



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#) 

碩士學位論文

제주도 고산지역 TSP, PM_{2.5}
에어로졸의 계절별 화학조성 비교

濟州大學校 大學院

化 學 科

黃 珉 暎

2013年 2月

제주도 고산지역 TSP, PM_{2.5} 에어로졸의 계절별 화학조성 비교

指導教授 姜 昌 禧

黃 珉 暎

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2013年 2月

黃珉暎의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ ①

委 員 _____ ①

委 員 _____ ①

濟州大學校 大學院

2013年 2月

Seasonal Comparison of Chemical Compositions
of TSP and PM_{2.5} Aerosols at Gosan Site,
Jeju Island

Eun Yeong Hwang
(Supervised by professor Chang-Hee Kang)

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

2013. 2.

This thesis has been examined and approved.

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

.....
Date

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	v
ABSTRACT	viii
I. 서 론	1
II. 연구방법	4
1. 대기 에어로졸 시료 채취	4
1.1 시료 채취 지점	4
1.2 측정기기	4
2. 대기 에어로졸 시료 채취 및 분석	6
2.1 TSP 에어로졸 시료 채취	6
2.2 PM _{2.5} 에어로졸 시료 채취	6
2.3 질량농도 측정	7
2.4 수용성 이온성분 분석	7
2.5 원소성분 분석	9
III. 결과 및 고찰	13
1. 고산지역 에어로졸 조성	13
1.1 분석 데이터의 이온수지 비교	13
1.2 TSP 에어로졸 조성	17
1.2.1 수용성 성분의 농도 및 조성	17
1.2.2 원소성분의 농도 및 조성	19
1.3 PM _{2.5} 에어로졸 조성	24
1.4 TSP와 PM _{2.5} 농도 비교	27
2. 계절별 농도 비교	30
2.1 수용성 성분의 계절 비교	30

2.2 원소성분의 계절 비교	38
2.3 월별 농도 비교	44
2.4 에어로졸의 산성화 및 중화 특성	50
2.4.1 산성화 특성	50
2.4.2 중화 특성	55
3. 기상현상별 조성 비교	57
3.1 기상현상별 이온농도 비교	57
3.2 기상현상별 원소농도 비교	63
4. 대기 에어로졸의 발생기원	67
4.1 성분들 간 상관성 비교	67
4.2 요인분석에 의한 발생기원 조사	71
4.3 기류 유입별 농도 비교	75
4.3.1 역궤적 분석에 의한 기류의 유입경로	75
4.3.2 기류 이동구간별 이온농도 비교	77
4.3.3 기류 이동구간별 원소농도 비교	83
IV. 결 론	87
V. 참고문헌	89

List of Tables

Table 1. Sampling table for the TSP aerosols collected at Gosan site.	6
Table 2. Sampling table for the PM _{2.5} aerosols collected at Gosan site.	7
Table 3. Instrumental detection limit(IDL) and coefficient of variation(CV) for Ion chromatography(IC) analysis(n=7).	9
Table 4. Instrumental detection limit(IDL) and conditions for ICP-OES analysis.	11
Table 5. Instrumental detection limit(IDL) and conditions for ICP-MS analysis.	12
Table 6. Yearly mean concentrations of water-soluble ionic components in TSP aerosols.	18
Table 7. Yearly mean concentrations of elemental components in TSP aerosols.	21
Table 8. Yearly mean concentrations of water-soluble ionic components in PM _{2.5} aerosols.	25
Table 9. Concentrations of ionic components and their ratios in TSP and PM _{2.5} aerosols.	29
Table 10. Seasonal comparison of mean concentrations of ionic components in TSP aerosols.	34
Table 11. Seasonal comparison of mean concentrations of ionic components in PM _{2.5} aerosols.	34
Table 12. Seasonal comparison of mean concentrations of elemental components in TSP aerosols.	41
Table 13. Monthly mean concentrations of ionic components in TSP aerosols between 2008 and 2011.	46
Table 14. Monthly mean concentrations of ionic components in PM _{2.5} aerosols	

