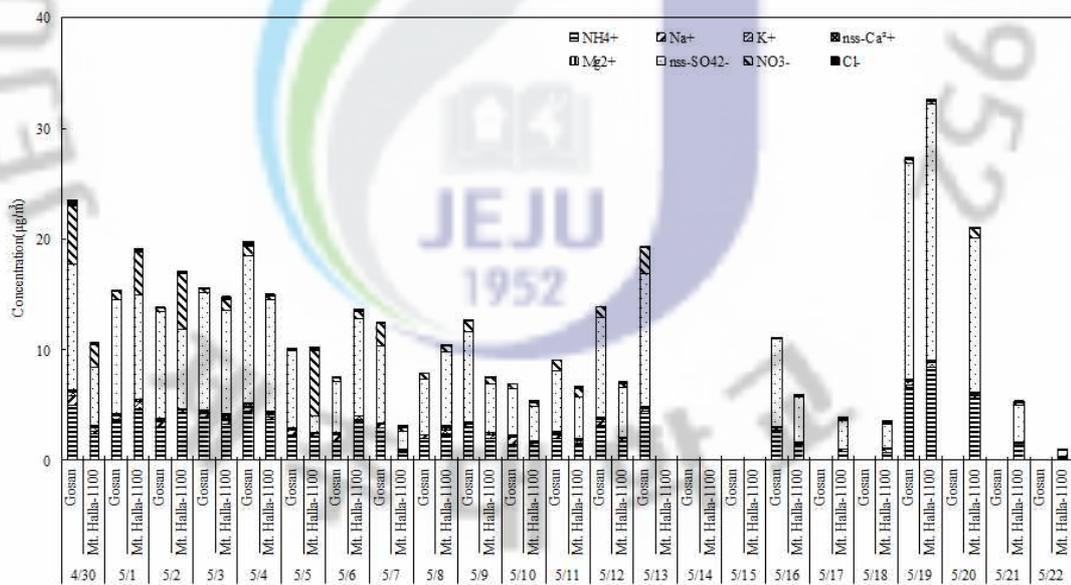


Figure 21. Daily comparison of PM<sub>2.5</sub> ionic concentrations at Gosan Site and Mt. Halla-1100 Site.

## 5. PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 이온성분 농도 비교

고산과 한라산 1100고지 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 에어로졸에서 수용성 이온성분들의 농도를 비교하기 위하여 각 성분들에 대한 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 농도비를 구하였고, 그 결과를 Table 13, 14에 나타내었다. 이 농도비가 작을수록 이들 성분들은 상대적으로 조대입자(PM<sub>10</sub>)에 많이 분포하고, 농도비가 클수록 미세입자(PM<sub>2.5</sub>)에 더 많이 분포함을 의미한다.

먼저 고산지역의 경우, 표에서 보인 바와 같이 각 성분들의 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 농도비는 각각 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1.09, Na<sup>+</sup> 0.14, K<sup>+</sup> 0.55, nss-Ca<sup>2+</sup> 0.10, Mg<sup>2+</sup> 0.17, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.02, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0.24, Cl<sup>-</sup> 0.08로, 성분들 중에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이 가장 높고 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>과 nss-Ca<sup>2+</sup>이 더 낮은 비율을 나타내었다.

인위적 기원 성분들의 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 농도비를 보면, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 농도비가 각각 1.02, 0.24, 1.09로 이들 성분들은 대체적으로 조대입자(PM<sub>2.5</sub>-PM<sub>10</sub>)보다는 PM<sub>2.5</sub> 미세입자에 많이 분포하고 있는 것으로 조사되었다. 그러나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>에 비해 상대적으로 PM<sub>2.5</sub> 미세입자에 대한 분포비가 낮은 경향을 보이고 있다. 이차 오염물질인 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 주로 전구물질인 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>에서 유래되고 이들의 배출원은 서로 다르기 때문에 두 성분의 미세입자에 대한 상대 기여도를 함께 고려할 필요가 있다. 선행 연구를 보면, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 성분비는 국내 도시지역인 서울, 청주, 광주에서 각각 1.65, 1.51, 1.16 정도로 조사되고 있다(Park and Kim, 2004). 또 중국 베이징과 상하이에서는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 성분비가 각각 1.38, 1.74로 나타나고 있다(Wang *et al.*, 2006, 2005a). 이를 본 연구결과와 비교하면, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 비가 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>에서 각각 2.04, 8.66로, 이들 도시지역과는 큰 차이를 보이고 있다. 이처럼 고산 지역이 대도시 지역에 비해 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 성분비가 훨씬 더 높게 나타나는 것은 에너지 사용에 따른 인위적 오염물질 배출이 도시지역에 비해 고산지역이 훨씬 낮기 때문인 것으로 추정된다. 일반적으로 도시지역에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 성분비가 낮은 것은 특히 자동차 운행에 따른 NO<sub>x</sub>의 배출이 높기 때문이다. 그리고 질산염이 황산염에 비해 쉽게 휘발되기 때문에 기온이 높은 여름에 질산염의 농도가 감소하여 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 증가하는 경향을 보인다

(Minoura *et al.*, 2006). 또  $\text{NO}_3^-$ 이  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 에 비해 더 작은  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  농도비를 나타내는 것은 가스상의 질산 등이 조대 입자에 존재하는 알칼리성 토양성분들과 중화반응을 일으키기 때문이다. 중화된  $\text{NO}_3^-$ 은  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  등과 염을 생성하기 때문에 이 경우,  $\text{NO}_3^-$ 은 미세입자보다 상대적으로 조대입자에 많이 분포하는 경향을 보이게 된다(Kerminen *et al.*, 1997).

또한 토양의 구성성분이면서 생체소각 등의 인위적 발생 기원을 동시에 나타내는  $\text{K}^+$ 의 경우, 인위적 기원 성분들과 마찬가지로  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 의 농도비가 0.55로 이 성분 역시 주로  $\text{PM}_{2.5}$  미세입자에 분포하는 경향을 나타내었다. 반면에 토양기원의  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  농도비가 0.10로, 토양입자들은 인위적 기원 성분들과 달리 대체적으로 조대입자에 분포하는 경향을 보였다. 또 해염기원의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  성분들의 농도비 역시 0.14, 0.08, 0.17으로 대부분 조대입자에 많이 분포하고 있는 것으로 확인되었다.

한라산 1100 고지 지역에서는 각 성분들의  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  농도비가 각각  $\text{NH}_4^+$  1.07,  $\text{Na}^+$  0.35,  $\text{K}^+$  0.60,  $\text{nss-Ca}^{2+}$  0.11,  $\text{Mg}^{2+}$  0.26,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  0.87,  $\text{NO}_3^-$  0.54,  $\text{Cl}^-$  0.44로, 성분들 중에서  $\text{NH}_4^+$ 이 가장 높고  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 이 가장 낮은 비율을 나타내었다. 인위적 기원 성분들의  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  농도비를 보면,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ 의 농도비가 각각 0.87, 0.54, 1.07로 이들 성분들은 대체적으로 조대입자 ( $\text{PM}_{2.5}-\text{PM}_{10}$ )보다는  $\text{PM}_{2.5}$  미세입자에 많이 분포하고 있는 것으로 조사되었다. 그러나  $\text{NO}_3^-$ 은  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NH}_4^+$ 에 비해 상대적으로  $\text{PM}_{2.5}$  미세입자에 대한 분포비가 낮은 경향을 보이고 있다.

또한  $\text{K}^+$ 의 경우, 인위적 기원 성분들과 마찬가지로  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 의 농도비가 0.60으로, 이 성분 역시 주로  $\text{PM}_{2.5}$  미세입자에 분포하는 경향을 나타내었다. 토양기원의  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  농도비가 0.11로, 토양입자들은 인위적 기원 성분들과 달리 대체적으로 조대입자에 분포하는 경향을 보였다. 또 해염기원의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  성분들의 농도비 역시 0.35, 0.44, 0.26으로 대부분 조대입자에 많이 분포하고 있는 것으로 확인되었다.

고산지역과 한라산 1100고지를 비교해본 결과, 대부분 비슷한 농도비를 나타내었으나  $\text{NO}_3^-$ 의 경우 한라산 1100고지에서가 농도비가 높게 나타났다. 이러한 결과로 보아 고산지역보다 한라산 1100고지에서 상대적으로 미세입자에

많이 분포하는 것으로 추측된다.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  의 경우도 고산지역에 비해 한라산 1100고지에 높게 나타났는데 두 지역 모두 조대입자에 많이 분포는 하지만, 고산지역이 해염의 영향을 많이 받기 때문에 농도비가 낮게 나타난 것으로 추측된다(Figure 22).



Table 13. Concentrations and their ratios of ionic components in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> aerosols at Gosan Site.

Species	Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		PM <sub>2.5</sub> /PM <sub>10</sub>
	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.25	2.98	1.09
Na <sup>+</sup>	0.35	2.56	0.14
K <sup>+</sup>	0.18	0.33	0.55
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.08	0.80	0.10
Mg <sup>2+</sup>	0.05	0.28	0.17
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9.06	8.88	1.02
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.05	4.35	0.24
Cl <sup>-</sup>	0.13	1.55	0.08

Table 14. Concentrations and their ratios of ionic components in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> aerosols at Mt. Halla-1100 Site.

Species	Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		PM <sub>2.5</sub> /PM <sub>10</sub>
	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.56	2.40	1.07
Na <sup>+</sup>	0.14	0.41	0.35
K <sup>+</sup>	0.21	0.36	0.60
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.14	1.20	0.11
Mg <sup>2+</sup>	0.04	0.15	0.26
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.27	7.23	0.87
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.15	2.14	0.54
Cl <sup>-</sup>	0.21	0.49	0.44

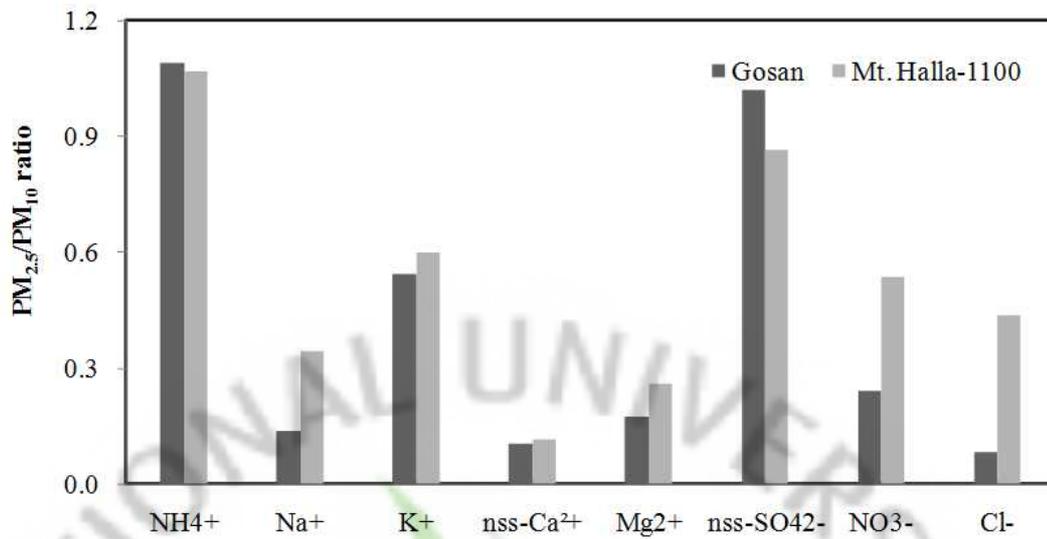


Figure 22. PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> ratios of ionic component concentrations.



## 6. 황사 시의 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 조성 특성

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

제주도 고산지역과 한라산 1100고지에서 측정한 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 성분의 농도를 기초로 황사일과 비황사일의 농도를 비교함으로써 이러한 황사의 영향을 조사하였다. 황사는 기상청에서 보고된 5월 8일, 10일, 11일과 위성 레이더와 목측으로 관측된 4월 30일, 5월 2일, 3일, 4일을 모두 포함하였고, 황사일로 관측된 시기의 위성 레이더 사진을 Figure 23에 나타내었다. 본 연구에서는 이러한 관측결과를 기초로 황사와 비황사 시기를 구분하였고, 이 시기의 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 성분 농도를 Table 15~20와 Figure 24~29에 나타내었다. 먼저 고산지역에서 PM<sub>10</sub> 에어로졸의 수용성 성분들의 농도는 황사 시에  $nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > Na^+ > NH_4^+ > Cl^- > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+$  순을 보였고,  $NH_4^+$ 을 제외한 나머지 성분들의 농도가 비황사 시보다 1.1~2.2배 더 상

승하였다. 그러나 비황사 시에는  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > Cl^- > nss-Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+}$  순으로 황사 시와는 다소 다른 순서를 나타내었다. 그리고 황사 시에는 다른 성분들에 비해 상대적으로  $nss-Ca^{2+}$ 과  $NO_3^-$ 의 농도가 더 많이 상승하고, 반면에  $NH_4^+$  농도는 오히려 감소하는 특징을 보이고 있다. 특히 토양기원의  $nss-Ca^{2+}$ 과  $Mg^{2+}$ 에 대한 황사/비황사 농도비가 각각 2.2, 1.8로 이들 성분들의 농도가 황사 시에 현저하게 상승하는 경향을 보였다. 반면에  $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도는 황사 시에  $8.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사 시에  $8.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사 시에 1.1배 정도 더 높게 나타났고, 앞의 토양 성분들보다는 훨씬 더 낮은 증가율을 나타내었다. 또  $NO_3^-$ 은 황사 시에  $5.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사 시에  $3.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사 시에 1.9배 정도 더 증가하여  $nss-SO_4^{2-}$ 보다는 높지만 토양 성분들보다는 낮은 증가율을 보였다. 그러나  $NH_4^+$ 은 황사/비황사 농도비가 0.8로 황사 시에 오히려 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는  $NH_4^+$ 이 에어로졸에서 산성염 상태 ( $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_4NO_3$  등)로 존재하고 있고, 이러한 산성염이 황사입자의 염기성 물질( $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$  등)과 중화반응을 일으키면서 이 때 생성된  $NH_3$ 가 기화되기 때문인 것으로 판단된다(고희정, 2010).

이처럼 황사 시에 토양기원의 성분들의 농도는 크게 증가하나 이에 비해 인위적 기원 성분들은 상대적으로 더 낮은 농도 증가율을 나타내었다. 또한 황사 시에  $nss-Ca^{2+}$ 과  $NO_3^-$ 의 농도가 동시에 증가하는 이유는 질소산화물이 에어로졸 표면에서 화학반응을 일으키거나 흡착된 상태로 장거리 이동된 결과로 보이며, 탄산칼슘과 질산이 서로 중화반응을 일으켜  $Ca(NO_3)_2$  등의 염을 생성하기 때문인 것으로 추정 된다(김나경 등, 2004; Park et al., 2003; Arimoto et al., 1996).

한라산 1100고지의 경우,  $PM_{10}$  에어로졸의 수용성 성분들의 농도는 황사 시에  $nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > nss-Ca^{2+} > Cl^- > Na^+ > K^+ > Mg^{2+}$ 의 순서를 보였고, 비황사 시에는  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > nss-Ca^{2+} > Cl^- > K^+ > Na^+ > Mg^{2+}$ 의 순을 보여 황사 시와는 다소 다른 경향을 나타내었다. 그리고 황사 시에는 다른 성분들에 비해 상대적으로  $nss-Ca^{2+}$ 과  $NO_3^-$ 의 농도가 더 많이 상승하고, 반면에  $NH_4^+$  농도는 오히려 감소하는 특징을 보이고 있다. 특히 토양기원의  $nss-Ca^{2+}$ 과  $Mg^{2+}$ 에 대한 황사/비황사 농도비가 각각 4.0, 2.9

로 이들 성분들의 농도가 황사 시에 현저하게 증가하는 경향을 보였다. 반면에  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 농도는 황사 시에  $8.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사 시에  $6.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사 시에 1.3배 정도 더 높게 나타났고, 앞의 토양 성분들보다는 훨씬 더 낮은 증가율을 나타내었다. 또  $\text{NO}_3^-$ 은 황사 시에  $4.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사 시에  $1.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사 시에 3.7배 정도 더 증가하여  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 보다는 높지만 토양 성분들보다는 낮은 증가율을 보였다. 그리고  $\text{NH}_4^+$  황사/비황사 농도비가 1.1로 황사 시에 약간 증가하는 경향을 보이고 있다.

한편 고산지역  $\text{PM}_{10}$  에어로졸의 원소성분 분석 결과를 보면, 황사 시에는  $\text{S} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Ti} > \text{Mo} > \text{Cu} > \text{Ba} > \text{V} > \text{Sr} > \text{Cd}$ 의 농도 순을 보였다. 그리고 비황사 시에는  $\text{S} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Mo} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ti} > \text{Cu} > \text{V} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Cd}$ 의 순으로 높은 농도를 나타내었다.

주요 성분들의 농도를 보면, 황사 시에는 토양의 지표 성분인 Al, Fe, Ca의 농도가 현저하게 증가하는 경향을 보였다. Al, Fe, Ca의 황사/비황사 농도비는 각각 1.5, 2.7, 3.3으로 황사 시에 크게 상승하는 결과를 나타내었다. 또 해양과 토양의 기원을 동시에 나타내는 것으로 알려진 Na는 황사/비황사 농도비가 2.2, Mg는 3.0 정도로 Na에 비해 Mg가 더 큰 증가율을 나타내었다. 그리고 절대농도는 낮지만 주로 토양으로부터 유래되는 것으로 알려진 Ti, Mn, Ba, Sr 등은 황사/비황사 농도비가 각각 2.7, 3.1, 2.9, 2.8의 증가율을 보였다.

반면에 S의 농도는 황사 시에  $2201.6 \text{ ng}/\text{m}^3$ , 비황사 시에  $1596.1 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 황사 시에 1.4배 정도 더 증가하여 토양성분들보다는 낮은 증가율을 나타내었다. S은 대표적인 인위적 기원의 성분으로 황사와는 발생기원이 전혀 다르다. 그러나 황사 시에 S의 농도가 증가하는 것은 황산화물이 에어로졸 입자에 흡착 또는 반응한 황산염이 황사와 함께 장거리 이동한 것으로 판단된다(김원형 등, 2008).

한라산 1100고지에서  $\text{PM}_{10}$  에어로졸의 원소성분 분석 결과를 보면, 황사 시에는  $\text{Ca} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{S} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{V} > \text{Cd} > \text{Mo}$ 의 농도 순을 보였다. 그리고

비황사 시에는  $S > Ca > Al > Fe > Na > K > Mg > Zn > Pb > Mn > Ti > Cr > Cu > Co > Ni > Sr > Ba > Mo > V > Cd$ 의 순으로 높은 농도를 나타내었다.

주요 성분들의 농도를 보면, 황사 시에는 토양의 지표 성분인 Al, Fe, Ca의 농도가 현저하게 증가하는 경향을 보였다. Al, Fe, Ca의 황사/비황사 농도비는 각각 6.3, 6.4, 5.2로 황사 시에 크게 상승하는 결과를 나타내었다. 또 해양과 통양의 기원을 동시에 나타내는 것으로 알려진 Na는 황사/비황사 농도비가 3.0, Mg는 7.1 정도로 Na에 비해 Mg가 더 큰 증가율을 나타내었다. 그리고 절대농도는 낮지만 주로 토양으로부터 유래되는 것으로 알려진 Ti, Mn, Ba, Sr 등은 황사/비황사 농도비가 각각 4.5, 5.4, 4.4, 3.7의 증가율을 보였다. 반면에 S의 농도는 황사 시에  $1678.5 \text{ ng/m}^3$ , 비황사 시에  $866.35 \text{ ng/m}^3$ 로 황사 시에 194배 정도 더 증가하여 토양성분들보다는 낮은 증가율을 나타내었다.

또한 고산지역 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 경우를 보면, 수용성 성분들의 농도는 황사 시에  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > Cl^- > K^+ > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 의 순서를 보였고, 비황사 시에는  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > K^+ > Cl^- > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 의 순을 나타내었다. PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 경우, PM<sub>10</sub>과는 다르게 황사기간과 비황사기간 사이에 큰 차이는 보이지 않았다. 그리고 황사 시 농도가 증가하는 경향을 보이나 PM<sub>10</sub>에 비해서는 그 폭이 크지 않은 것으로 나타났다. 토양기원의  $nss-Ca^{2+}$ 과  $Mg^{2+}$ 에 대한 황사/비황사 농도비가 각각 1.5, 1.2로 나타났다. 반면에  $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도는 황사 시에  $8.53 \mu\text{g/m}^3$ , 비황사 시에  $9.47 \mu\text{g/m}^3$ 로 황사 시에 0.9배로 나타났다. 또  $NO_3^-$ 은 황사 시에  $1.20 \mu\text{g/m}^3$ , 비황사 시에  $0.93 \mu\text{g/m}^3$ 로 황사 시에 1.3배 정도 더 증가하여  $nss-SO_4^{2-}$ 보다는 높은 증가율을 보였다. 그리고  $NH_4^+$ 은 황사/비황사 농도비가 0.9로 황사 시에 오히려 감소하는 경향을 보이고 있다.