between 2008 and 2011.	46
Table 15. Monthly mean concentrations of elemental components in TSP aerosols between 2008 and 2011.	47
Table 16. Comparison between the sums of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in TSP and PM _{2.5} aerosols.	52
Table 17. Neutralization factors by NH ₃ and CaCO ₃ in TSP and PM _{2.5} aerosols.	56
Table 18. Ionic concentrations and their ratios in TSP aerosols during Asian dust, Haze, Fog-Mist and Non-event periods.	59
Table 19. Ionic concentrations and their ratios in PM _{2.5} aerosols during Asian dust, Haze, Fog-Mist and Non-event periods.	59
Table 20. Elemental concentrations and their ratios in TSP aerosols during Asian dust, Haze, Fog-Mist and Non-event periods.	64
Table 21. Cross correlation of TSP aerosol components.	69
Table 22. Cross correlation of PM _{2.5} aerosol components.	70
Table 23. Results of Rotated Varimax factor analysis for TSP components.	73
Table 24. Results of Rotated Varimax factor analysis for PM _{2.5} components.	74
Table 25. Sectional concentrations of ionic components corresponding to the inflow pathway of air mass in TSP aerosols.	79
Table 26. Sectional concentrations of ionic components corresponding to the inflow pathway of air mass in PM _{2.5} aerosols.	79
Table 27. Sectional concentrations of elemental components corresponding to the inflow pathway of air mass in TSP aerosols.	84

List of Figures

Figure 1. Cross correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ vs. $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of TSP aerosol components at Gosan Site.	15
Figure 2. 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.	15
Figure 3. Cross correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}} + \Sigma[\text{H}^+]_{\text{eq}}$ vs. $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}} + \Sigma[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}$ for the analytical data of TSP aerosol components at Gosan Site.	16
Figure 4. Cross correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}} + \Sigma[\text{H}^+]_{\text{eq}}$ vs. $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}} + \Sigma[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}$ for the analytical data of $\text{PM}_{2.5}$ aerosol components at Gosan Site.	16
Figure 5. Concentration comparison of ionic components in TSP aerosols.	18
Figure 6. Composition ratio of ionic components in TSP aerosols.	19
Figure 7. Concentration comparison of elemental components in TSP aerosols.	22
Figure 8. Composition ratio of elemental components in TSP aerosols.	23
Figure 9. Concentration comparison of ionic components in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols.	26
Figure 10. Composition ratio of ionic components in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols.	26
Figure 11. $\text{PM}_{2.5}/\text{TSP}$ concentration ratios of ionic components.	29
Figure 12. Ionic concentrations of TSP aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.	35
Figure 13. Ionic concentrations of $\text{PM}_{2.5}$ aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.	35

Figure 14. Composition ratios of ionic components in TSP aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.	36
Figure 15. Composition ratios of ionic components in PM _{2.5} aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.	37
Figure 16. Elemental concentrations of TSP aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.	42
Figure 17. Composition ratios of elements in TSP aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.	43
Figure 18. Monthly variations of ionic components in TSP aerosols.	48
Figure 19. Monthly variations of ionic components in PM _{2.5} aerosols.	48
Figure 20. Monthly variations of elemental components in TSP aerosols. ..	49
Figure 21. Correlations between the sums of neutralizing substances and acidic anions in TSP aerosols.	53
Figure 22. Correlations between the sums of neutralizing substances and acidic anions in PM _{2.5} aerosols.	54
Figure 23. Comparison of ionic concentrations between Asian dust, Haze, Fog-Mist and Non-event periods in TSP aerosols.	60
Figure 24. Comparison of ionic concentrations between Asian dust, Haze, Fog-Mist and Non-event periods in PM _{2.5} aerosols.	60
Figure 25. Composition ratios of ionic components in TSP aerosols during Asian dust, Haze, Fog-Mist and Non-event periods.	61
Figure 26. Composition ratios of ionic components in PM _{2.5} aerosols during Asian dust, Haze, Fog-Mist and Non-event periods.	62
Figure 27. Comparison of elemental concentrations between Asian dust, Haze, Fog-Mist and Non-event periods in TSP aerosols.	65
Figure 28. Composition ratios of elemental components in TSP aerosols during Asian dust, Haze, Fog-Mist and Non-event periods.	66
Figure 29. Backward trajectories for Gosan area of Jeju Island during the study.	76

Figure 30. Frequency ratios by four sectional inflow pathways of air mass moving into Gosan area.	76
Figure 31. Sectional concentration comparison of ionic components in TSP aerosols.	80
Figure 32. Sectional concentration comparison of ionic components in PM _{2.5} aerosols.	80
Figure 33. Sectional composition ratios of ionic compositions in TSP aerosols.	81
Figure 34. Sectional composition ratios of ionic compositions in PM _{2.5} aerosols.	82
Figure 35. Sectional concentration comparison of elemental components in TSP aerosols.	85
Figure 36. Sectional composition ratios of elemental compositions in TSP aerosols.	86

ABSTRACT

The collection of TSP (total suspended particulate) and PM_{2.5} (particulate matter, below 2.5 μm diameter) aerosols has been made at Gosan site of Jeju Island during 2008–2011, and their ionic and elemental species were analyzed, in order to examine the seasonal variation and characteristics of aerosol compositions. In the ion balance comparison, the correlation coefficients(r) between the sum of cationic equivalent concentrations and the sum of anionic equivalent concentrations were 0.996 and 0.992, respectively, for TSP and PM_{2.5} particles, indicating a good correlation. The mean concentrations of water-soluble components of TSP aerosols were in the order of $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{HCO}_3^- > \text{H}^+$, and those of elemental components were in order of $\text{S} > \text{Na} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{Ba} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{V} > \text{Sr} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Mo}$. The concentrations of ionic species in PM_{2.5} aerosols have shown the order of $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{HCO}_3^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+$. From the study of size-segregated aerosols components, the concentration ratios of NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} and NO_3^- in PM_{2.5}/TSP particle were 1.10, 0.83, 0.77, respectively, showing that these components were mostly in the fine particles. From the seasonal comparison, the anthropogenic components (NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , S, Zn, Pb) and the soil components (nss-Ca^{2+} , Al, Fe, Ca, Ti, Ba, Sr) showed high concentrations in spring season as the westerly wind prevails. The neutralization of NH_3 was 59.8% and 76.5%, and that of CaCO_3 was 10.5% and 5.5% in TSP and PM_{2.5}, respectively. From the factor analysis for the examination of the source origins, the TSP aerosol components were originated by soil > marine > anthropogenic, and the PM_{2.5} aerosol components were by anthropogenic >

marine > soil. The backward trajectory analyses showed that the concentrations of NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , S and nss-Ca^{2+} increased when the air masses had moved from China continent to Gosan area.

I. 서론

대기 중의 입자상물질은 발생 기원에 따라 입자의 크기, 밀도, 흡습성 등 물리적 특성이 다르고, 중금속이나 수용성 성분의 함량 등 화학적 조성이 다른 특징을 나타낸다(Takamura *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2006). 또 입자크기에 따라서 물리, 화학적 특성이 차이를 보이고 인체 건강에 대한 영향도 다르게 나타난다(김성천 등, 2000). 이처럼 대기 입자상물질은 직접적으로 인체 건강 및 산업 활동에 영향을 줄 뿐만 아니라 시정, 지구기후변화에도 크게 영향을 미치는 것으로 나타나고 있어서 집중적인 연구와 관리가 필요하다.

TSP 에어로졸은 대체적으로 50 μm 이하의 입자들이 주류를 이루고 있다. TSP 에어로졸 중에서 비교적 입경이 큰 조대입자는 대부분 비산된 토양입자, 해염 등과 같이 기계적 분쇄과정을 거쳐 생성되며 대부분 자연적 발생원에 의해 생성된다. 이러한 조대입자는 대기 중에서의 체류시간이 짧고 호흡 시 비강에서 걸러지기 때문에 인체에 대한 피해는 상대적으로 적은 편이다. 그러나 2.5 μm 이하의 미세입자는 화석연료의 연소 자동차 배기가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 의해 생성된 물질과 기체상 물질이 입자상으로 전환된 2차 오염물질로 구성되어있다. 이러한 미세 입자들은 주로 SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , 유기탄소(OC), 원소탄소(EC) 등으로 이 중에서도 SO_4^{2-} 와 유기탄소의 농도가 높은 것으로 보고되고 있다(Khan *et al.*, 2010; 이순봉 등, 2010; Lighty *et al.*, 2000). 이러한 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸은 대기 중에서 제거가 어렵고 호흡 시 폐 깊숙이 유입되기 때문에 인체 위해도가 크다. 또한 $\text{PM}_{2.5}$ 는 지구에 도달하는 태양 빛을 흡수하거나 산란시켜 지구 복사 평형에 중요한 역할을 하고, 구름 형성에 필요한 응축 핵으로 작용하여 지구 기후변화에도 영향을 미친다. 그리고 대기에서 발생하는 여러 화학반응에 주요한 인자이며 시정을 악화시키는 원인이 되기도 한다(이종태, 2003). 더욱이 이러한 미세입자는 대기 중에 장기간 체류하기 때문에 발생원으로부터 수백~수천 km까지 장거리 이동하여 국지적인 오염이 주변지역으로 넓게 광역화되는 경향을 보인다(Seinfeld and Pandis, 1998; 신훈중 등, 1996).