한라산 1100고지의 경우, PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 수용성 성분들의 농도는 황사 시에  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > K^+ > Cl^- > nss-Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+}$ 의 순서를 보였고, 비황사 시에는  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Cl^- > K^+ > Na^+ > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 의 순서를 나타내었다. PM<sub>10</sub>과는 다르게 황사기간과 비황사기간 사이에 큰 차이는 보이지 않았다. 그리고 황사 시 농도가 증가하는 경

향을 보이거나  $PM_{10}$ 에 비해서는 그 폭이 크지 않은 것으로 나타났다. 토양기원의  $nss-Ca^{2+}$ 과  $Mg^{2+}$ 에 대한 황사/비황사 농도비가 각각 2.2, 1.3로 나타났다. 반면에  $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도는 황사 시에  $6.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사 시에  $6.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사 시에 약 1.1배로 나타났다. 또  $NO_3^-$ 은 황사 시에  $1.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사 시에  $1.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사 시에 1.3배 정도 더 증가하여  $nss-SO_4^{2-}$ 보다는 높은 증가율을 보였다.  $NH_4^+$ 은 황사/비황사 농도비가 1.0으로 농도의 변화가 거의 없는 것으로 조사되었다.



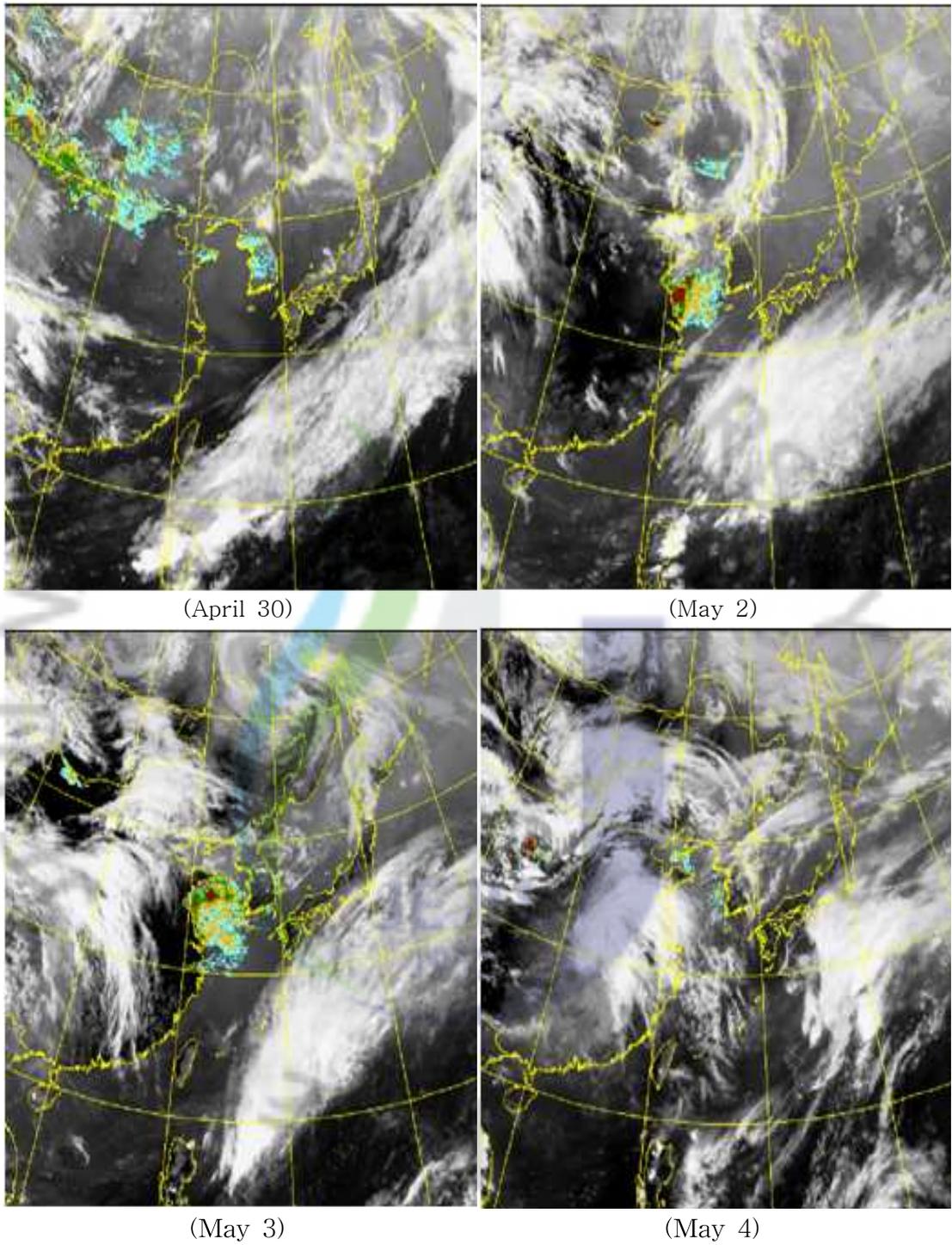


Figure 23. MTSAT-1R IODI images during Asian Dust event periods.

Table 15. Concentrations and their ratios of PM<sub>10</sub> ionic components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods at Gosan Site.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		AD/NAD
	Asian Dust (AD)	Non-Asian Dust (NAD)	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.71	3.19	0.8
Na <sup>+</sup>	3.01	2.21	1.4
K <sup>+</sup>	0.31	0.34	0.9
nss-Ca <sup>2+</sup>	1.15	0.52	2.2
Mg <sup>2+</sup>	0.37	0.21	1.8
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.90	8.86	1.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5.91	3.14	1.9
Cl <sup>-</sup>	1.78	1.37	1.3

Table 16. Concentrations and their ratios of PM<sub>10</sub> ionic components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods at Mt. Halla-1100 Site.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		AD/NAD
	Asian Dust (AD)	Non-Asian Dust (NAD)	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.64	2.37	1.1
Na <sup>+</sup>	0.71	0.26	2.7
K <sup>+</sup>	0.48	0.29	1.7
nss-Ca <sup>2+</sup>	2.4	0.60	4.0
Mg <sup>2+</sup>	0.27	0.09	2.9
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.64	6.77	1.3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.20	1.13	3.7
Cl <sup>-</sup>	0.84	0.32	2.6

Table 17. Concentrations and their ratios of PM<sub>10</sub> elemental components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods at Gosan Site.

Species	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )		AD/NAD
	Asian Dust (AD)	Non-Asian Dust (NAD)	
Al	2157.4	1391.9	1.5
Fe	2084.4	783.7	2.7
Ca	1145.8	345.9	3.3
Na	1280.1	593.2	2.2
K	701.6	285.9	2.5
Mg	653.0	220.4	3.0
S	2201.6	1596.1	1.4
Ti	39.8	14.7	2.7
Mn	63.6	20.4	3.1
Ba	11.6	4.0	2.9
Sr	9.1	3.2	2.8
Zn	56.0	34.9	1.6
V	10.1	6.3	1.6
Pb	96.0	85.1	1.1
Cr	51.6	33.7	1.5
Cu	12.8	14.2	0.9
Ni	120.4	63.9	1.9
Co	48.4	19.8	2.4
Mo	38.3	22.4	1.7
Cd	1.0	1.0	1.0

Table 18. Concentrations and their ratios of PM<sub>10</sub> elemental components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods at Mt. Halla-1100 Site.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		AD/NAD
	Asian Dust (AD)	Non-Asian Dust (NAD)	
Al	2111.6	336.1	6.3
Fe	1801.4	281.8	6.4
Ca	2226.3	426.1	5.2
Na	431.1	141.5	3.0
K	728.0	127.7	5.7
Mg	899.1	126.1	7.1
S	1678.5	866.4	1.9
Ti	48.3	10.6	4.5
Mn	89.9	16.5	5.4
Ba	15.6	3.6	4.4
Sr	14.7	4.0	3.7
Zn	68.4	37.1	1.8
V	6.0	2.3	2.7
Pb	54.7	18.1	3.0
Cr	14.2	6.1	2.3
Cu	13.3	5.5	2.4
Ni	10.5	4.2	2.5
Co	10.1	4.4	2.3
Mo	3.1	2.5	1.3
Cd	3.4	2.0	1.7

Table 19. Concentrations and their ratios of PM<sub>2.5</sub> ionic components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods at Gosan Site.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		AD/NAD
	Asian Dust (AD)	Non-Asian Dust (NAD)	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.10	3.36	0.9
Na <sup>+</sup>	0.45	0.28	1.6
K <sup>+</sup>	0.16	0.19	0.8
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.10	0.07	1.5
Mg <sup>2+</sup>	0.05	0.04	1.2
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.53	9.47	0.9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.20	0.93	1.3
Cl <sup>-</sup>	0.18	0.09	2.0

Table 20. Concentrations and their ratios of PM<sub>2.5</sub> ionic components during Asian Dust and Non-Asian Dust event periods at Mt. Halla-1100 Site.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		AD/NAD
	Asian Dust (AD)	Non-Asian Dust (NAD)	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.67	2.58	1.0
Na <sup>+</sup>	0.17	0.12	1.4
K <sup>+</sup>	0.23	0.21	1.1
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.21	0.10	2.2
Mg <sup>2+</sup>	0.05	0.03	1.3
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.48	6.29	1.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.42	1.06	1.3
Cl <sup>-</sup>	0.22	0.21	1.0

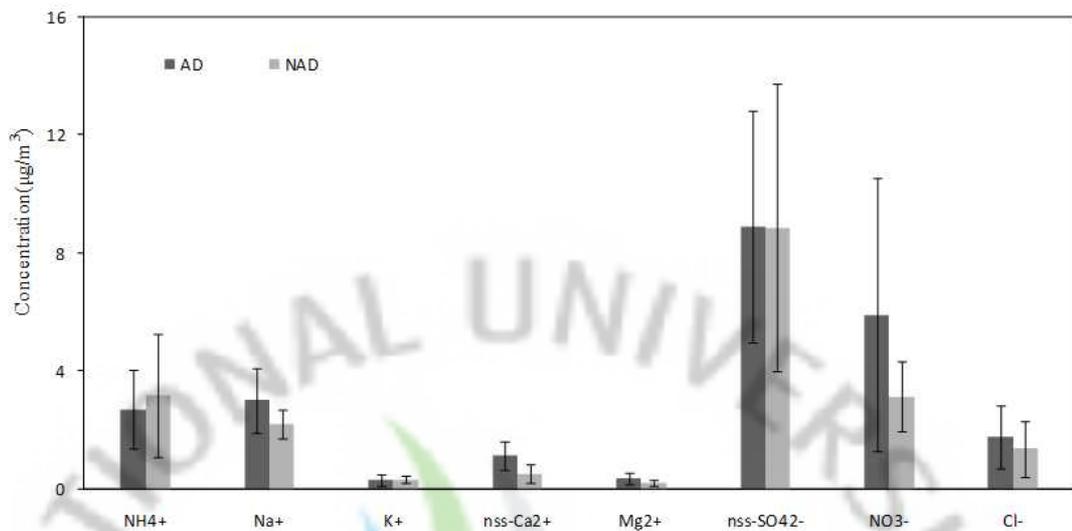


Figure 24. Comparison of ionic concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust events in PM<sub>10</sub> aerosols at Gosan Site.

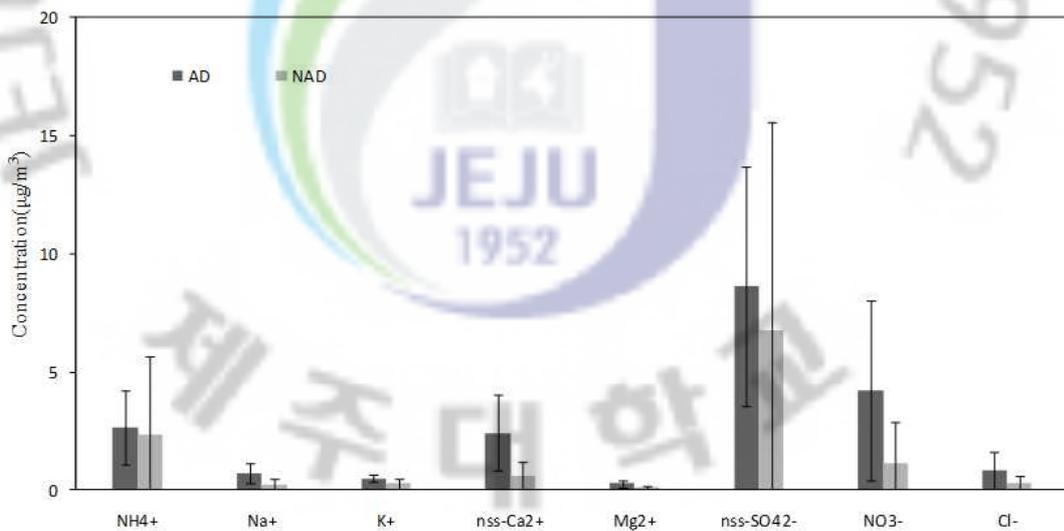


Figure 25. Comparison of ionic concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust events in PM<sub>10</sub> aerosols at Mt. Halla-1100 Site.

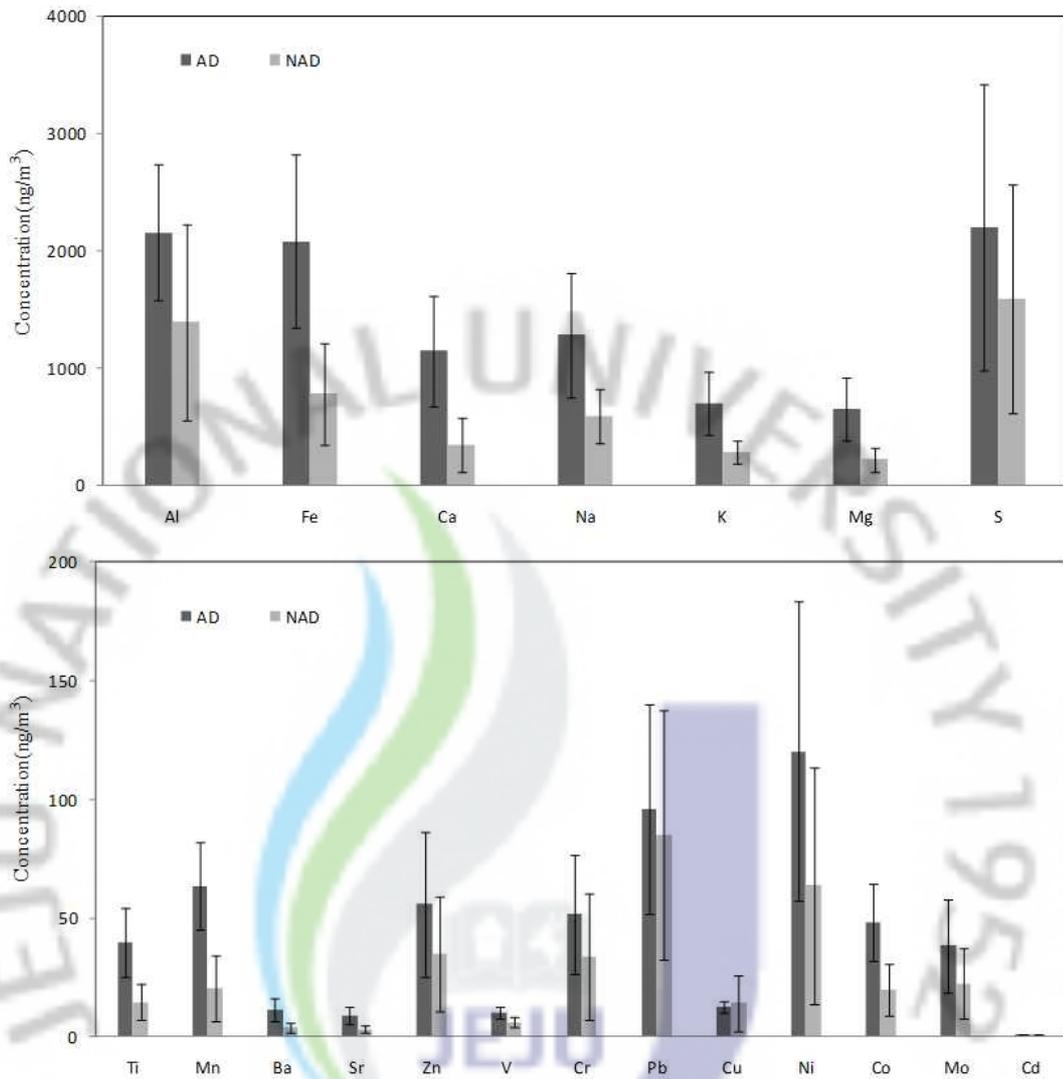


Figure 26. Comparison of elemental concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust events in PM<sub>10</sub> aerosols at Gosan Site.

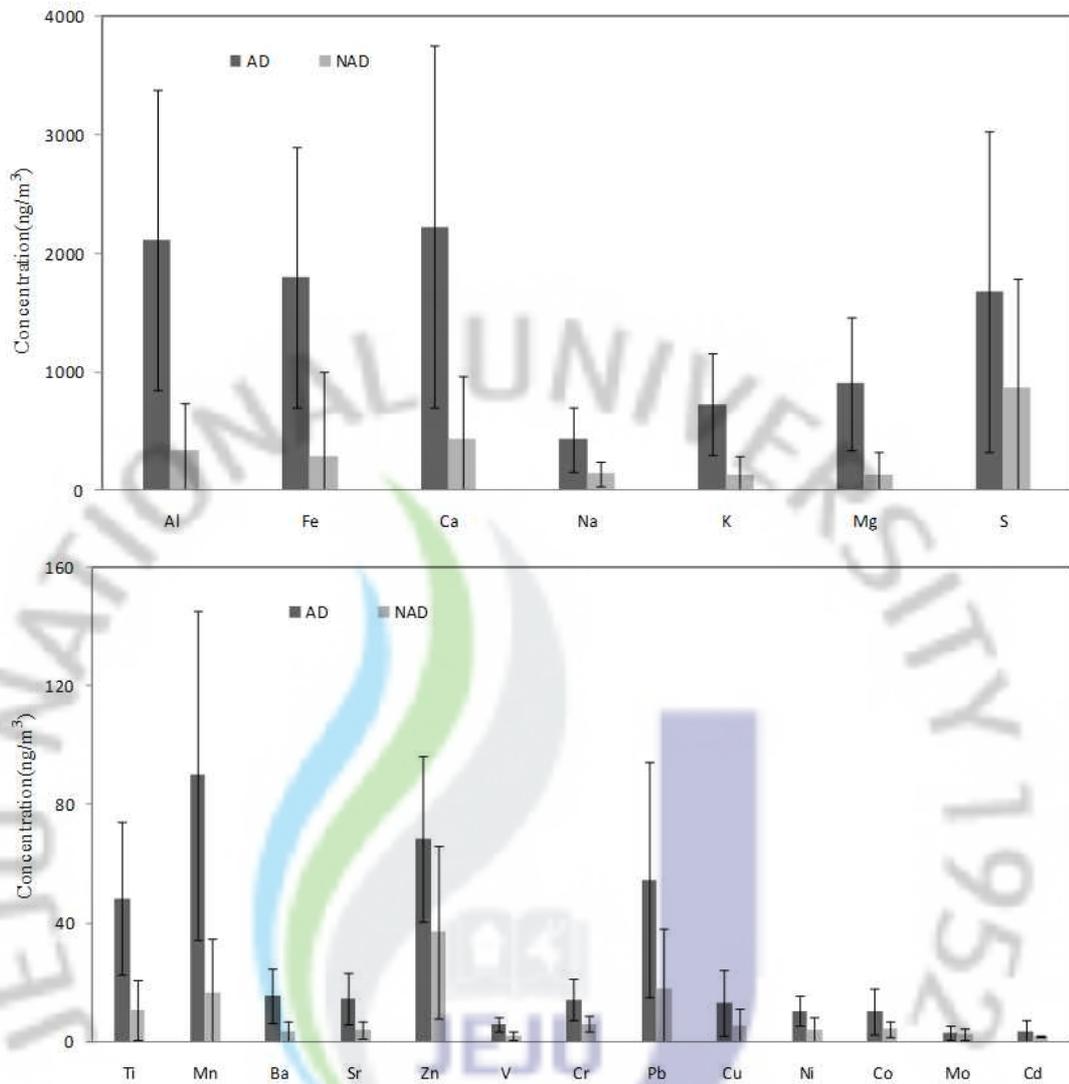


Figure 27. Comparison of elemental concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust events in PM<sub>10</sub> aerosol components at Mt. Halla-1100 Site.

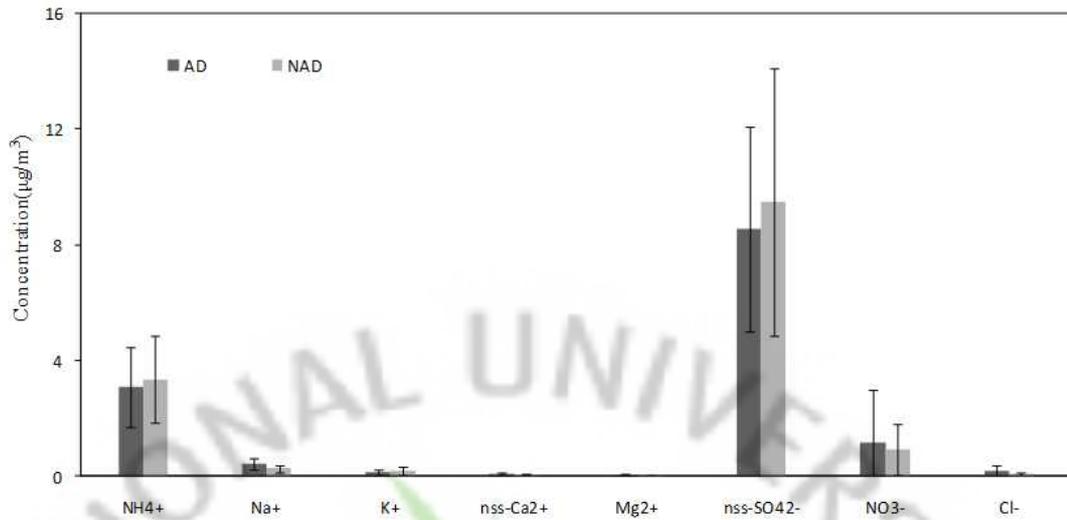


Figure 28. Comparison of ionic concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust events in PM<sub>2.5</sub> aerosols at Gosan Site.

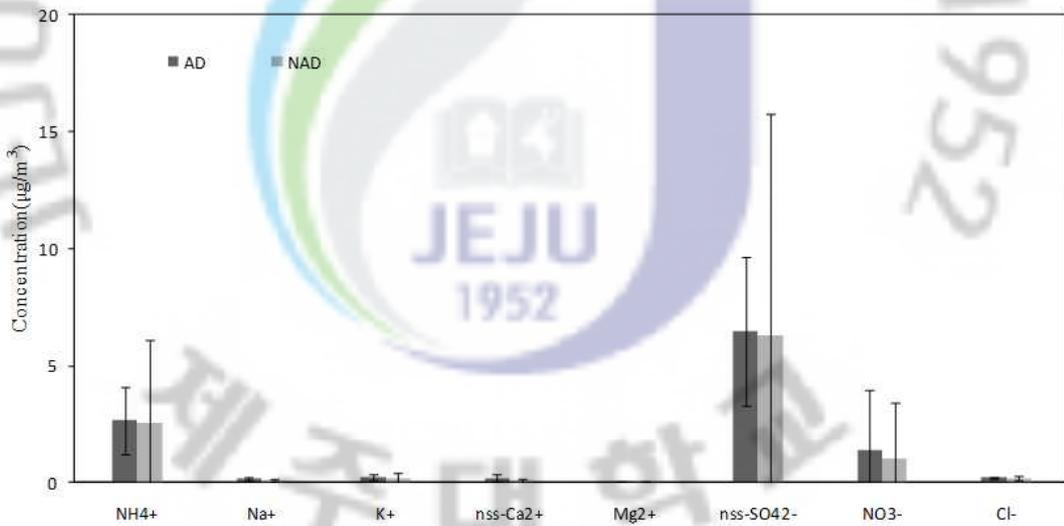


Figure 29. Comparison of ionic concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust events in PM<sub>2.5</sub> aerosols at Mt. Halla-1100 Site.

## 7. 입경별 화학 조성 비교

대기 에어로졸의 입경별 화학조성을 비교하기 위하여 고산지역과 한라산 1100고지 지역에서 Cascade Impactor를 사용하여 고산지역 2회, 한라산 1100고지 지역 3회에 걸쳐 시료를 채취하였다. Cascade Impactor는 입자크기에 따라 inlet (9.0  $\mu\text{m}$  이상), 1단(5.8~9.0  $\mu\text{m}$ ), 2단(4.7~5.8  $\mu\text{m}$ ), 3단(3.3~4.7  $\mu\text{m}$ ), 4단(2.1~3.3  $\mu\text{m}$ ), 5단(1.1~2.1  $\mu\text{m}$ ), 6단(0.65~1.1  $\mu\text{m}$ ), 7단(0.43~0.65  $\mu\text{m}$ )의 총 8단계로 분리, 채취할 수 있도록 구성되어 있다. 시료는 고산지역에서 1차(2010년 5월 1~4일), 2차(5월 8~11일)에 걸쳐 2회 채취하였고, 한라산 1100고지 지역에서는 1차(2010년 5월 1~4일), 2차(5월 8~11일), 3차(5월 20~23일)에 걸쳐 3회 채취하였다. 그리고 이들 각각의 이온성분을 분석하여 입경별로 이온 성분 농도를 Table 21~27에 수록하였다. 그리고 고산지역 2회, 한라산 1100고지 지역 3회에 걸쳐 측정된 각 성분들의 평균농도를 입경별로 분류하여 figure 30~31에 비교하였다. 이 때 에어로졸의 입경은 농도를 각 단의 입자분급폭 ( $\log D_p = \log D_1 - \log D_2$ )으로 나눈 'dC/d log D<sub>p</sub>'를 산출하여 나타내었다 (Lyons et al., 1993).

먼저 고산지역의 경우, 측정기간 동안 에어로졸의 입경별 질량농도는 1339.5~13478.7  $\text{ng}/\text{m}^3$ 의 범위를 나타내었다. 그리고 전체 평균질량농도는 50356.6  $\text{ng}/\text{m}^3$ 의 값을 보였다. 이를 측정 시기별로 살펴보면, 1, 2차 모두 조대입자 영역에 높은 농도분포를 보였다. 분석된 수용성 성분들의 입경별 분포를 살펴보면, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 모든 시료에서 2.1  $\mu\text{m}$  이하의 미세입자 영역에 주로 분포하는 것으로 조사되었다. 일반적으로 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 가스상 SO<sub>2</sub>가 상변환으로 인해 생성되기 때문에 대부분 직경 1  $\mu\text{m}$  이하인 미세입자에 존재하고, 특히 도시나 내륙에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 극미세입자(submicron mode)에 많이 분포하는 것으로 알려져 있다(Wall et al., 1988). NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 역시 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 마찬가지로 주로 미세입자에 분포하는 경향을 보였다. 일반적으로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 미세입자에서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl 같은 산성물질과 NH<sub>3</sub>의 반응으로 생성된다. 또 산성을 띤 입자표면에서 반응하여 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl과 같은 염을 생성한다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 염의 안정성은 온도와 상대습도에 따라 다르다고 알려져 있다. 이중 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>이 가장 안정적인 반면, NH<sub>4</sub>Cl은 휘발성이 강해서 NH<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 반응에 의해 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 생성한다. 또한 조대입자에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 화합물은 대기 중의 NH<sub>3</sub>나 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>에서 해리된 NH<sub>3</sub>가 조대입자에서 해염입자 등의 산성물질과 반응을 일으켜 생성

된다. 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 조대입자로 이동한다고 알려져 있다(Yeatman et al., 2001).

$\text{NO}_3^-$ 은 2.1~5.8  $\mu\text{m}$ 의 미세와 조대입자 영역에 주로 분포하는 것으로 나타났다. 보통 미세입자에서  $\text{NO}_3^-$ 은 인위적인 오염원에 의한 영향으로 보고 있다. 즉, 미세입자 영역에서는 주로  $\text{HNO}_3$ 과  $\text{NH}_3$ 가 반응하여 생성된  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 으로 존재한다. 반면에 조대입자에서는 해염입자와 반응하여  $\text{NaNO}_3$ 로 존재한다고 알려져 있다. 따라서 미세입자의  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 은 휘발성이 커서 낮은 습도와 높은 온도 하에서 쉽게 가스상인  $\text{HNO}_3$ 과  $\text{NH}_3$ 로 전환된다. 또한 해염성분의 농도가 높으면  $\text{HNO}_3$ 은  $\text{NaCl}$ 과 반응하여 조대입자에서 안정한  $\text{NaNO}_3$ 을 생성하거나(Wall et al., 1988), 다른 해염 성분인  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ 와 반응하기도 한다(Andreae and Crutzen, 1997). 또  $\text{HNO}_3$ 은 토양입자의  $\text{CaCO}_3$ 과 반응하여 조대입자에서  $\text{NO}_3^-$  염을 생성한다고 알려져 있다(Pakkanen et al., 1996; Plate and Schulz, 1997; Zhuang et al., 1999a; Yao et al., 2003).

한편 토양기원의  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은 2.1  $\mu\text{m}$  이상의 조대입자 영역에서 주로 분포하는 것으로 나타났다. 그리고 해염 성분인  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$  역시 2.1  $\mu\text{m}$  이상의 조대입자 영역에 주로 분포되는 것으로 조사되었다. 또 다른 성분들에 비해 상대적으로 미량인  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 을 살펴보면,  $\text{K}^+$ 은  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ 과 유사하게 2.1  $\mu\text{m}$  이하의 미세입자영역에 주로 분포되었다.  $\text{K}^+$ 은 대체적으로 토양에서 유래된 경우에는 조대입자 영역에 분포하는 경향을 보이지만, 인위적 오염원, biomass burning에 의해 배출되면 미세입자 영역에 분포하는 것으로 조사되고 있다(Maenhant et al., 2002; Fang et al., 2005). 반면에  $\text{Mg}^{2+}$ 은 2.1  $\mu\text{m}$  이상의 조대입자영역에서  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 과 유사한 분포를 나타내었다.

이러한 결과들을 종합해 보면, 에어로졸의 수용성 성분들 중에서 인위적 기원의  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  성분은 주로 미세입자 영역에 분포하나  $\text{NO}_3^-$ 은 미세입자와 조대입자에 분포하는 것으로 조사되었다. 반면에 토양기원 성분( $\text{nss-Ca}^{2+}$ )과 해염기원 성분( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )은 주로 조대입자 영역에 분포하는 경향을 나타내었다.

또한 한라산 1100고지의 경우를 보면, 측정기간 동안 에어로졸의 입경별 질량농도는 3003.0~6948.6  $\text{ng/m}^3$ 의 범위를 나타내었다. 그리고 전체 평균질량농도는 36638.5  $\text{ng/m}^3$ 의 값을 보였다. 측정별 입경분포 질량농도를 살펴보면, 1, 3차 시료에서는 조대와 미세영역에 높은 농도분포를 보였고, 2차에서는 조대입자영역에 비슷한 농도분포를 보였다. 분석된 수용성 성분들의 입경별 분포를

살펴보면,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 은 모든 시료에서  $2.1 \mu\text{m}$  이하의 미세입자 영역에 주로 분포하는 것으로 조사되었다.  $\text{NH}_4^+$  역시  $\text{SO}_4^{2-}$ 과 마찬가지로 주로 미세입자에 분포하는 경향을 보였다.

$\text{NO}_3^-$ 은  $2.1 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 의 미세와 조대입자 영역에 주로 분포하는 것으로 나타났다. 한편 토양기원의  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은  $2.1 \mu\text{m}$  이상의 조대입자 영역에서 주로 분포하는 것으로 나타났다. 그리고 해염 성분인  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$  역시  $2.1 \mu\text{m}$  이상의 조대입자 영역에 주로 분포되는 것으로 조사되었다. 또  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 경우,  $\text{K}^+$ 은  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ 과 유사하게  $2.1 \mu\text{m}$  이하의 미세입자영역에 주로 분포되었고,  $\text{Mg}^{2+}$ 은  $2.1 \mu\text{m}$  이상의 조대입자영역에서  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 과 유사한 분포를 나타내었다.

이러한 결과들을 종합해 보면, 고산과 마찬가지로 인위적 기원의  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  성분은 주로 미세입자 영역에 분포하나  $\text{NO}_3^-$ 은 미세입자와 조대입자에 분포하는 것으로 조사되었다. 반면에 토양기원 성분( $\text{nss-Ca}^{2+}$ )과 해염기원 성분( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )은 주로 조대입자 영역에 분포하는 경향을 나타내었다.

Table 21. Concentration of size-segregated aerosol components during the whole study period at Gosan Site.

Species	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )							
	Particle size (μm)							
	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~2.1	2.1~3.3	3.3~4.7	4.7~5.8	5.8~9.0	9.0 Up
Mass	5065.0	6530.0	6320.7	7702.1	8664.9	7032.3	5274.3	3767.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	574.5	647.6	90.5	16.7	16.2	8.4	6.7	8.5
Na <sup>+</sup>	424.6	576.0	448.2	617.2	662.9	483.1	356.3	340.2
K <sup>+</sup>	117.4	146.5	79.5	58.1	50.4	38.1	28.0	30.3
nss-Ca <sup>2+</sup>	32.6	77.5	156.8	233.1	242.6	150.8	100.7	36.5
Mg <sup>2+</sup>	8.4	22.2	39.1	56.9	55.1	34.8	22.1	7.8
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2325.0	2633.0	1010.3	545.8	439.2	313.6	215.3	157.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	183.8	221.7	441.9	1024.8	1082.4	738.2	558.2	525.6
Cl <sup>-</sup>	98.3	238.0	311.0	536.4	769.5	556.5	392.1	233.1

Table 22. Concentrations of size-segregated aerosol components during the whole study period at Mt. Halla-1100 Site.

Species	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )							
	Particle size (μm)							
	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~2.1	2.1~3.3	3.3~4.7	4.7~5.8	5.8~9.0	9.0 Up
Mass	4068.0	4710.4	4902.9	4987.0	4681.5	3732.4	4291.5	5264.9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	464.9	469.1	87.1	28.0	4.3	10.1	7.6	9.4
Na <sup>+</sup>	94.2	129.8	132.1	153.8	138.8	104.0	106.0	56.9
K <sup>+</sup>	101.2	128.4	79.7	47.6	35.7	26.8	25.2	17.3
nss-Ca <sup>2+</sup>	71.4	131.9	262.6	336.4	285.2	217.4	322.5	219.3
Mg <sup>2+</sup>	10.3	25.4	41.7	49.6	37.6	29.4	22.6	22.1
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1727.3	1818.3	810.5	541.2	274.0	239.4	265.6	285.8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	135.7	292.9	627.2	599.5	521.0	379.5	412.7	388.5
Cl <sup>-</sup>	80.1	131.9	146.9	140.4	150.2	94.2	124.8	59.0

Table 23. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 1st study period at Gosan Site.

Species	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )							
	Particle size (μm)							
	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~2.1	2.1~3.3	3.3~4.7	4.7~5.8	5.8~9.0	9.0 Up
Mass	5274.3	9125.3	7450.9	9125.3	13478.7	8623.0	9209.0	4018.5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	654.1	1257.4	173.9	27.8	23.7	8.7	7.8	6.0
Na <sup>+</sup>	426.6	539.6	297.0	543.6	1027.4	665.2	597.9	289.5
K <sup>+</sup>	81.8	203.8	126.5	85.3	76.2	51.6	54.5	59.0
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.4	63.7	197.0	319.7	389.3	202.3	171.4	31.0
Mg <sup>2+</sup>	1.3	11.4	43.6	69.2	86.8	43.6	69.2	86.8
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2581.7	4563.7	1769.5	876.4	647.8	367.4	280.1	188.7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	133.5	89.6	287.9	1130.2	1764.2	925.7	1087.7	581.5
Cl <sup>-</sup>	64.4	16.0	78.8	244.3	1349.5	791.3	646.5	247.9

Table 24. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 2nd study period at Gosan Site.

Species	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )							
	Particle size (μm)							
	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~2.1	2.1~3.3	3.3~4.7	4.7~5.8	5.8~9.0	9.0 Up
Mass	4855.7	3934.8	5190.5	6278.9	3851.0	5441.7	1339.5	3516.2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	494.9	37.8	7.2	5.7	8.7	8.2	5.5	11.1
Na <sup>+</sup>	422.6	612.4	599.4	690.8	298.5	301.0	114.7	390.9
K <sup>+</sup>	153.1	89.3	32.5	31.0	24.5	24.5	1.5	1.5
nss-Ca <sup>2+</sup>	64.8	91.4	116.5	146.5	95.9	99.3	29.9	42.0
Mg <sup>2+</sup>	15.4	33.0	34.5	44.6	23.5	26.0	0.8	7.8
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2068.4	702.4	251.2	215.3	230.6	259.8	150.6	125.3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	234.1	353.8	595.9	919.5	400.6	550.7	28.8	469.6
Cl <sup>-</sup>	132.1	460.0	543.3	828.5	189.6	321.6	137.7	218.2

Table 25. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 1st study period at Mt. Halla-1100 Site.

Species	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )							
	Particle size (μm)							
	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~2.1	2.1~3.3	3.3~4.7	4.7~5.8	5.8~9.0	9.0 Up
Mass	5525.4	7953.3	5609.1	5944.0	6948.6	4269.6	5860.3	5190.5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	630.5	1012.3	200.5	20.7	4.6	8.2	12.8	3.3
Na <sup>+</sup>	83.4	178.3	184.9	186.4	216.5	146.2	118.2	106.6
K <sup>+</sup>	90.8	194.3	145.5	58.1	51.1	44.6	43.4	28.4
nss-Ca <sup>2+</sup>	20.1	96.2	240.1	471.6	684.9	478.8	773.7	496.4
Mg <sup>2+</sup>	8.5	22.1	41.7	56.8	62.3	40.7	44.0	31.9
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2261.0	3289.6	1392.2	555.3	564.4	356.6	493.9	496.2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	138.8	175.5	224.0	913.1	1270.0	470.3	829.5	789.5
Cl <sup>-</sup>	46.0	192.8	156.5	84.8	197.8	137.2	120.6	107.1

Table 26. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 2nd study period at Mt. Halla-1100 Site.

Species	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )							
	Particle size (μm)							
	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~2.1	2.1~3.3	3.3~4.7	4.7~5.8	5.8~9.0	9.0 Up
Mass	3753.8	3420.1	5171.8	4587.9	4087.4	4754.8	3003.0	4921.6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	349.0	38.7	7.1	13.1	7.6	21.1	8.3	21.3
Na <sup>+</sup>	122.6	81.1	141.6	144.1	114.1	115.6	45.0	49.0
K <sup>+</sup>	101.0	58.4	45.4	46.9	30.9	30.4	3.0	18.5
nss-Ca <sup>2+</sup>	94.6	165.3	396.1	367.0	102.4	150.9	121.7	159.1
Mg <sup>2+</sup>	7.4	29.4	54.4	54.9	31.9	41.4	8.8	32.8
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1131.1	567.1	331.8	785.3	178.4	351.5	166.8	317.7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	90.7	440.1	1521.0	646.4	253.1	499.5	300.6	375.3
Cl <sup>-</sup>	115.8	39.8	141.2	149.0	113.0	102.9	39.5	58.0

Table 27. Concentrations of size-segregated aerosol components during the 3rd study period at Mt. Halla-1100 Site.

Species	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )							
	Particle size (μm)							
	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~2.1	2.1~3.3	3.3~4.7	4.7~5.8	5.8~9.0	9.0 Up
Mass	2924.9	2757.7	3927.7	4429.1	3008.4	2172.8	4011.2	5682.6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	415.2	356.5	53.7	50.2	0.5	1.0	1.8	3.8
Na <sup>+</sup>	76.7	129.9	69.7	130.9	85.7	50.1	154.9	15.0
K <sup>+</sup>	111.8	132.4	48.1	37.6	25.1	5.5	29.1	5.0
nss-Ca <sup>2+</sup>	99.6	134.1	151.5	170.6	68.1	22.4	72.0	2.4
Mg <sup>2+</sup>	15.0	24.6	29.1	37.1	18.6	6.0	15.0	1.5
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1789.9	1598.4	707.5	283.1	79.3	10.2	136.0	43.4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	177.7	263.0	136.6	239.0	39.9	168.6	108.1	0.7
Cl <sup>-</sup>	78.4	143.1	143.1	187.2	139.7	42.7	214.3	12.1



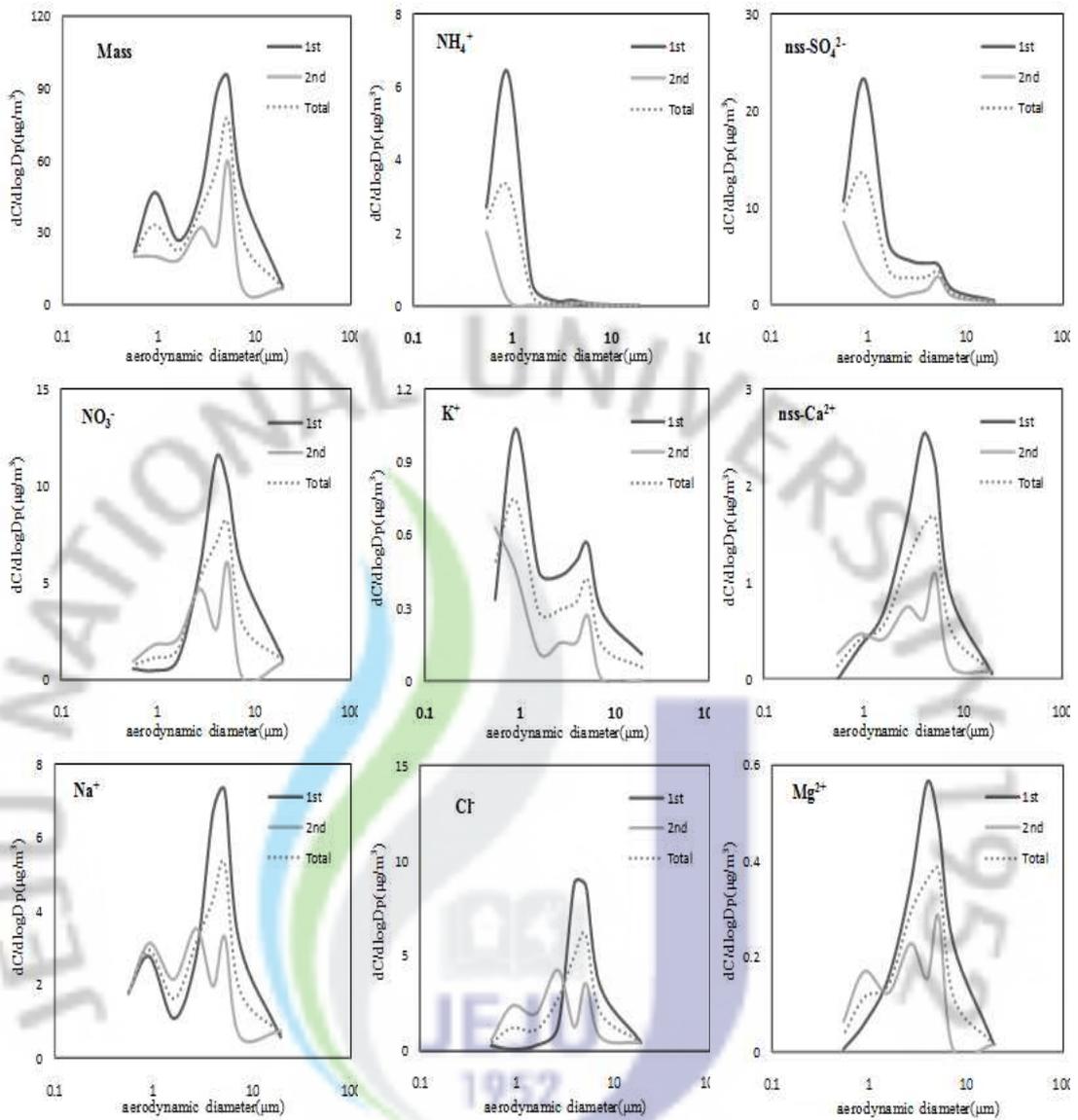


Figure 30. Size distributions of ionic concentrations at Gosan Site.

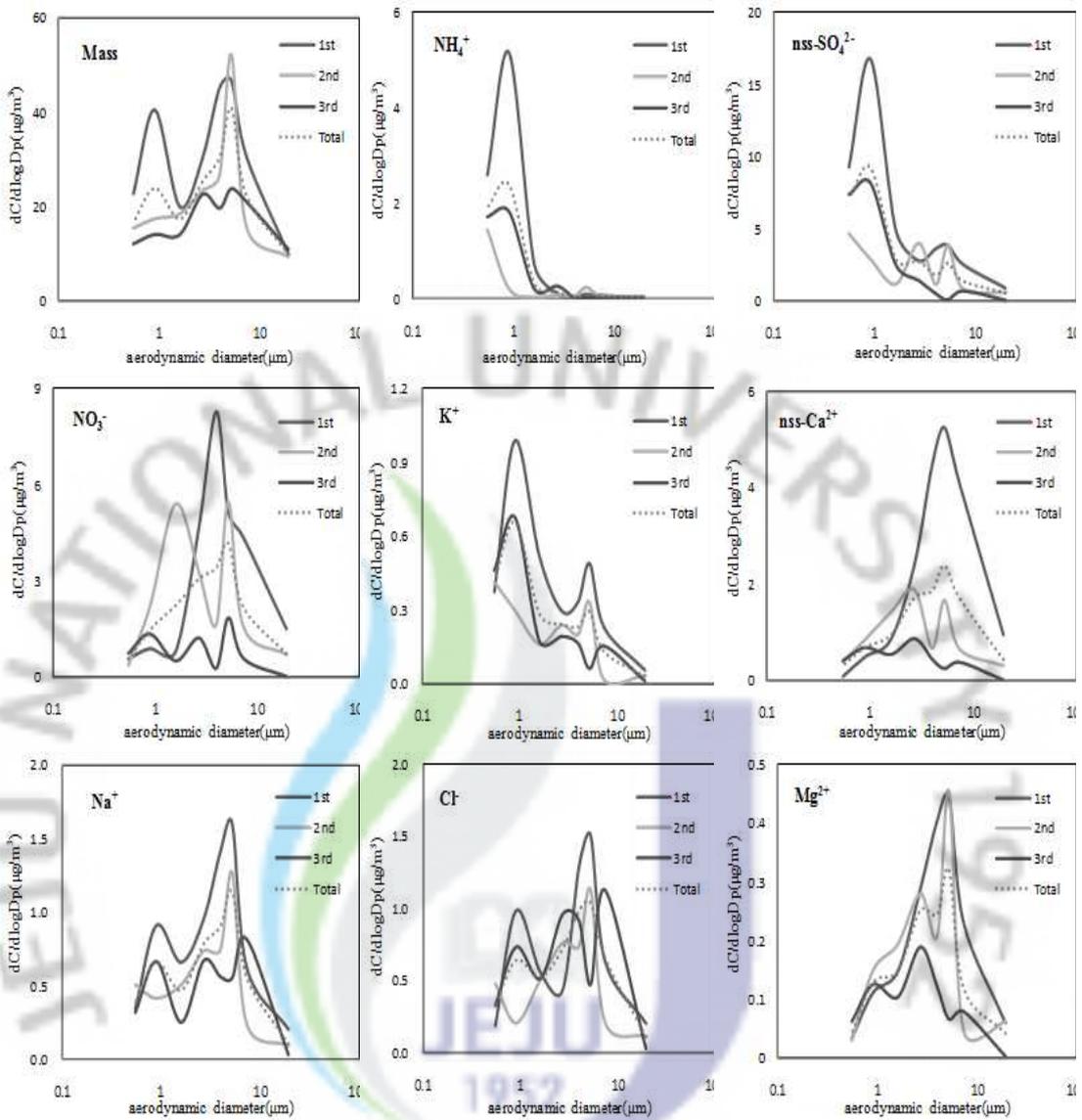


Figure 31. Size distributions of ionic concentrations at Mt. Halla-1100 Site.

## 8. 대기 에어로졸의 발생기원

### 1) 성분들 간의 상관성 비교

대기 에어로졸 성분들의 발생기원과 조성 특성을 살펴보기 위하여 구성 성분들 간의 상관계수를 구하였다. SPSS 12 통계프로그램을 이용하여 연구기간에 측정된 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 이온성분과 원소성분들 간의 상관계수(r)를 구하고, 그 결과를 Figure 32~35에 나타내었다.

먼저 고산지역에서 PM<sub>10</sub> 에어로졸의 수용성 성분들에 대한 상관관계를 보면, 대표적인 인위적 기원 물질인 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 상관계수(r)는 0.925로 높은 상관성을 보이고 있다. NH<sub>3</sub>는 대기 중에서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와의 반응성이 아주 커서 빠른 속도로 염을 생성하는 것으로 알려져 있다. 그리고 이러한 염은 기후에 영향을 줄 뿐만 아니라 구름의 알베도(albedo)에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Zhuang and Huebert, 1996). 일반적으로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 미세입자에서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 외에도 HNO<sub>3</sub>, HCl 같은 산성물질과 NH<sub>3</sub>의 반응으로 생성된다. 또 산성을 띤 입자표면에서 반응하여 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl과 같은 염을 생성한다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 염의 안정성은 온도와 상대습도에 따라 다르다고 알려져 있다. 이 중 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>이 가장 안정적인 반면, NH<sub>4</sub>Cl은 휘발성이 강해서 NH<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 반응에 의해 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 생성한다. 또한 조대입자에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 화합물은 대기 중의 NH<sub>3</sub>나 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>에서 해리된 NH<sub>3</sub>가 조대입자에서 해염입자 등의 산성물질과 반응을 일으켜 생성된다. 그리고 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등이 응고나 배기와 같은 물리적 과정을 통해서도 조대입자로 이동한다고 알려져 있다(Yeatman et al., 2001).

다음으로 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>과의 상관성을 보면, 두 성분 간의 상관계수는 0.237로 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>보다는 낮은 상관관계를 나타내었다. 그리고 [nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] + [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>과의 상관계수는 0.793으로 비교적 높은 상관성을 나타내었다. 또한 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 nss-Ca<sup>2+</sup>의 상관계수는 0.140로 비교적 낮으나, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>과 nss-Ca<sup>2+</sup>의 상관계수는 0.787로 상대적으로 높은 값을 보이고 있다. 그리고 [nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] + [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]과 nss-Ca<sup>2+</sup>의 상관계수는 0.562의 상관성을 나타내었다. 미세입자에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 주로 HNO<sub>3</sub>과 NH<sub>3</sub>가 반응하여 생성된 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>으로 존재

한다. 반면에 조대입자에서는 해염입자와 반응하여  $\text{NaNO}_3$ 로 존재한다고 알려져 있다. 따라서 미세입자의  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 은 휘발성이 커서 낮은 습도와 높은 온도 하에서 쉽게 가스상인  $\text{HNO}_3$ 와  $\text{NH}_3$ 로 전환된다. 또한 해염성분의 농도가 높으면  $\text{HNO}_3$ 은  $\text{NaCl}$ 과 반응하여 조대입자에서 안정한  $\text{NaNO}_3$ 을 생성하거나(Wall et al., 1988), 다른 해염 성분인  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}$ 와 반응하기도 한다(Andreae and Crutzen, 1997). 또  $\text{HNO}_3$ 은 토양입자의  $\text{CaCO}_3$ 과 반응하여 조대입자에서  $\text{NO}_3^-$ 염을 생성한다고 알려져 있다(Pakkanen et al., 1996; Plate and Schulz, 1997; Zhuang et al., 1999a; Yao et al., 2003). 또  $[\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]$ 과  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 상관계수가 각각 0.925, 0.459로 나타났고,  $[\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]$ 과  $[\text{nssSO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ 의 상관계수는 0.924로 높게 나타났다.

한편 한라산 1100고지의 경우를 보면,  $\text{PM}_{10}$  이온성분들에 대한 상관성은  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NH}_4^+$ 의 상관계수가 0.975로 높은 상관성을 나타내었다. 다음으로  $\text{NO}_3^-$ 과  $\text{NH}_4^+$ 과의 상관성을 보면, 두 성분 간의 상관계수가 0.321로  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NH}_4^+$ 보다는 낮은 결과를 나타내었다. 그리고  $[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ 과  $\text{NH}_4^+$ 과의 상관계수는 0.934로 비교적 높은 상관성을 나타내었다. 또한  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 상관계수는 0.359로 비교적 낮으나,  $\text{NO}_3^-$ 과  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 상관계수는 0.793으로 상대적으로 높은 값을 보이고 있다. 그리고  $[\text{nssSO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ 과  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 상관계수는 0.562의 상관성을 나타내었다. 또  $[\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]$ 과  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 상관계수가 각각 0.946, 0.578로 나타났고,  $[\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]$ 과  $[\text{nssSO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ 의 상관계수는 0.992로 아주 높게 나타났다.

또한  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸의 이온성분들에 대한 결과를 보면, 고산에서의  $\text{PM}_{2.5}$  이온성분들에 대한 상관성은  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NH}_4^+$ 의 상관계수가 0.970의 높은 상관성을 나타내었고,  $[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ 과  $\text{NH}_4^+$ 과의 상관계수 역시 0.934로 높은 상관성을 나타내었다. 그러나  $\text{NO}_3^-$ 과  $\text{NH}_4^+$  두 성분 간의 상관계수는 0.382로  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NH}_4^+$ 에 비해 훨씬 낮은 상관관계를 나타내었고,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 상관계수 역시 0.459로 비교적 낮았으며,  $\text{NO}_3^-$ 과  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 상관계수는 0.081로 아주 낮은 값을 보이고 있다. 그리고  $[\text{nssSO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ 과  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 상관계수는 0.562, 또  $[\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]$ 과  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 상관계수는 각각 0.971, 0.380로 나타났고,  $[\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]$ 과  $[\text{nssSO}_4^{2-}] +$

[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]의 상관계수는 0.990으로 높게 나타났다.

한라산 1100고지의 경우, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 상관계수가 0.965로 아주 높은 상관성을 보였고, [nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]+[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>과의 상관계수 역시 0.997로 아주 높은 상관성을 나타내었다. 그러나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 두 성분 간의 상관계수는 0.242로 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>에 비해 낮은 상관관계를 나타내었다. 또한 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 nss-Ca<sup>2+</sup>의 상관계수는 0.318로 비교적 낮고, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>과 nss-Ca<sup>2+</sup>의 상관계수 또한 -0.042로 아주 낮은 값을 보였다. 그리고 [nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]+[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]과 nss-Ca<sup>2+</sup>의 상관계수는 0.293로 낮은 반면, [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]+[nss-Ca<sup>2+</sup>]과 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 각각 0.967, 0.238, [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]+[nss-Ca<sup>2+</sup>]과 [nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]+[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]은 0.997로 높은 상관성을 보였다.

이러한 결과들을 종합해 보면, 대체적으로 고산과 한라산 1100고지 지역에서 이온성분들 간의 상관성은 서로 비슷한 경향을 보이고 있다. 그리고 PM<sub>10</sub>에서는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>과 nss-Ca<sup>2+</sup>의 상관성이 두 지역에서 모두 서로 높은 값을 유지한 반면, PM<sub>2.5</sub>에서는 낮은 값을 나타내는 특징을 보였다. 이는 이들 두 성분이 토양 입자의 CaCO<sub>3</sub>과 HNO<sub>3</sub>의 반응에 의해 질산염(Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 등)을 생성하고, 이러한 질산염이 주로 조대입자에 분포하기 때문인 것으로 판단된다.

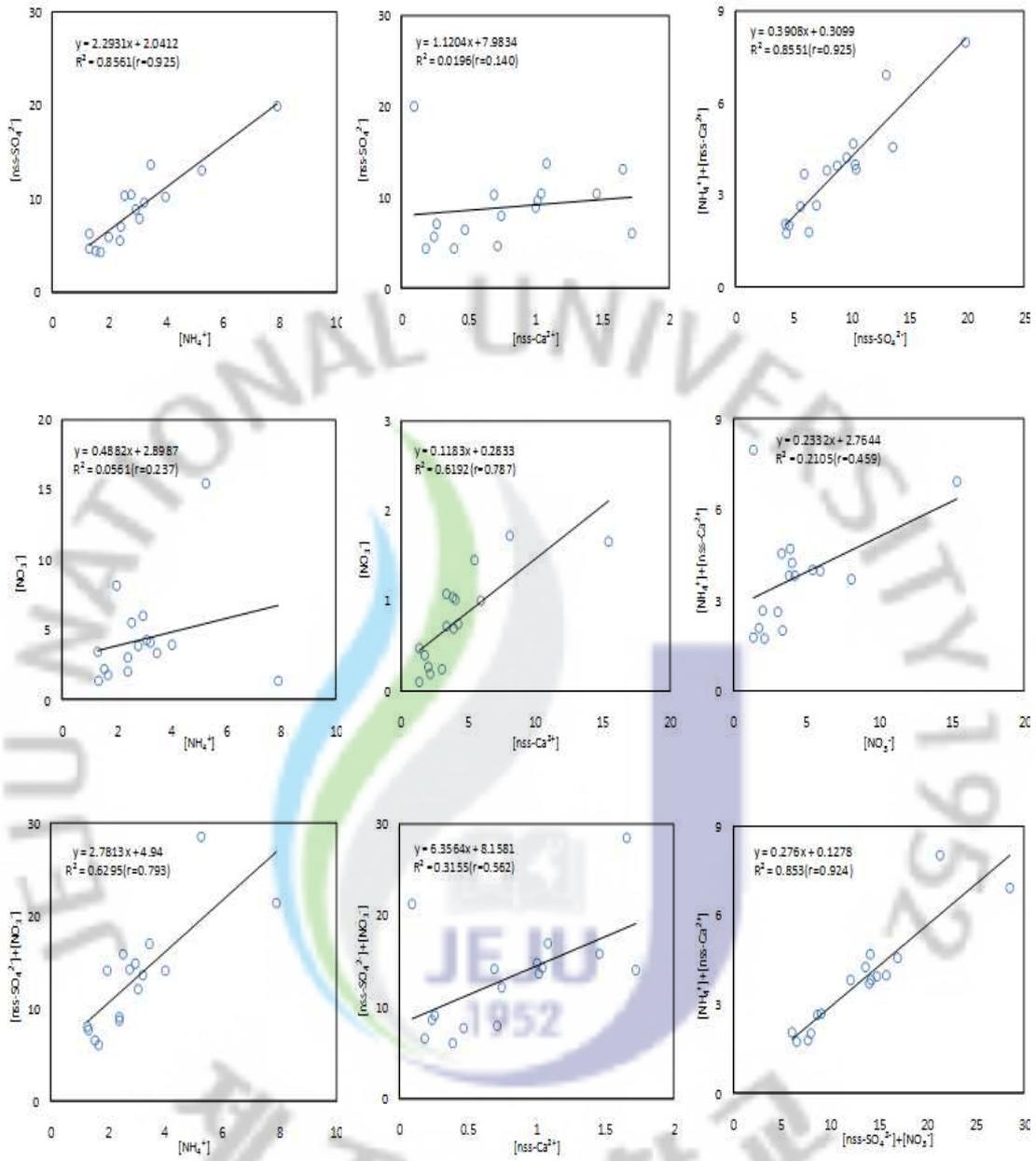


Figure 32. Cross correlations between nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and nss-Ca<sup>2+</sup> components in PM<sub>10</sub> aerosols at Gosan Site.

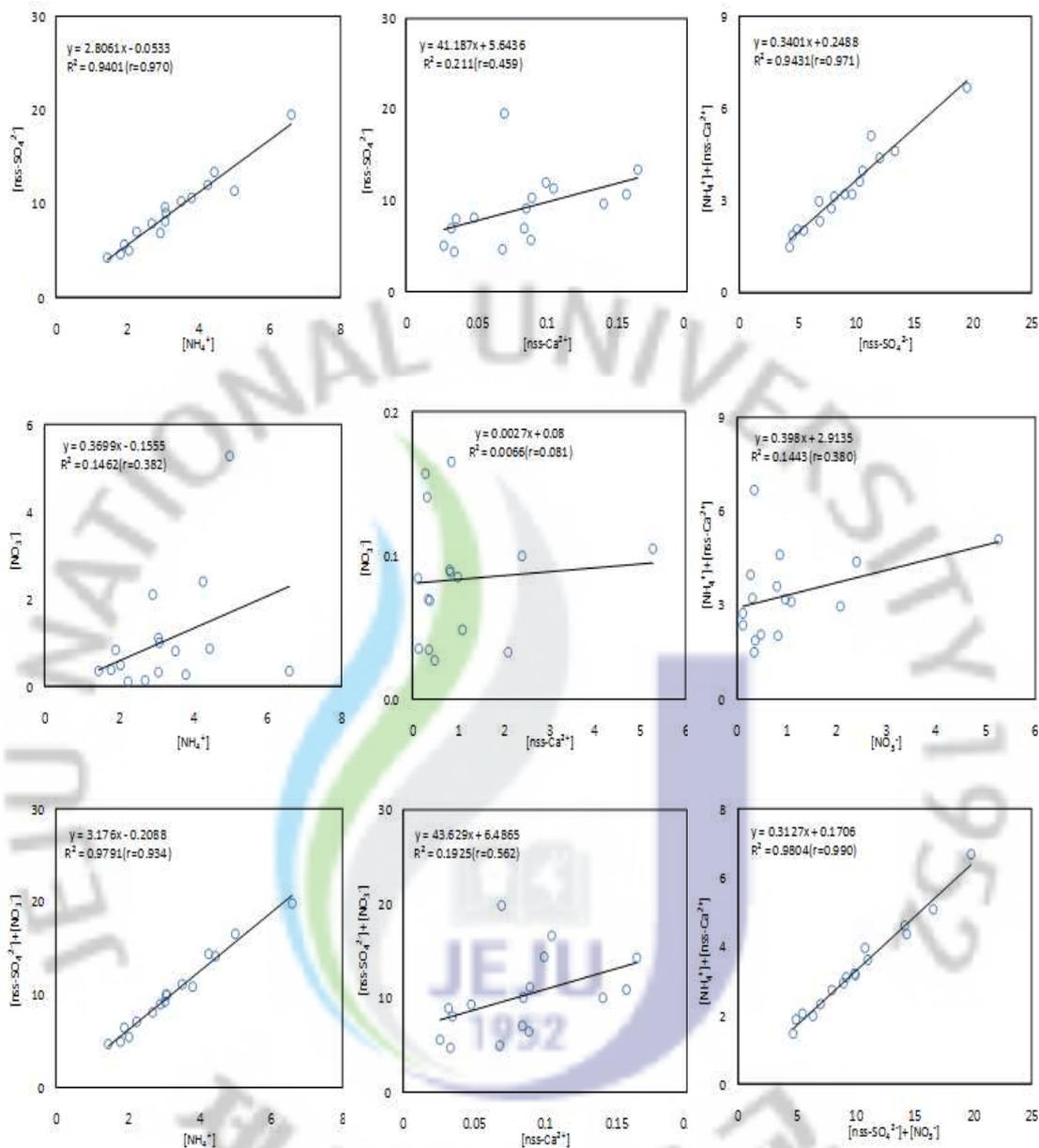


Figure 33. Cross correlations between nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and nss-Ca<sup>2+</sup> components in PM<sub>10</sub> aerosols at Mt. Halla-1100 Site.

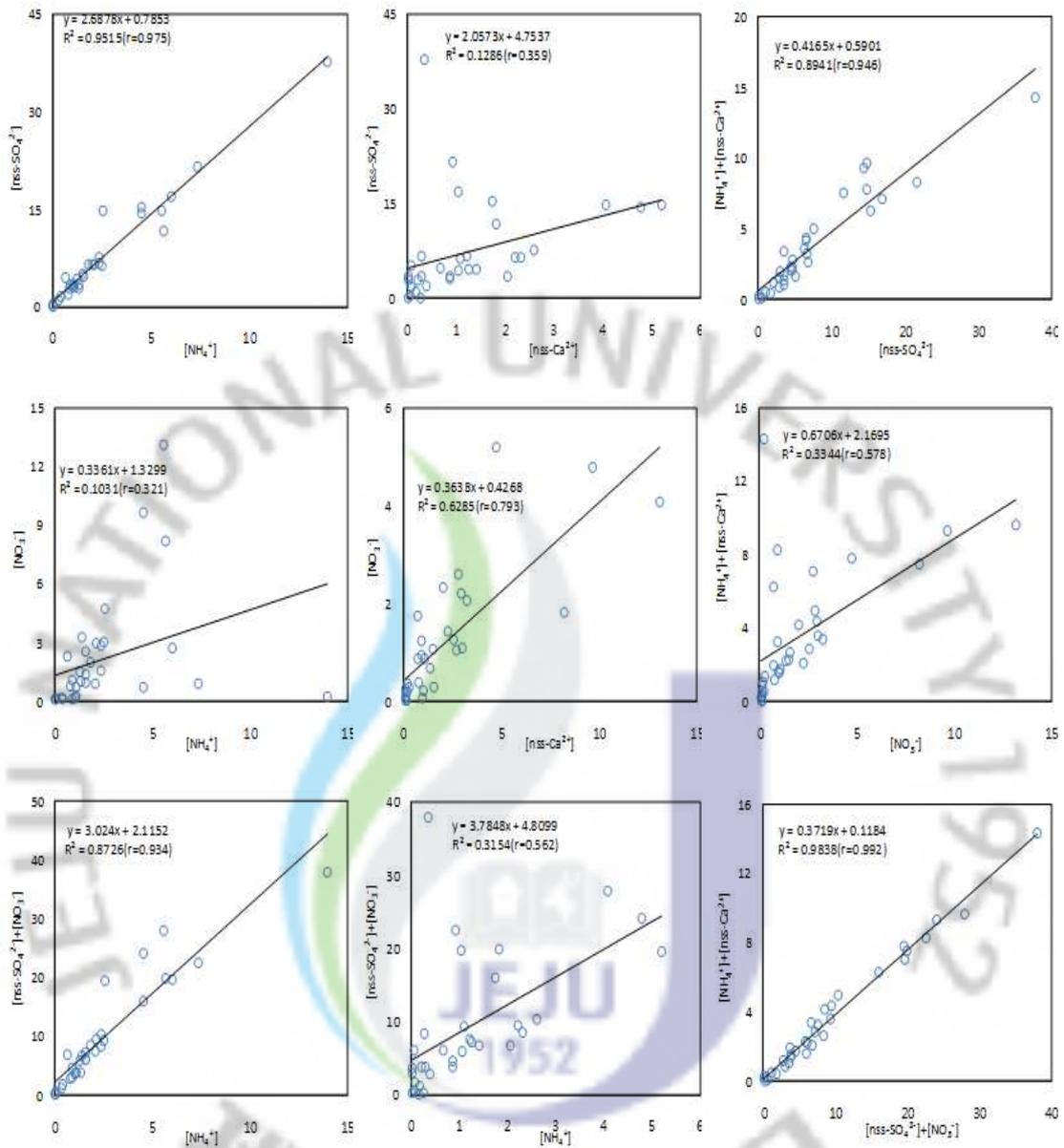


Figure 34. Cross correlations between nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and nss-Ca<sup>2+</sup> components in PM<sub>2.5</sub> aerosols at Gosan Site.

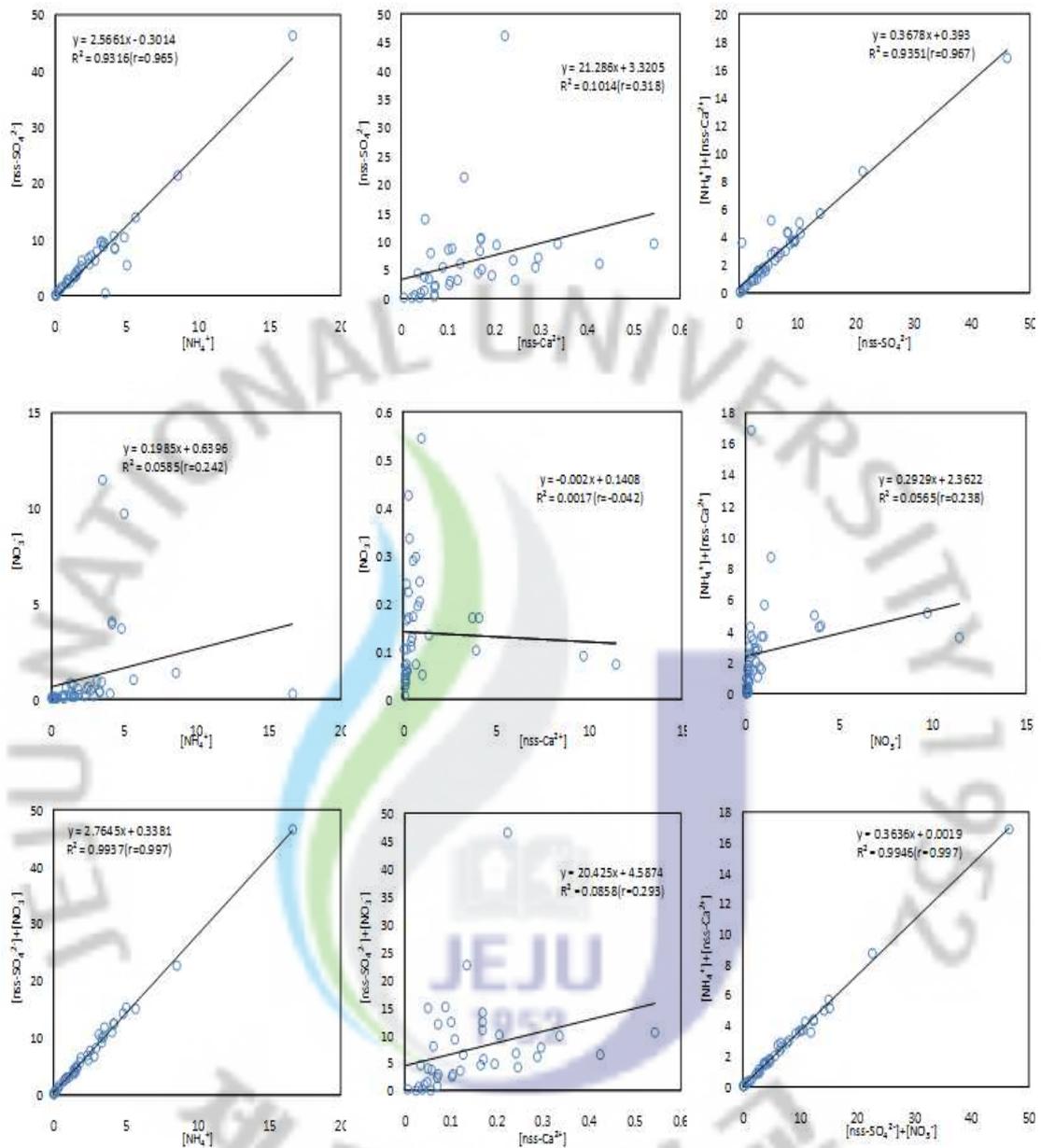


Figure 35. Cross correlations between nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and nss-Ca<sup>2+</sup> components in PM<sub>2.5</sub> aerosols at Mt. Halla-1100 Site.

## 2) 해양 및 토양의 영향

### (1) 해양의 영향

대기 에어로졸의 구성 성분은 발생기원에 따라 차이가 있지만 크게 해염, 토양 및 오염기원 입자들로 나눌 수 있다. 그리고 이러한 입자들이 어떤 기원 입자에 속하는지를 판단하는 방법은 각 기원의 농축인자(enrichment factor, EF)를 계산하여 각 기원에 대한 상대적인 농축 정도를 갖고 판단하는 것이다. 또한 각 기원의 지시성분과의 상관계수를 살펴봄으로써 가능하다. 에어로졸 입자는 일반적으로 해염성분이 상당량 함유되어 있으며, 제주지역 에어로졸의 경우 그 영향이 클 것으로 예상된다. 이를 보다 정량적으로 확인하기 위하여  $\text{Na}^+$ 을 지표성분으로 하여 주요 수용성 성분들에 대하여 해양농축계수를 다음의 식에 의해 계산하였다(김원형, 2003).

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

식에서  $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ 는 해수 중  $\text{Na}^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 의 농도비이고,  $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}}$ 는 에어로졸 중의  $\text{Na}^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 의 농도비이다. 이렇게 계산된 농축인자는 그 값이 1에 가까울수록  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  성분들이 해염으로부터 유입되고, 1보다 클수록 이들 성분들이 해염보다는 다른 요인에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다. 그러나 EF 값이 지표성분에 따라 다소 차이를 보이기 때문에 대체적으로 EF 값이 3~5 이하의 원소들은 지표성분과 같은 기원을 갖고 그 이상의 값을 나타내면 다른 기원에 의해 유래된 원소라고 해석하고 있다(최만식 등, 1989).

연구기간 중 측정된 각 성분들의 농도와 계산한 평균농도로부터 구한 해양농축계수를 Table 28에 나타내었다. 먼저 고산지역의 경우, 본 연구의 해양농축계수를 보면,  $\text{Cl}^-$ 과  $\text{Mg}^{2+}$ 의 농축계수는  $\text{PM}_{10}$  에어로졸에서 0.3, 0.9의 EF값을 보였고,  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸에서 0.2, 1.1의 EF값을 나타내고 있어 이 성분들은 주로 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다. 반면에  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 의 EF 값은 각각  $\text{PM}_{10}$  에어로졸이 14.9, 8.8, 3.2로 나타났고,  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸이 104.1, 6.9, 12.6으로 비교적 큰 값을 나타내었다.

한라산 1100고지의 경우,  $\text{Cl}^-$ 과  $\text{Mg}^{2+}$ 의 농축계수는  $\text{PM}_{10}$  에어로졸에서 0.7, 3.1의 EF값을 보였고,  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸에서 0.8, 2.3의 EF 값을 나타내고 있어 이 성분들은 역시 고산과 마찬가지로 주로 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다. 반면에  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 의 EF 값은  $\text{PM}_{10}$  에어로졸이 71.4, 74.3, 21.7로 나타났고,  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸이 177.8, 25.4, 37.8로 비교적 큰 값을 나타내었다.

이상의 결과로부터 대체적으로  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ 은  $\text{PM}_{10}$ 보다  $\text{PM}_{2.5}$ 에서 해염의 영향이 적고,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 은  $\text{PM}_{2.5}$ 보다  $\text{PM}_{10}$ 에서 해염의 영향이 큼을 알 수 있었다. 그리고 대체적으로 고산지역에 비해 한라산 1100고지에서  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  성분들의 EF 값이 작고,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 의 EF 값이 큰 경향을 보였다. 이는 해안가에 위치한 고산지역에서 해양의 영향이 큰 반면, 해염 이외의 나머지 성분들은 상대적으로 한라산 1100고지에서 그 영향이 더 큼을 의미하는 결과이다.

Table 28. Seawater enrichment factor values for ionic components of  $\text{PM}_{10}$  aerosol.

X	Seawater ratio	$(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$			
		Gosan Site		Mt. Halla-1100 Site	
		$\text{PM}_{10}$	$\text{PM}_{2.5}$	$\text{PM}_{10}$	$\text{PM}_{2.5}$
$\text{K}^+$	0.04	3.2	12.6	21.7	37.8
$\text{Ca}^{2+}$	0.04	8.8	6.9	74.3	25.4
$\text{Mg}^{2+}$	0.12	0.9	1.1	3.1	2.3
$\text{SO}_4^{2-}$	0.25	14.9	104.1	71.4	177.8
$\text{Cl}^-$	1.80	0.3	0.2	0.7	0.8

## (2) 토양의 영향

대기 에어로졸은 주로 토양, 해염, 검댕, 비산재 등이 주성분이며, 이외에 각종 성분들이 흡착 또는 반응된 상태로 대기 중에 부유된다. 이 중 토양의 영향은 토양의 주요 성분인 Al, Ca, Fe을 기준으로 토양농축인자를 구하여 확인할 수 있다. 본 연구에서는 Al을 토양의 지표성분으로 이용하여 다음의 식으로부터 토양

농축인자를 구하였다(김원형 등, 2003).

$$EF = (C_x/C_{Al})_{Aerosol} / (C_x/C_{Al})_{Crust}$$

식 (1)에서  $(C_x/C_{Al})_{Crust}$ 는 Taylor와 McLennan (1985)가 분석한 지각 성분의 조성을 기준으로 계산하였다. 이렇게 계산된 농축인자는 그 값이 1에 가까울수록 토양으로부터 유입이 큼을 의미하고 1보다 클수록 토양보다는 다른 요인에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다.

연구기간 중 각 금속 성분들의 전체 평균농도 및 기상현상별 평균농도로부터 구한 농축계수를 비교한 결과를 Table 29에 나타내었다. 먼저 고산지역의 경우, 결과에서 보듯이 토양 발생기원의 Fe과 Ca에 대한 EF 값은 각각 1.8, 1.1로 비교적 작은 값을 나타내었다. 따라서 이들 성분들은 대체적으로 암석의 풍화, 토양의 재비산 등에 의해 대기 에어로졸에 유입되고 있는 것으로 추정된다. 또 Na, K, Mg, Ti, Mn, V, Cd 등의 EF 값은 각각 1.4, 0.8, 1.4, 1.6, 3.0, 6.6, 0.5를 나타내어 이들 성분들 역시 토양으로부터 유입되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다. 반면에 Zn, Pb, Cu, Ni, Co 등은 각각 28.4, 260.1, 26.2, 256.5, 187.1의 높은 EF 값을 보였고, 이들 성분들은 토양보다는 다른 요인들에 의해 대기 에어로졸에 유입되었을 가능성이 큰 것으로 보인다.

한라산 1100고지의 경우, 결과에서 보듯이 토양 발생기원의 Fe과 Ca에 대한 EF 값은 각각 2.2, 2.9로 비교적 작은 값을 나타내었다. 또 Na, K, Mg, Ti, Mn, V, Cd 등의 EF 값은 각각 0.7, 1.0, 2.5, 2.7, 6.0, 5.7, 2.3를 나타내었고, 반면에 Zn, Pb, Cu, Ni, Co 등은 각각 57.2, 165.0, 29.4, 36.2, 67.4의 높은 EF 값을 보여 고산과 유사한 경향을 보였다.

이상의 결과로부터 대체적으로 토양 발생기원의 Fe과 Ca 성분들의 EF 값은 고산지역에 비해 한라산 1100고지에서 높게 나타났으며, Zn, Pb, Cu, Ni, Co의 EF 값이 큰 경향을 보였다. 이는 토양의 영향은 한라산 1100고지에서 큰 반면, 토양 이외의 나머지 성분들은 상대적으로 고산지역에서 그 영향이 더 큼을 의미하는 결과이다.

Table 29. Soil enrichment factor values for elemental components of PM<sub>10</sub> aerosol.

X	Crust ratio	$(C_x/C_{Al})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$	
		Gosan Site	1100 Site
Fe	0.4353	1.8	2.2
Ca	0.3731	1.1	2.9
Na	0.3595	1.4	0.7
K	0.3483	0.8	1.0
Mg	0.1654	1.4	2.5
Ti	0.0093	1.6	2.7
Mn	0.0075	3.0	6.0
Zn	0.0009	28.4	57.2
V	0.0007	6.6	5.7
Pb	0.0002	260.1	165.0
Cu	0.0003	26.2	29.4
Ni	0.0002	256.5	36.2
Co	0.0001	187.1	67.4
Cd	0.0012	0.5	2.3

### 3) 에어로졸 성분의 발생기원

고산지역 대기 에어로졸 성분의 발생기원 및 특성을 확인하기 위하여 통계 프로그램(SPSS 12)을 이용하여 요인분석(factor analysis)을 실시하였다. 요인분석은 변수들 간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대기분진 구성 물질의 기원을 분별하고 유추하는데 매우 유용하게 사용된다(Oravisjärvi *et al.*, 2003; 강창희 등, 2003). 요인분석은 일련의 관측된 변수에 근거하여 직접 관찰할 수 없는 요인을 확인하기 위한 것이다. 또한 요인 분석은 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하는 것이 그 목적이며 구체적으로 다음과 같은 목적으로 이용된다. 첫째, 변수들의 축소로써 여러 개의 관련 있는 변수들이 하나의 요인으로 묶여지므로 많은 변수들이 적은 수의 요인으로 줄어들게 된다. 둘째, 불필요한 변수들의 제거로써, 요인에 포함되지 않거나 포함되더라도 중요도가 낮은 변수들을 찾을 수 있으므로 불필요한 변수를 제거한다. 셋째, 변수들의 특성과약으로써, 관련된 변수들이 묶여져 요인을 이루고 이들 요인들은 상호 독립적인 특성을 가지게 되므로 변수들의 특성이 밝혀진다. 넷째, 측정도구의 타당성 관점으로써, 하나의 특성을 측정하기 위해 관측된 변수들은 하나의 요인으로 묶여진다. 따라서 이 같은 특성을 이용하여 묶여지지 않는 변수들은 다른 특성을 가진다고 판단된다(김나경 등, 2003; 김나경, 2004). 대개 여러 변수들 간의 상관 matrix에서 인자 적재치가 클수록 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론 할 수 있다.

본 연구에서는 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 분석결과를 이용하여 요인분석을 실시하였다. 요인분석 시 최적인자의 수는 고유값(eigenvalue) 1 이상으로 각각에 대해 PM<sub>10</sub>에서 4개의 인자와 PM<sub>2.5</sub>에서 3개의 인자를 추출하였고 베리맥스(varimax) 회전법을 이용하여 산출하였다. 이렇게 고산지역과 한라산 1100고지에서의 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 각각에 대해 요인분석을 실시한 결과를 Table 30~33에 수록하였다.

먼저 고산지역에서 PM<sub>10</sub> 에어로졸 성분의 요인분석 결과를 보면, 전체 인자 중 91.4%의 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자는 32.7%의 설명력을 보였고, 토양의 주요 성분들인 Al, Fe, Ca, Na, K, Mg 등이 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자는 24.6%의 설명력을 보였으며, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>, Zn 등이

높은 적재값을 보여 토양과 인위적 기원의 성분들이 혼재되어 있었다. 세 번째 인자는 22.2%의 설명력을 보였고,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , S, Pb 등이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 자동차, 난방연료, 산업체, 비료 등 대부분이 인위적 오염기원 성분들이다. 그리고 네 번째 인자는 11.9%의 설명력을 보였고, 대표적인 해염성분들인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 이 큰 적재값을 나타내었다. 이러한 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, 고산지역의  $\text{PM}_{10}$  에어로졸은 토양의 영향을 주로 받고, 다음으로 인위적인 영향, 그 다음으로 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다.

한라산 1100고지에서  $\text{PM}_{10}$  에어로졸 성분의 요인분석 결과는 전체 인자 중 89.4%의 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자는 35.3%의 설명력을 보였고,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Fe, Ca, K, Mg 등이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 대체적으로 토양 기원의 성분들이다. 두 번째 인자는 25.5%의 설명력을 보였고, 해염의 주요 성분들인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  등이 높은 적재값을 나타내었다. 그리고 세 번째와 네 번째 인자는 17.4%, 11.2%의 설명력을 보였고, 인위적 오염기원 성분들인  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , S, Zn 등이 큰 적재값을 나타내었다. 이러한 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, 한라산 1100고지의  $\text{PM}_{10}$  에어로졸은 토양의 영향을 주로 받고, 다음으로 해양의 영향, 그 다음으로 인위적 요인의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다.

$\text{PM}_{2.5}$  에어로졸 성분의 요인분석 결과에서 87.7% 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자는 38.8%의 설명력을 보였고,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  성분이 높은 적재값을 나타내어, 인위적 기원 성분들임을 알수 있었다. 두 번째 인자는 25.1%의 설명력을 보였고, 해염 기원 성분들인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  등이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자는 23.8%의 설명력을 보였고, 대표적 토양성분인  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 이 높은 적재값을 나타내었다. 이러한 요인분석 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면,  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸은 인위적 기원의 영향이 가장 크고, 다음으로 해양, 그리고 다음으로 토양 기원 성분의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다.

한라산 1100고지에서는  $\text{PM}_{2.5}$  에어로졸 성분의 요인분석 결과에서 85.1% 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자는 34.2%의 설명력을 보였고,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,

nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 성분이 높은 적재값을 나타내어, 인위적 기원 성분으로 나타났다. 두 번째 인자는 27.0%의 설명력을 보였고, 해양 기원 성분들인 Na<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> 등이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자는 23.9%의 설명력을 보였고, 대표적 토양성분인 Mg<sup>2+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>이 높은 적재값을 나타내었다. 이러한 요인분석 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, 한라산 1100고지의 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸은 인위적 기원의 영향이 가장 크고, 다음으로 해양, 그리고 다음으로 토양 기원 성분의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다.

이와 같이 인자분석을 통해 고산지역과 한라산 1100고지에서 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 특징을 비교해본 결과, 고산지역의 PM<sub>10</sub> 에어로졸은 토양의 영향을 가장 많이 받고, 다음으로는 인위적 요인의 영향, 해양의 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 반면에 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 경우 인위적 요인과 해양의 영향, 다음으로 토양 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다. 또 한라산 1100고지의 PM<sub>10</sub> 에어로졸은 토양의 영향을 가장 많이 받고, 다음으로는 해양의 영향, 인위적 요인의 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 반면에 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 경우 인위적 요인과 해양의 영향, 다음으로 토양 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다. 그리고 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 발생기원이 다소 다르기는 하지만 아주 큰 차이를 보이지는 않는 것으로 추정된다.

Table 30. Results of rotated varimax factor analysis for PM<sub>10</sub> components at Gosan.

Species	factor 1	factor 2	factor 3	factor 4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.24	0.17	0.94	0.07
Na <sup>+</sup>	0.42	0.39	0.15	0.67
K <sup>+</sup>	-0.40	0.65	0.57	0.21
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.52	0.81	-0.02	0.09
Mg <sup>2+</sup>	0.30	0.83	0.00	0.38
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.08	0.10	0.96	0.09
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.12	0.93	0.08	0.19
Cl <sup>-</sup>	-0.07	0.11	-0.06	0.92
Al	0.84	-0.12	0.02	0.02
Fe	0.98	0.07	-0.02	-0.06
Ca	0.88	0.42	0.06	-0.06
Na	0.71	0.30	0.05	0.49
K	0.83	0.43	0.31	0.12
Mg	0.90	0.38	0.06	0.13
S	0.50	-0.10	0.85	0.04
Zn	0.19	0.81	0.43	-0.14
Pb	0.24	0.22	0.77	-0.42
Eigenvalue	5.6	4.2	3.8	2.0
Variance(%)	32.7	24.6	22.2	11.9
Cummulative(%)	32.7	57.3	79.5	91.4

Table 31. Results of rotated varimax factor analysis for PM<sub>10</sub> components at Mt. Halla-1100 Site.

Species	factor 1	factor 2	factor 3	factor 4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.08	0.14	0.95	0.18
Na <sup>+</sup>	0.45	0.82	0.19	0.11
K <sup>+</sup>	0.29	0.12	0.62	0.61
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.64	0.63	0.19	0.24
Mg <sup>2+</sup>	0.58	0.62	0.30	0.29
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.08	0.15	0.96	0.09
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.23	0.81	0.14	0.43
Cl <sup>-</sup>	0.34	0.88	0.14	-0.03
Al	0.89	0.29	0.02	0.25
Fe	0.84	0.20	0.01	0.27
Ca	0.84	0.46	0.13	0.18
Na	0.67	0.67	0.23	0.10
K	0.86	0.36	0.11	0.30
Mg	0.88	0.41	0.08	0.16
S	0.54	0.27	0.55	-0.14
Zn	0.39	0.19	0.14	0.82
Pb	0.43	0.45	0.39	0.41
Eigenvalue	6.0	4.3	3.0	1.9
Variance(%)	35.3	25.5	17.4	11.2
Cummulative(%)	35.3	60.8	78.2	89.4

Table 32. Results of rotated varimax factor analysis for PM<sub>2.5</sub> components at Gosan Site.

Species	factor 1	factor 2	factor 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.95	0.08	0.27
Na <sup>+</sup>	-0.37	0.78	0.29
K <sup>+</sup>	0.87	0.28	0.02
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.18	0.02	0.96
Mg <sup>2+</sup>	0.28	0.52	0.69
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.91	-0.12	0.34
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.36	0.87	-0.04
Cl <sup>-</sup>	0.49	0.53	0.48
Eigenvalue	3.1	2.0	1.9
Variance(%)	38.8	25.1	23.8
Cummulative(%)	38.8	63.9	87.7

Table 33. Results of rotated varimax factor analysis for PM<sub>2.5</sub> components at Mt. Halla-1100 Site.

Species	factor 1	factor 2	factor 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.94	0.23	0.11
Na <sup>+</sup>	0.19	0.74	0.44
K <sup>+</sup>	0.80	0.16	0.32
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.12	0.02	0.95
Mg <sup>2+</sup>	0.45	0.05	0.81
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.96	0.01	0.18
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.01	0.88	-0.13
Cl <sup>-</sup>	0.18	0.87	0.04
Eigenvalue	2.7	2.2	1.9
Variance(%)	34.2	27.0	23.9
Cummulative(%)	34.2	61.2	85.1

## 9. 대기오염물질의 유입 경로

PM<sub>2.5</sub>의 대기 중 체류시간은 약 7일로 PM<sub>10</sub>에 비해 2~3배 길기 때문에 확산 영역이 넓고 주변국에도 영향을 미친다(NARSTO, 2003). 동아시아 지역의 대기 오염물질의 장거리 이동문제는 국가 간의 중요 현안 과제이며 이에 대한 현황 파악과 조사가 필요하다. 북미지역에서는 1980년대 후반부터 산성오염물질의 장거리 이동 현상에 대해 연구가 수행되었으며, 이웃 일본의 경우 1990년 초반부터 서해상 및 동해를 중심으로 대기오염물질의 장거리 이동현상에 관한 연구가 지속적으로 수행되고 있다(Hatakeyama et al., 2001, 1997, 1995). 또한 1990년 중반에 수행된 NASA의 PEM (Pacific Exploratory Mission)-West A와 B 측정결과에 따르면 북태평양 상공의 대기는 동아시아로부터 장거리 이동하는 SO<sub>2</sub>에 의해 영향을 받는 것으로 나타나고 있다(Thornton et al., 1999, 1997, 1996). 그리고 SO<sub>2</sub>과 황산염 입자의 수송(transport), 생성(formation), 변환(conversion) 등을 집중적으로 연구하기 위하여 ACE-Asia와 같은 프로젝트 등이 수행되었다(한진석 등, 2004; Huebert et al., 2003). 특히 중국은 석탄 사용으로 인한 황산화물의 배출량이 전체 황산화물 배출의 84%를 차지하고 있고, 2000년 기준으로 2,760만 톤에 달하고 있다. 이는 주변국에 비해 월등히 높은 수치이며(Ohara et al., 2007), 특히 겨울철에는 난방연료 사용의 증가로 인해 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 배출이 여름 배출량의 2배 정도 된다. 상하이나 베이징과 같은 대도시에서는 PM<sub>2.5</sub>의 주성분 중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 질량의 50%를 넘는다(Xiaohong et al., 2002). 이러한 대기 오염물질은 장거리 이동 현상에 의해 한반도에 크게 영향을 미치고 있는 것으로 나타나고 있다. 제주도는 인구밀도가 낮고 자체 오염원이 거의 없는 청정지역이다. 그러나 제주도 대기질은 외부에서 유입된 미세입자나 여러 오염물질의 영향을 받고 있는 것으로 나타나고 있다. 따라서 측정 기간 동안에 기단의 이동 경로를 추적하면 이러한 오염물질의 장거리 이동 경로를 파악할 수 있다.

본 연구에서는 이러한 장거리 이동 오염물질의 유입경로를 확인하기 위하여 역궤적(backward trajectory) 분석을 실시하여 에어로졸 성분의 유입경로를 추적하였다. 역궤적 분석은 미국 해양대기국 (NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle

Lagrangian Integrated Trajectory) model을 이용하고, 기상자료는 GDAS (Global Data Assimilation System)를 이용하였다. 또 중국에서 발생한 대기오염 물질의 경우 대략 4일 이내에 한반도에 도달한다는 점을 감안하여 역궤적 분석의 모사시간을 5일(120시간), 그리고 측정 지점의 좌표는 고산 (33.28 °N, 127.17 °E)과 한라산 1100고지 (33.21 °N, 126.27 °E)를 기점으로 설정하였다. 또 출발점 고도는 850 mb 면인 1500 m로 설정하였고, 출발시간은 해당 날짜의 매 00 UTC로 정하였다(국립환경과학원, 2007).

이러한 역궤적 분석에 의해 공기덩어리(air parcel)의 이동경로를 조사하고, 이에 따른 에어로졸의 조성 변화를 조사하였다. 제주지역을 중심으로 공기의 유입 경로를 5개의 구간으로 나누어 각 구간별로 그 조성을 비교하였다. 이동경로는 타이완지역을 포함한 중국남부지역(I 구간), 중국북부지역(II구간), 한반도 및 시베리아 지역(III구간), 동해 및 일본지역(IV구간), 북태평양지역(V구간) 등으로 분류하고, 역궤적 분석을 통해 공기 덩어리의 이동경로를 추적하였다.

먼저 고산에서 4월 30일부터 5월 19일까지 16일에 걸쳐 시료를 채취하였고, 이 시기의 역궤적분석 결과는 구간별로 I 구간 18.8%, II구간 68.8%, IV구간 12.5%의 빈도를 보였다(Figure 36). 이처럼 공기 덩어리의 이동경로를 추적해 본 결과, 연구기간 동안 중국대륙으로부터 유입된 경우가 가장 많았고, 3, 5구간에서는 이시기에 유입된 경우가 없었던 것으로 조사되었다.

PM<sub>10</sub> 에어로졸 주요 성분들의 농도를 앞에서와 같이 공기의 이동경로에 따라 크게 5개 구간으로 분류하고, 각 구간별 평균농도를 상호 비교하였다(Table 34, Figure 38). 표에서 보는 바와 같이 PM<sub>10</sub> 에어로졸에서 인위적 기원의 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 I 구간에서 12.64 µg/m<sup>3</sup>, II구간에서 8.47 µg/m<sup>3</sup>, IV구간에서 5.48 µg/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다. 이처럼 공기 덩어리의 이동경로에 따라 구간별로 농도를 비교해 보면, 대체적으로 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 I 구간(중국남부지역) > II구간(중국북부지역) > IV구간(동해 및 일본지역) 순으로 높게 나타났고, 공기가 중국 남부지역에서 제주도로 유입되었을 때 가장 높은 농도를 나타내었다.

마찬가지로 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 성분의 농도는 I 구간에서 2.31 µg/m<sup>3</sup>, II구간에서 5.26 µg/m<sup>3</sup>, IV구간에서 2.41 µg/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다. 이러한 농도 크기를 구간별로 비교해 보면, 대체적으로 II구간(중국북부지역)을 통과했을 때 가장 높게 나

타났다.

주요 토양 지표성분인  $nss-Ca^{2+}$ 은 I 구간에서  $0.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , II 구간에서  $0.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , IV 구간에서  $0.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었다. 이처럼  $nss-Ca^{2+}$  농도 역시 대체적으로 II 구간과 I 구간에서 높은 농도를 나타내고, IV 구간을 통과했을 때 상대적으로 농도가 낮은 경향을 보였다. 이를 종합적으로 보면, 대체적으로  $nss-Ca^{2+}$  성분은 중국에서 넘어올 때 가장 높고, 동해 및 일본지역에서 이동했을 때 가장 낮은 농도를 보이는 것으로 조사되었다.

한라산 1100고지에서 4월 30일부터 5월 22일까지 총 20일간 시료를 채취하였고, 이 시기의 역세적분석 결과는 구간별로 I 구간 17.5%, II 구간 62.5%, III 구간 2.5%, IV 구간 7.5%, V 구간 10.0%의 빈도를 보였다(Figure 37). 이처럼 공기 덩어리의 이동경로를 추적해 본 결과, 연구기간 동안 중국대륙으로부터 유입된 경우가 가장 많았다

$PM_{10}$  에어로졸 주요 성분들의 농도를 앞에서와 같이 공기의 이동경로에 따라 크게 5개 구간으로 분류하고, 각 구간별 평균농도를 상호 비교하였다(Table 35, Figure 39). 표에서 보는 바와 같이  $PM_{10}$  에어로졸에서 인위적 기원의  $nss-SO_4^{2-}$ 은 I 구간에서  $13.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , II 구간에서  $7.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , III 구간에서  $6.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , IV 구간에서  $2.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , V 구간에서  $1.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 이처럼 공기 덩어리의 이동경로에 따라 구간별로 농도를 비교해 보면, 대체적으로  $nss-SO_4^{2-}$ 은 I 구간(중국남부지역) > II 구간(중국북부지역) > III 구간(한반도 및 시베리아지역) > IV 구간(동해 및 일본지역) > V 구간(북태평양지역) 순으로 높게 나타났고, 공기가 중국 남부지역에서 제주도로 유입되었을 때 가장 높은 농도를 나타내었다. 반면에 북태평양지역 구간에서 공기가 유입되었을 때에는 I, II 구간에 비해 훨씬 더 낮은 농도를 나타내었다.

마찬가지로  $NO_3^-$  성분의 농도는 I 구간에서  $2.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , II 구간에서  $2.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , III 구간에서  $3.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , IV 구간에서  $0.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , V 구간에서  $0.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었다. 이러한 농도 크기를 구간별로 비교해 보면, 대체적으로 III 구간(한반도 및 시베리아지역)을 통과했을 때 가장 높게 나타났고, 상대적으로 V 구간(동해 및 일본지역)을 통과했을 때 낮은 경향을 보였다.

주요 토양 지표성분인  $nss-Ca^{2+}$ 은 I 구간에서  $1.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , II 구간에서  $1.48 \mu$

g/m<sup>3</sup>, Ⅲ구간에서 1.09 µg/m<sup>3</sup>, IV구간에서 0.33 µg/m<sup>3</sup>, V구간에서 0.31 µg/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다. 이처럼 nss-Ca<sup>2+</sup> 농도 역시 대체적으로 I구간과 Ⅱ, Ⅲ구간에서 높은 농도를 나타내고, IV구간, V구간을 통과했을 때 상대적으로 농도가 낮은 경향을 보였다. 이를 종합적으로 보면, 대체적으로 nss-Ca<sup>2+</sup> 성분은 중국에서 넘어올 때 가장 높고, 동해 및 일본지역에서 이동했을 때 가장 낮은 농도를 보이는 것으로 조사되었다.

또한 PM<sub>10</sub> 에어로졸의 금속 성분 중 Pb를 대상으로 구간별 농도를 비교해 본 결과, 고산지역의 경우, I구간에서 110.26 ng/m<sup>3</sup>, Ⅱ구간에서 95.62 ng/m<sup>3</sup>, IV구간에서 27.31 ng/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다. 그리고 구간별 Pb 농도는 대체적으로 I구간(중국남부지역) > Ⅱ구간(중국북부지역) > IV구간(동해 및 일본지역) 순으로 나타나, 중국남부지역에서 공기가 유입되었을 때 가장 높은 농도를 나타내었고, 수용성 성분인 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와도 동일한 경향을 보였다(Table 36).

한라산 1100고지의 경우는 I구간에서 28.89 ng/m<sup>3</sup>, Ⅱ구간에서 37.68 ng/m<sup>3</sup>, Ⅲ구간에서 25.78 ng/m<sup>3</sup>, IV구간에서 12.93 ng/m<sup>3</sup>, V구간에서 8.70 ng/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다. 그리고 구간별 Pb 농도는 대체적으로 Ⅱ구간(중국북부지역) > I구간(중국남부지역) > Ⅲ구간(한반도 및 시베리아지역) > IV(동해 및 일본지역) > V구간(북태평양지역) 순으로 나타나, 고산과는 다소 다르게 중국북부지역에서 공기가 유입되었을 때 가장 높은 농도를 나타내었다(Table 37).

마찬가지 방법으로 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 수용성 성분들에 대해 5개 구간별로 평균농도를 상호 비교하였고 그 결과를 Table 39 및 Figure 40에 수록하였다. 먼저 고산지역의 경우, 표에서 보인 바와 같이 인위적 기원의 지표 성분인 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 I구간에서 12.47 µg/m<sup>3</sup>, Ⅱ구간에서 8.75 µg/m<sup>3</sup>, IV구간에서 5.63 µg/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다. 구간별 농도를 비교해 보면, PM<sub>10</sub>에서와 마찬가지로 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도는 I구간(중국남부지역) > Ⅱ구간(중국북부지역) > IV(동해 및 일본지역) 순으로 나타났다. PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도 역시 PM<sub>10</sub>과 마찬가지로 중국 남부지역(I구간)을 통과했을 때 가장 농도가 높은 경향을 보이고 있다.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 성분의 농도는 I구간에서 0.53 µg/m<sup>3</sup>, Ⅱ구간에서 1.33 µg/m<sup>3</sup>, IV구간에서 0.23 µg/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다. 구간별로 비교해 보면, 대체적으로 Ⅱ구간(중국북부지역)을 통과했을 때 높고, 상대적으로 IV구간(동해 및 일본지역)을

통과했을 때 낮은 경향을 보였다.

주요 토양기원의 nss-Ca<sup>2+</sup> 농도는 I 구간에서 0.10 µg/m<sup>3</sup>, II 구간에서 0.08 µg/m<sup>3</sup>, IV 구간에서 0.06 µg/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다. nss-Ca<sup>2+</sup> 농도는 대체적으로 I 구간과 II 구간에서 높은 농도를 나타내었고, IV 구간을 통과했을 때 농도가 약간 낮은 경향을 보였다. 이를 종합적으로 보면, 대체적으로 nss-Ca<sup>2+</sup> 성분은 공기 덩어리가 II 구간을 통과했을 때 가장 높은 농도를 나타내는 경향을 보이고 있다.

한라산 1100고지의 경우, PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 수용성 성분들에 대해 5개 구간별로 평균농도를 상호 비교하였고 그 결과를 Table 39 및 Figure 41에 수록하였다. 표에서 보인 바와 같이 인위적 기원의 지표 성분인 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 I 구간에서 11.35 µg/m<sup>3</sup>, II 구간에서 6.11 µg/m<sup>3</sup>, III 구간에서 6.15 µg/m<sup>3</sup>, IV 구간에서 2.62 µg/m<sup>3</sup>, V 구간에서 1.11 µg/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다. 구간별 농도를 비교해 보면, PM<sub>10</sub>에서와 마찬가지로 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도는 I 구간(중국남부지역) > III 구간(한반도 및 시베리아지역) > II 구간(중국북부지역) > IV(동해 및 일본지역) > V 구간(북태평양지역) 순으로 나타났다. PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도 역시 PM<sub>10</sub>과 마찬가지로 중국 남부지역(I 구간)을 통과했을 때 가장 농도가 높은 경향을 보이고 있다.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 성분의 농도는 I 구간에서 3.28 µg/m<sup>3</sup>, II 구간에서 0.86 µg/m<sup>3</sup>, III 구간에서 0.49 µg/m<sup>3</sup>, IV 구간에서 0.19 µg/m<sup>3</sup>, V 구간에서 0.11 µg/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다. 구간별로 비교해 보면, 대체적으로 I 구간(중국남부지역)을 통과했을 때 높고, 상대적으로 IV 구간(동해 및 일본지역)과 V 구간을 통과했을 때 낮은 경향을 보였다.

주요 토양기원의 nss-Ca<sup>2+</sup> 농도는 I 구간에서 0.14 µg/m<sup>3</sup>, II 구간에서 0.16 µg/m<sup>3</sup>, III 구간에서 0.13 µg/m<sup>3</sup>, IV 구간에서 0.06 µg/m<sup>3</sup>, V 구간에서 0.06 µg/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다. nss-Ca<sup>2+</sup> 농도는 대체적으로 I 구간과 II 구간에서 높은 농도를 나타내었고, IV 구간, V 구간을 통과했을 때 농도가 약간 낮은 경향을 보였다. 이를 종합적으로 보면, 대체적으로 nss-Ca<sup>2+</sup> 성분은 공기 덩어리가 II 구간을 통과했을 때 가장 높은 농도를 나타내고, V 구간을 경유했을 때 낮은 농도를 나타내는 경향을 보이고 있다.

연구기간의 시료 중 5월 19일의 고농도시의 역궤적을 따로 확인해 보았다. 이 기간에 고산지역과 한라산 1100고지에서  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  모두 고농도의  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ 를 보이고 있는데 이는 역궤적을 확인 해본 결과 두 지역 모두 비슷한 유입 경로를 나타내었고, 고도 500, 1500m가 중국 동부에서 발원하여 천천히 제주도로 유입된 것으로 확인되었다(Figure 42).

이러한 역궤적 분석 결과들을 종합해 보면, 고산지역과 한라산 1100고지에서  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  에어로졸 중 오염물질과 토양 성분은 대체적으로 공기 덩어리가 중국대륙으로부터 유입되었을 때 농도가 높고, 상대적으로 북태평양이나 동해를 통과 했을 때 농도가 낮은 경향을 보이고 있다. 그리고 이러한 역궤적 분석 결과로부터 제주지역 대기질은 중국의 오염 영향을 크게 받고 있음을 확인할 수 있었다.



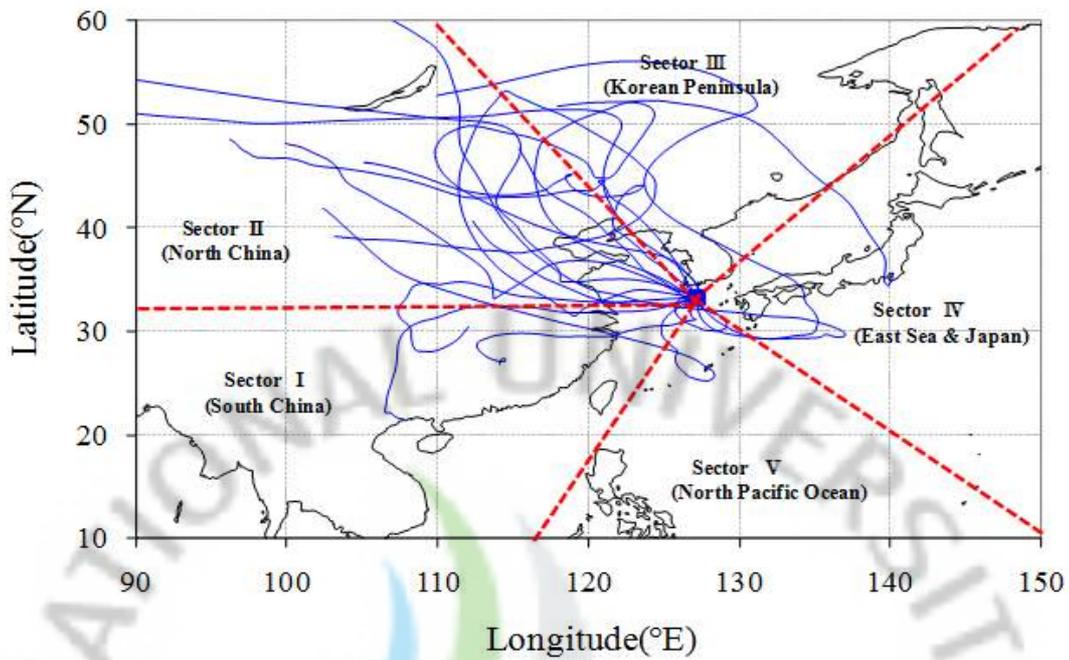


Figure 36. Five sector classification of Northeast Asia for backward trajectory analysis starting from Gosan Site based on atmospheric aerosol sampling date.

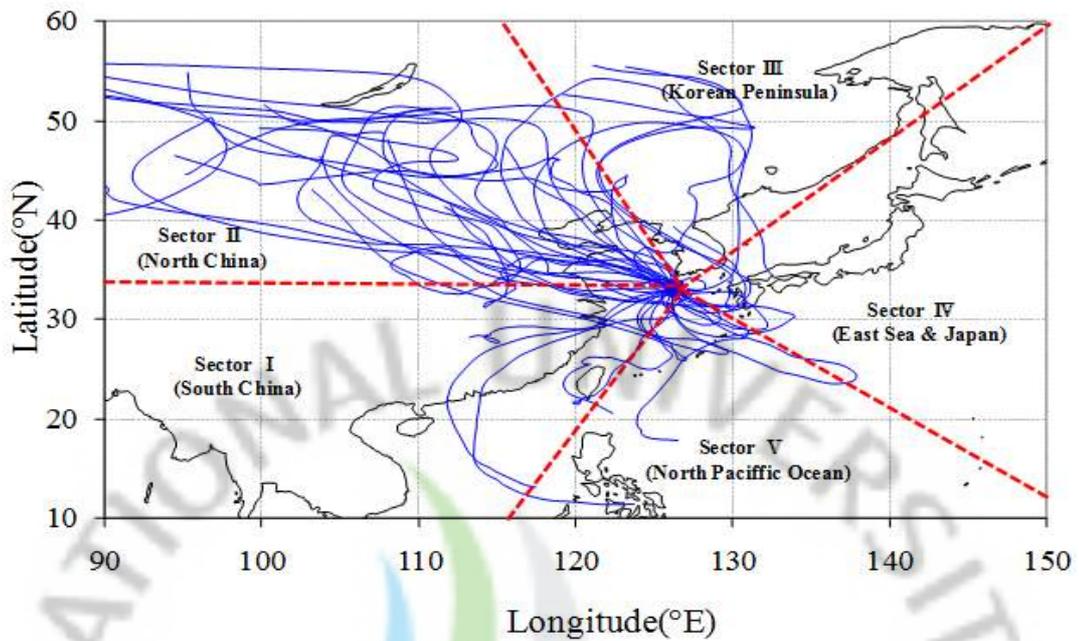


Figure 37. Five sector classification of Northeast Asia for backward trajectory analysis starting from Mt. Halla-1100 Site based on atmospheric aerosol sampling date.

Table 34. Sectional concentrations of PM<sub>10</sub> ionic components corresponding to the inflow pathway of air parcels at Gosan Site.

Species	Concentrations (µg/m <sup>3</sup> )				
	Sector I	Sector II	Sector III	Sector IV	Sector V
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.30	2.93	-	1.30	-
Na <sup>+</sup>	2.80	2.52	-	2.43	-
K <sup>+</sup>	0.36	0.34	-	0.19	-
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.45	0.93	-	0.59	-
Mg <sup>+</sup>	0.18	0.31	-	0.26	-
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12.64	8.47	-	5.48	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.31	5.26	-	2.41	-
Cl <sup>-</sup>	2.16	1.21	-	2.44	-

Table 35. Sectional concentrations of PM<sub>10</sub> ionic components corresponding to the inflow pathway of air parcels at Mt. Halla-1100 Site.

Species	Concentrations (µg/m <sup>3</sup> )				
	Sector I	Sector II	Sector III	Sector IV	Sector V
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.85	2.54	2.50	0.88	0.32
Na <sup>+</sup>	0.38	0.49	0.44	0.27	0.11
K <sup>+</sup>	0.47	0.39	0.64	0.18	0.15
nss-Ca <sup>2+</sup>	1.33	1.48	1.09	0.33	0.31
Mg <sup>+</sup>	0.14	0.19	0.15	0.04	0.05
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	13.76	7.78	6.30	2.84	1.35
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.53	2.58	3.02	0.59	0.36
Cl <sup>-</sup>	0.57	0.56	0.49	0.31	0.16

Table 36. Sectional concentrations of PM<sub>10</sub> elemental components corresponding to the inflow pathways of air parcels at Gosan Site.

Species	Sector I	Sector II	Sector III	Sector IV	Sector V
Concentrations (μg/m <sup>3</sup> )					
Al	1.68	1.63	-	2.31	-
Fe	1.19	1.38	-	1.43	-
Ca	0.42	0.81	-	0.48	-
Na	0.81	0.84	-	1.31	-
K	0.42	0.50	-	0.36	-
Mg	0.30	0.44	-	0.40	-
S	2.79	1.74	-	1.14	-
Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )					
Ti	17.91	28.09	-	24.15	-
Mn	32.44	40.72	-	41.74	-
Ba	4.70	8.59	-	4.43	-
Sr	4.62	6.24	-	5.10	-
Zn	35.40	51.95	-	14.24	-
V	7.17	8.40	-	6.63	-
Pb	110.26	95.62	-	27.31	-
Cr	47.29	31.97	-	85.46	-
Cu	13.37	11.62	-	24.73	-
Ni	99.27	78.36	-	128.84	-
Co	30.03	32.17	-	36.54	-
Mo	32.33	26.53	-	40.52	-
Cd	1.07	0.97	-	0.76	-

Table 37. Sectional concentrations of PM<sub>10</sub> elemental components corresponding to the inflow pathways of air parcels at Mt. Halla-1100 Site.

Species	Sector I	Sector II	Sector III	Sector IV	Sector V
Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )					
Al	0.50	1.26	1.05	0.16	0.10
Fe	0.46	1.22	0.96	0.13	0.05
Ca	0.63	1.38	0.96	0.20	0.10
Na	0.21	0.29	0.27	0.12	0.06
K	0.23	0.44	0.37	0.07	0.01
Mg	0.22	0.53	0.38	0.05	0.02
S	0.91	1.17	1.41	0.42	1.38
Concentrations ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )					
Ti	14.46	30.60	27.27	4.80	4.78
Mn	26.20	55.80	46.44	8.75	5.09
Ba	5.24	9.90	8.09	2.12	1.91
Sr	5.14	9.45	7.67	2.40	3.61
Zn	36.29	54.88	90.43	36.12	18.12
V	2.73	4.29	5.33	2.75	1.70
Pb	28.89	37.68	25.78	12.93	8.70
Cr	9.86	9.67	6.39	7.91	4.24
Cu	3.05	10.19	3.09	10.13	2.44
Ni	4.41	8.21	9.80	4.66	1.80
Co	3.48	7.50	11.29	3.74	2.86
Mo	3.36	2.98	2.13	3.67	1.37
Cd	2.21	2.76	1.81	1.94	2.01

Table 38. Sectional concentrations of PM<sub>2.5</sub> ionic components corresponding to the inflow pathways of air parcels at Gosan Site.

Species	Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				
	Sector I	Sector II	Sector III	Sector IV	Sector V
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.28	3.22	-	1.85	-
Na <sup>+</sup>	0.30	0.32	-	0.58	-
K <sup>+</sup>	0.23	0.18	-	0.07	-
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.10	0.08	-	0.06	-
Mg <sup>+</sup>	0.05	0.05	-	0.04	-
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12.47	8.75	-	5.63	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.53	1.33	-	0.23	-
Cl <sup>-</sup>	0.28	0.10	-	0.07	-

Table 39. Sectional concentrations of PM<sub>2.5</sub> ionic components corresponding to the inflow pathways of air parcels at Mt. Halla-1100 Site.

Species	Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				
	Sector I	Sector II	Sector III	Sector IV	Sector V
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5.04	2.40	2.77	0.97	0.33
Na <sup>+</sup>	0.17	0.15	0.15	0.05	0.09
K <sup>+</sup>	0.30	0.23	0.32	0.07	0.08
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.14	0.16	0.13	0.06	0.06
Mg <sup>+</sup>	0.04	0.04	0.04	0.02	0.02
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	11.35	6.11	6.15	2.62	1.11
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.28	0.86	0.49	0.19	0.11
Cl <sup>-</sup>	0.25	0.22	0.22	0.12	0.20

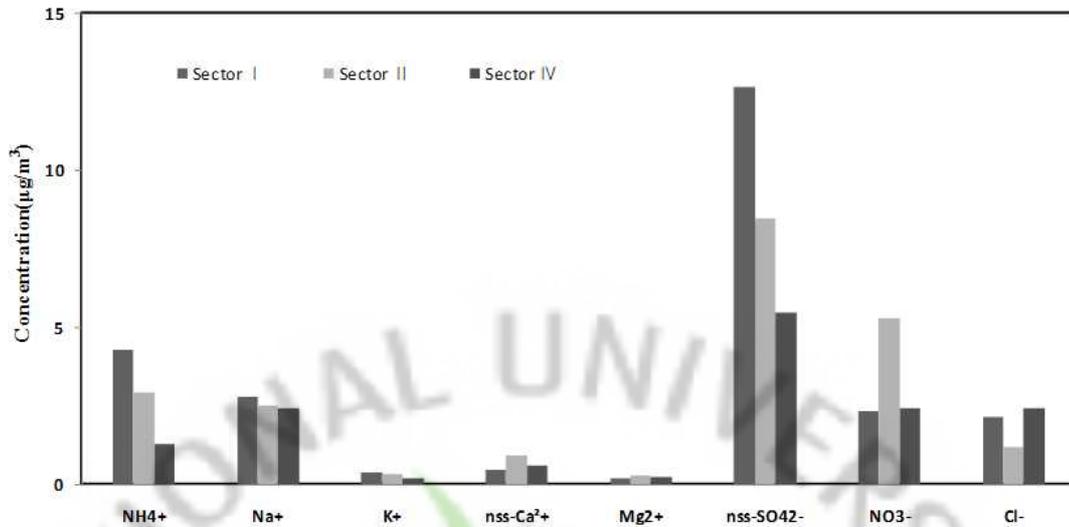


Figure 38. Sectional comparison of PM<sub>10</sub> ionic concentrations corresponding to the inflow pathway of air parcels at Gosan Site.

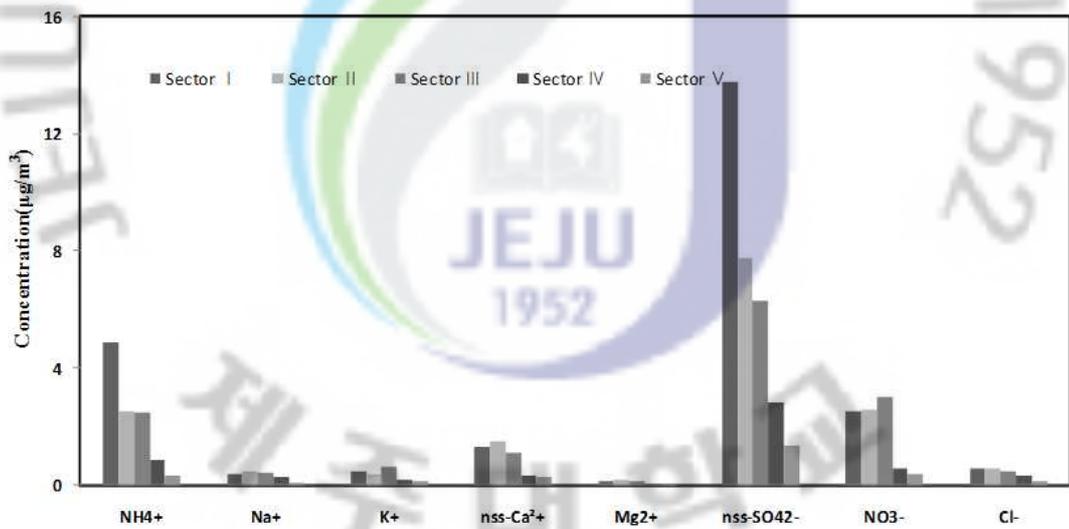


Figure 39. Sectional comparison of PM<sub>10</sub> ionic concentrations corresponding to the inflow pathway of air parcels at Mt. Halla-1100 Site.

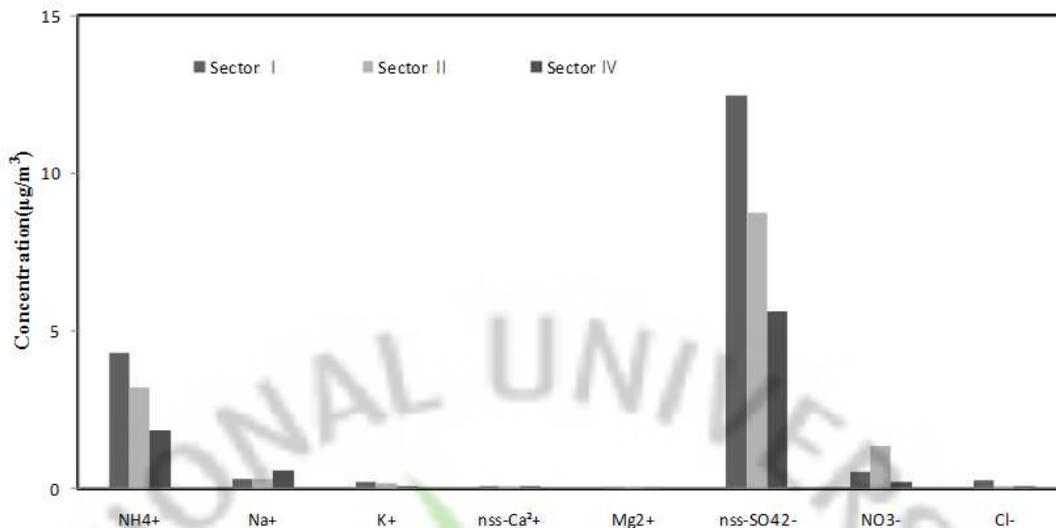


Figure 40. Sectional comparison of PM<sub>2.5</sub> ionic concentrations corresponding to the inflow pathway of air parcels at Gosan Site.

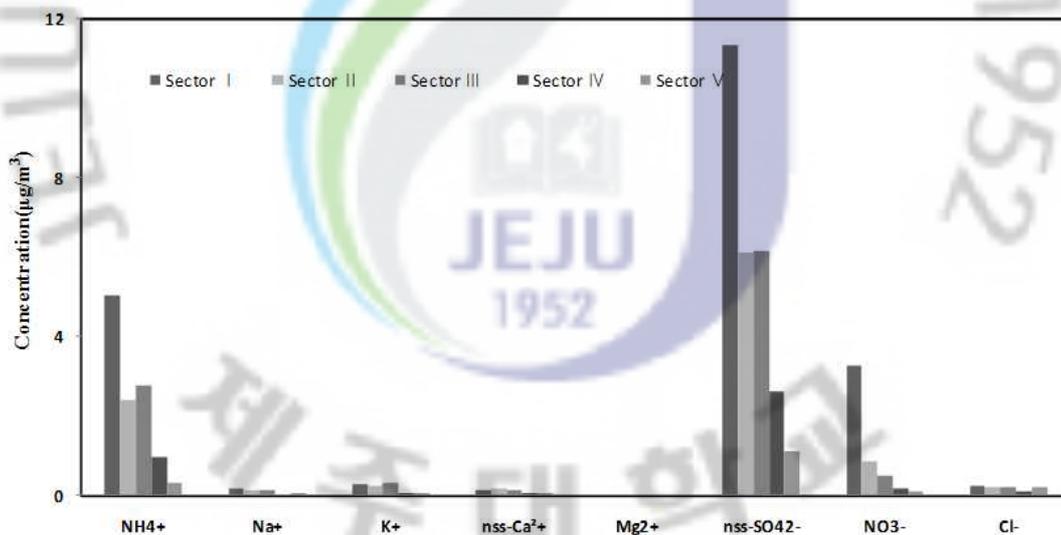
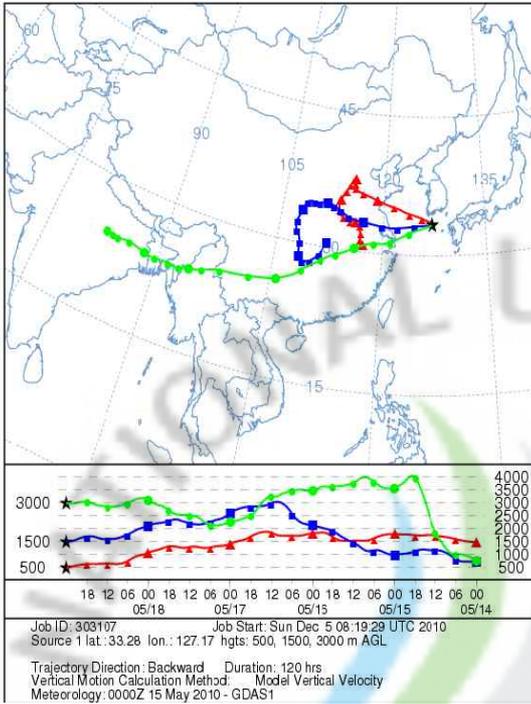


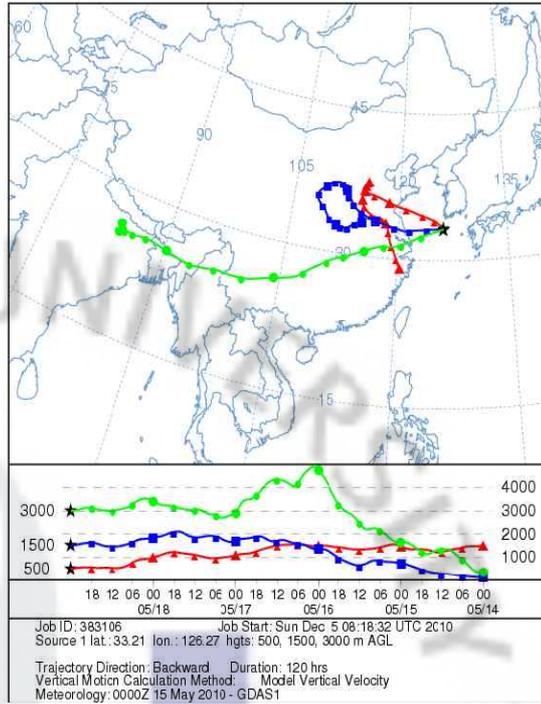
Figure 41. Sectional comparison of PM<sub>2.5</sub> ionic concentrations corresponding to the inflow pathway of air parcels at Mt. Halla-1100 Site.

NOAA HYSPLIT MODEL  
Backward trajectories ending at 0000 UTC 19 May 10  
GDAS Meteorological Data



Gosan Site

NOAA HYSPLIT MODEL  
Backward trajectories ending at 0000 UTC 19 May 10  
GDAS Meteorological Data



Mt. Halla-1100 Site

Figure 42. Backward trajectories of air mass on May 19, 2010 at Gosan Site and Mt. Halla-1100 Site.

## IV. 결 론

국내 배경지역인 제주도 고산측정소와 한라산 1100고지에서 2010년 봄철에 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, 입경별 에어로졸 시료를 채취하여 분석하였다. 분석 결과로부터 대기에어로졸 성분의 농도와 조성 특성을 비교한 결과는 다음과 같다.

- 1) PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 질량농도는 고산지역에서 각각  $36.9 \pm 11.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $23.2 \pm 9.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 한라산 1100고지에서 각각  $28.8 \pm 16.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $17.4 \pm 12.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 고산지역이 한라산 1100고지 지역보다 1.3배 높은 농도를 나타내었다.
- 2) PM<sub>10</sub> 대기에어로졸 조성은 고산지역에서 해양기원 성분들이 높은 조성을 보였고, 한라산 1100고지에서는 상대적으로 토양기원 성분들이 높은 조성을 보였다. 반면에 PM<sub>2.5</sub>는 두 지역 모두 비슷한 조성을 보이는 것으로 나타났다.
- 3) PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 농도비를 조사해 본 결과,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ 은 주로 PM<sub>2.5</sub> 미세입자에 많이 분포하고,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 은 상대적으로 조대입자에 많이 분포하는 경향을 보였다. 고산지역과 한라산 1100고지를 비교해 본 결과,  $\text{NO}_3^-$ 가 고산에 비해 한라산 1100고지에서 높은 농도비를 나타내었고, 한라산 1100고지에서 비교적 미세입자에 많이 분포하는 것으로 확인되었다.
- 4) 황사 시에 PM<sub>10</sub>은 고산지역에서  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 과 Al, Fe, Ca, Ti, Mn, Ba, Sr 농도가 1.5~3.3배,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ , S은 1.2~2.1배 증가하였고, 한라산 1100고지에서는  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 과 Al, Fe, Ca, Ti, Mn, Ba, Sr 농도가 3.7~6.4배,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ , S은 1.3~3.7배 증가하였다. PM<sub>2.5</sub>는  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 농도가 고산지역에서 1.5배, 한라산 1100고지에서 2.2배 증가하였고,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ 은 고산지역에서 0.8~1.3배, 한라산 1100고지에서 1.0~1.3배 증가하였다.
- 5) 입경별로 농도를 비교해 본 결과,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ 은 2.1  $\mu\text{m}$  이하의 미세입자에 주로 분포하는 경향을 보였고,  $\text{NO}_3^-$ 은 주로 2.1~5.8  $\mu\text{m}$ 의 조대입자 영역에 분포하였다. 또 토양기원 성분( $\text{nss-Ca}^{2+}$ )과 해양기원 성분( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )은 주로 조대입자 영역에 분포하는 것으로 확인되었다.

- 6) 고산지역의 PM<sub>10</sub> 에어로졸은 토양의 영향을 주로 받고, 다음으로 인위적인 영향, 그 다음으로 해양의 영향을 받고 있고, 한라산 1100고지에서는 PM<sub>10</sub>의 경우 토양의 영향을 주로 받고, 다음으로 해양의 영향, 그 다음으로 인위적 요인의 영향을 많이 받고 있고, 반면에 PM<sub>2.5</sub>는 두 지역 모두 인위적 기원의 영향이 가장 크고, 다음으로 해양, 토양 기원 순으로 영향을 받는 것으로 조사되었다.
- 7) 역궤적 분석 결과, 고산지역과 한라산 1100고지 모두 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>, Pb 성분들이 대체적으로 기류가 중국대륙으로부터 유입되었을 때 농도가 높고, 상대적으로 북태평양이나 동해를 통과 했을 때 낮은 경향을 보였고, 제주지역 대기질이 중국의 오염 영향을 크게 받고 있음을 확인할 수 있었다.

## V. 참 고 문 헌

- 1) 강공언, 김남송, 이현주 (2008) 익산지역에서 봄철 비황사기간 중 입경별 대기먼지농도와 이온조성. 한국환경보건학회지, 34(4), 300~310.
- 2) 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997 ~ 2001년 제주도 고산지역 PM<sub>2.5</sub> 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
- 3) 고희정 (2010) 제주도 고산지역 대기 총부유분진의 화학 조성에 미치는 영향인자 연구, 제주대학교 박사학위 청구논문.
- 4) 국립환경과학원 (2007) 장거리이동 입자상물질의 화학적 특징과 거동에 관한 연구(III).
- 5) 국립환경연구원 (2002) 황사피해 최소화를 위한 대응대책 세미나, 국립환경연구원 & 시민환경연구소, 8pp.
- 6) 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2004) 고산에서 측정한 입자상 질산염 농도 특성; 1998~2002년 PM<sub>2.5</sub>와 TSP 측정자료, 한국대기환경학회지, 20(1),119-128.
- 7) 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003) 고산에서 측정한 PM<sub>2.5</sub> 이온 농도 특성: 1998 ~ 2002년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(3), 333-343.
- 8) 김나경 (2004) 고산에서 측정한 입자상 질산염 농도특성, 이화여자대학교 과학기술대학원 석사학위 청구논문.
- 9) 김영성 (2003) 대기 중 잔류성 유기오염물질과 중금속의 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 19(2), 113-132.
- 10) 김원형, 강창희, 정덕상, 고희정, 이원 (2008) 한라산 1100고지 총부유분진(TSP)의 조성 및 오염 특성, Analytical Science & Technology, 21(4), 304-315.
- 11) 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100 고지 대 기어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.

- 12) 우정현 (2009) 수도권 미세먼지 환경 개선을 위한 미국의 대기환경정책 사례 조사 연구, 한국대기환경학회지, 25(6), 579~593.
- 13) 이순봉, 강창희, 정덕상, 고희정, 김행범, 오용수, 강혜림 (2010) 제주도 고산지역 TSP, PM2.5 대기에어로졸의 조성 및 오염 특성 (Composition and pollution characteristics of TSP, PM2.5 atmospheric aerosols at Gosan site, Jeju Island), 분석과학, 한국분석과학회, 23(4), 371-382.
- 14) 이종태 (2003) 미세먼지 건강영향에 대한 국내 역학연구 사례, 한국환경독성학회 춘계학술대회, 129-142.
- 15) 이현미, 오세원 (2008) Dust Monitor를 이용한 천안시 대기 중 PM10, PM2.5 오염특성 조사. 한국대기환경학회지, 24(3), 367~375.
- 16) 신소은, 김용표, 강창희 (2010) 제주도 고산측정소의 미세먼지 측정방법에 따른 질량농도 비교 (Comparison of the PM10 Concentration in Different Measurement Methods at Gosan Site in Jeju Island), 환경영향평가, 한국환경영향평가학회, 19(4), 421-429.
- 17) 신은상, 최민규, 선우영, 정용삼(2002), 서울지역의 PM10 중 미량 원소의 특성 평가, 한국대기환경학회지, 18(5), 363-372.
- 18) 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기환경학회지, 10(2), 98-104.
- 19) 전병일, 황용식, 이혁우, 양아름, 김현정, 설재환, 강영진, 김택훈, 장현석 (2005) 2004년 부산지역 미세먼지(PM10, PM2.5)중의 금속 농도 특성, Jour. Korean Earth Society, V. 26, no. 6, p. 573-583, August 2005.
- 20) 조은경 (2009) 2008년 국내 배경지역 PM10 및 PM2.5 미세먼지의 화학 조성 분석, 제주대학교 석사학위 청구논문.
- 21) 최만식, 조성록, 이동수 (1989) 서해안 대기 분진의 화학 조성 및 기원에 대한 연구(I), 한국대기보전학회지, 5(2), 72-83.
- 22) 추창민, 정희성, 강광규, 유난미, 김미숙 (2003), 동북아지역의 황사 피해 분석 및 피해저감을 위한 지역 협력방안 I, 한국환경정책 평가연구원.
- 23) 한진석, 김영미, 안준영, 공부주, 최진수, 이상욱, 이석조 (2005) 장거리이동 대기오염물질 이동량의 공간적 분포와 변화 추이 (1997~2004).

- 한국대기환경학회지, 22(1), 99~106.
- 24) 한진석, 안준영, 홍유덕, 공부주, 이석조, 선우영 (2004) 한반도 서해상으로 장거리 이동하는 SO<sub>2</sub>의 농도 및 연직분포 특징. 한국대기환경학회지, 20(5), 671~683.
- 25) 황길영, 이미혜, 신범철, 이강웅, 이재학, 심재설 (2008) 이어도 해양과학기지에서 관측된 PM<sub>2.5</sub> 농도와 이온조성, 한국대기환경학회지, 24(5), 501-511.
- 26) Anardenne, J. A., G. R. Carmichael, H. Levyl, D. Streers and L. Hordijk (1999) Anthropogenic NO<sub>x</sub> emissions in Asia in the period 1990-2020, *Atmospheric Environment*, 33, 633-646.
- 27) Andreae, M.O., Crutzen, P.J. (1997) Atmospheric aerosols : biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science* 276, 1052-1058.
- 28) Arimoto, R. A., D. L. Duce, S. J. M. Prospero., R. Talbot, J. D. Cullen, U. N. Tomza, F. Lewis, and B. J. Ray (1996) Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A, *J. Geophys. Res.*, 101(D1), 2011-2023.
- 29) Carmichael G.R., M.S. Hong, H. Ueda. L.L. Chen, K. Murano, J.K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shin (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6047-6053.
- 30) Chang-Hee Kang, Won-Hyung Kim, Chul-Goo Hu, Yong-Pyo Kim, Shang-Gyoo Shim, Min-Sun Hong, Ki-Hyun Kim (2003) Composition and Characteristics of Ionic Components of Aerosols Collected at Gosan Site in Jeju Island, Korea, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 19(E4), 177-186.
- 31) 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.
- 32) Han, Z., H. Ueda and T. Sakurai (2006) Model study on acidifying wet deposition in East Asia during wintertime, *Atmospheric Environment*,

- 40(13), 2360-2373.
- 33) Hatakeyama S., K. Murano, F. Sakamaki, H. Mukai, H. Bandow, and Y. Komazaki (2001) Transport of atmospheric pollutants from East Asia. *Water, Air and Soil Pollution*, 130, 373-378.
- 34) Hatakeyama, S., K. Murano, H. Bandow, F. Sakamaki, M. Yamato, S. Tanaka, and H. Akimoto (1995) The 1991 PEACAMPOT aircraft observation of ozone, NO<sub>x</sub>, and SO<sub>2</sub> over the East Sea, the Yellow Sea, and the Sea of Japan, *Journal of Geophysical Research*, 100, 12143-23151.
- 35) Hatakeyama, S., K. Murano, H. Mukai, F. Sakamaki, H. Bandow, I. Watanabe, M. Yamato, S. Tanaka, and H. Akimoto (1997) SO<sub>2</sub> and sulfate aerosols over the Seas between Japan and the Asian continent. *Journal of Aerosol Research*, 12, 91-95.
- 36) Huebeit, B., T. Bates, P. Russell, J. Seinfeld, M. Wang, M. Uematsu, and Y.J. Kim (2003) An overview of ACE-Asia: Strategies for quantifying the relationships between Asian aerosols and their climatic impacts. *Journal of Geophysical Research*, 108, 18361-18370.
- 37) Husar, R.B., D.M. Tratt, B.A. Schichtel, S.R. Falke, F. Li, D. Jaffe, S. Gassó, T. Gill, N.S. Laulainen, F. Lu, M.C. Reheis, Y. Chun, D. Westphal, B.N. Holben, C. Gueymard, I. McKendry, N. Kuring, G.C. Feldman, C. McClain, R.J. Frouin, J. Merrill, D. DuBois, F. Vignola, T. Murayama, S. Nickovic, W.E. Wilson, K. Sassen, N. Sugimoto, W.C. Malm. (2001) Asian dust event of April 1998, *Journal of Geophysical Research*, 106(D16), 18317-18331.
- 38) Jie, Xuan and Irina N. Sokolik (2002) Characterization of sources and emission rates of mineral dust in Northern China, *Atmospheric Environment*, 36(131), 4863-4876.
- 39) Kerminen, V.M., T.A. Parkkanen, and R.E. Hillamo (1997) Interactions between inorganic trace gases and supermicrometer particles at a coastal sites, *Atmospheric Environment*, 31(17), 2753-2765.

- 40) Kim J. Y., Yoon S. C., Jefferson A., Zaharowski W., Kang C. H (2005) Air mass characterization and source region analysis for the Gosan super-site, Korea, during the ACE-Asia, 2001 field campaign, *Atmospheric Environment*, 39, 6513-6523.
- 41) Kim, Y.J., K.W. Kim, B.K. Lee, and J.S. Han (2006) Fine particulate matter characteristics and its impact on visibility impairment at two urban sites in Korea : Seoul and Incheon. *Atmos. Environ.* 40, S593-S605.
- 42) Lee H. S. and B. W. Kang (2001) Chemical characteristics of principal PM<sub>2.5</sub> species in Chongju, south Korea *Atmospheric Environment*, 35, 739-746.
- 43) Lyons, J.M., C. Venkataraman, H.H. Main and S.K. Friedlander (1993) Size distributions of trace metals in the atmosphere environment, *Atmospheric Environment*, 27B(2), 237-249.
- 44) Ma C. J., Tohno M., Kasahara S. Hayakawa (2004) Properties of individual Asian dust storm particles collected at Kosan, Korea during ACE-Asia, *Atmospheric Environment*, 38, 1133-1143.
- 45) 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.
- 46) McMurry, P.H. (2000) A review of atmospheric aerosol measurements, *Atmospheric Environment*, 34, 1959-1999.
- 47) Minoura, H., K. Takahashi, J.C. Chow, and J.G. Watson (2006) Multi-year trend in fine and coarse particle mass, carbon, and ions in downtown Tokyo, Japan, *Atmospheric Environment*, 3
- 48) NARSTO (2003) Particulate Matter Science for Policy Makers: A NARSTO Assessment Chapter 3 (see <http://www.cgenv.com/Narsto/>).
- 49) NIER (2007) Analysis and Forecast of PM10 Air Quality of Seoul Metropolitan Area.

- 50) Ohara, T., H. Akimoto, J. Kurokawa, N. Horii, K. Yamaji, X. Yan, and T. Hayasaka (2007) An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980~2020, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7, 6843–6902.
- 51) Oravisajärvi, K., K.L. Timonen, T. Wiikinkoski, A.R. Ruuskanen, K. Heinänen, 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*, 31(8), 1013–1022.
- 52) Pakkanen, T.A. (1996) Study of formation of coarse particle nitrate aerosol. *Atmospheric Environment*, 30, 2475–2482.
- 53) Park M.H., Y.P. Kim., C.H. Kang (2003) Aerosol composition change between 1992 and 2002 at Gosan, Korea, *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109, D19S13, DOI:10.1029/2003JD004110.
- 54) Park, Min Ha, Yong Pyo Kim, Chang-Hee Kang, and Shang-Gyu Shim (2004) Aerosol Composition Change between 1992 and 2002 at Gosan, Korea, *J. Geophys. Res.*, 109(D19S13), 1–7.
- 55) 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.
- 56) R. Arimoto, X. Zhang, B.J. Huebert, C.H. Kang, D.L. Savoie, J.M. Prospero, S.K. Sage, C.A. Schloesslin, H.M. Khaing, and S.N. Oh (2004) Chemical composition of atmospheric aerosols from Zhenbeitai, China, and Gosan, South Korea, during ACE-Asia, *Journal of Geophysical Research*, 109(D19S04), 1–15. (SCI)
- 57) Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons: New York.
- 58) Thornton, D.C., A.R. Bandy, B.W. Blomquist, A.R. Driedger, and T.P. Wade (1999) Sulfur dioxide distribution over the Pacific Ocean, 1991–1996. *Journal of Aerosol Research*, 104, 5845–5854.
- 59) Thornton, D.C., A.R. Bandy, B.W. Blomquist, D.D. Davis, and R.W. Talbot

- (1996) Sulfur dioxide as a source of condensation nuclei in the upper troposphere of the Pacific Ocean. *Journal of Aerosol Research*, 101, 1883-1890.
- 60) Thornton, D.C., A.R. Bandy, B.W. Blomquist, R.W. Talbot, and J.E. Dibb (1997) Transport of sulfur dioxide from the Asian Pacific Rim to the North Pacific troposphere. *Journal of Aerosol Research*, 102, 28489-28499.
- 61) 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.
- 62) Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen, and A. Zheng (2005a) The ion chemistry and the source of PM<sub>2.5</sub> aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment*, 39(21), 3771-3784.
- 63) Wang, Y., G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen, and Z. An(2006) The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM<sub>2.5</sub> and TSP aerosol in Shanghai, *Atmospheric Environment*, 40(16), 2935-2952.
- 64) Wlodek Zahorowski, Scott Chambers, Tao Wang, Chang-Hee Kang, Itsushi Uno, Steven Poon, Sung-Nam Oh, Sylvester Werczynski, Jiyong Kim and Ann Henderson-Sellers (2005) Radon-222 in boundary layer and free tropospheric continental outflow events at three ACE-Asia sites, *Tellus B*, 57(2), 124-140. (SCI)
- 65) Willeke, K. and K.T. Whitby (1975) Atmospheric aerosols: size distribution interpretation, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 25, 529-534.
- 66) Xiao, Y.Z.,(1998) A core project of the international geosphere-biosphere programme. 6-10.
- 67) Xiaohong, Y., C.K. Chan, M. Fang, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa, K. He, and B. Ye (2002) The water-soluble ionic composition of PM<sub>2.5</sub> in Shanghai and Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 36, 4223-4234.
- 68) 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-ionorganic ions. *Atmospheric Environment*, 37, 2991-3000.
- 69) 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.
- 70) Yoo Jung Kim, Jung-Hun Woo, Young-Il Ma, Suhyang Kim, Jung Sik Nam, Hakyoung Sung, Ki-Chul Choi, Jihyun Seo, Jeong Su Kim, Chang-Hee Kang, Gangwoong Lee, Chul-Un Ro, Duk Chang, Young Sunwoo (2009) Chemical characteristics of long-range transport aerosol at background sites in Korea, *Atmospheric Environment*, 43(34), 5443-5578.
- 71) Zhang, D.(1995) Paleoclimate and environmental records available from Chinese historical documents. In:mikami, T., Matsumoto, E., Ohata. S., Sweda. T.(Eds). *Paleoclimate and Environmental Variability in Austral-Asian Transect during the Past 2000 years*. Nagoya University. Japan. 20-26.
- 72) Zhang M., I. Uno, Y. Yoshida, Y. Xu, Z. Wang, H. Akimoto, T. Bates, T. Quinn, A. Bandy, B. Blomquist (2004) Transport and transformation of sulfur compounds over East Asia during the TRACE-P and ACE-Asia campaigns, *Atmospheric Environment*, 38, 6947-6959.
- 73) Zhuang L. and B.J. Huebert (1996) Lagrangian analysis of the total ammonia budget during Atlantic Stratocumulus Transition Experiment/Marine Aerosol and Gas Exchange, *J. Geophys. Res.*, 101(D2), 4341-4350.
- 74) 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.