동북아시아 지역은 급격한 산업화로 인해 대기 오염물질의 배출량이 증가하고 있으며, 특히 중국에서 배출되는 오염물질이 대부분을 차지하고 있다. 한반도와 일본은 중국에서도 공업화가 가장 빠른 북동부 해안 공업지대와 가까운 거리에 있고, 중국의 풍하 지역에 위치하고 있어서 장거리 이동 대기오염물질로 인한 산성 물질 강하량이 크게 증가하고 있는 것으로 보고되고 있다(Takami et al., 2007; 김용표 등, 1996; Arndt et al., 1988). 그리고 주 연료인 석탄의 연소과정에서 배출된 비소, 카드뮴, 베릴륨, 수은, 납 등 인체에 유해한 중금속이 에어로졸과 함께 장거리 이동될 수도 있다(국립환경과학원, 2004). 한·중·일 3국의 경우, 대기질 관리를 위해 자체적으로 발생하는 대기오염물질의 규제, 관리는 물론 장거리 이동과 침적에 대한 정량적인 자료 확보가 필요하다(Kim et al., 2003). 이를 위해 한·중·일 3국은 1997년부터 장거리 이동 대기오염물질 공동연구사업(LTP, Long-range Transboundary Air Pollutants in Northeast Asia)을 수행 중에 있다. 그리고 이를 위한 지상 측정소로 대만의 Kenting, 홍콩의 Kato-Crooked Island, 중국의 Waliguang Mountain, 일본의 Okinawa 등과 함께 우리나라에서는 제주도 고산지역이 적합한 측정소로 선정되었다(Topping et al., 2004; Lee et al., 2001; 문길주, 1999; Chen et al., 1997).

제주도는 한반도와 약 100 km, 중국 상하이와 500 km, 일본 규수와는 250 km 정도 떨어져 있으며, 인도밀도가 낮고 오염원이 비교적 낮은 지역이다. 그리고 고산 측정소는 인근에 오염 배출원이 거의 없는 제주도 서쪽 끝 청정지역에 위치하고 있어서 배경농도 측정소의 조건을 잘 갖추고 있다. 이러한 이유로 고산측정소는 동아시아지역 배경대기 측정은 물론 아시아대륙에서 장거리 이동한 월경성(trans-boundary) 오염물질 영향을 평가하기 위한 측정소 널리 알려져 있다.

고산측정소에서는 대기오염물질 장거리 이동 연구를 위해 1991년 PEM-West A, 1994년 PEM-West B, 1991년에 IGAC (International Global Atmospheric Chemistry) 주관으로 APARE (East Asia/ North Pacific Regional Experiment) 등이 수행되었다. 그리고 2000년대에는 대기 에어로졸의 복사 강제력과 기후변화에 미치는 영향을 평가하기 위한 목적으로 ACE (Aerosol Characterization Experiment) 프로그램이 수행되었다(문광주 등, 2006; Huebert et al., 2003; Carmichael et al., 1997; Hoell et al., 1996).

본 연구에서는 제주도 고산측정소에서 2008~2011년에 TSP와 PM_{2.5} 에어로졸을 채취하여 주요 이온 및 원소성분들을 분석하였다. 그리고 그 결과로부터 대기 에어로졸의 화학조성, 중화 특성 등을 계절별로 비교하였다. 또한 기류의 이동경로별 에어로졸 조성을 비교하고, 오염물질의 유입경로와 배출원 특성을 조사하였다.

II. 연구방법

1. 대기 에어로졸 시료 채취

1.1 시료 채취 지점

본 연구에서 TSP, PM_{2.5} 에어로졸 시료는 고산측정소(제주특별자치도 제주시 한경면 고산리 소재 수월봉, 33°28'N, 127°17'E)에서 채취하였다. 고산측정소는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치하고 있으며, 주변에 이동오염원, 점오염원, 면오염원이 적어서 국지 오염원의 영향을 비교적 적게 받는 국내 배경지역이다. 측정소는 제주고층레이더기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어진 해안가 언덕 위에 위치하고 있으며 해수면 고도 72 m 정도이다. 측정소 현장에는 트레일러를 설치하여 기기 작동에 필요한 전원을 공급하였고, 에어컨, 제습기, AVR 등의 부대설비를 갖추고 있다. TSP 및 PM_{2.5} Air sampler는 각각 현장의 트레일러 내부와 옥상에 설치하여 에어로졸 시료를 채취하였다.

1.2 측정기기

1.2.1 High Volume Tape Sampler

TSP 에어로졸 시료는 High Volume Tape Sampler (KIMOTO Electric Co., 195A, 일본)를 사용하여 채취하였다. 이 샘플러는 롤(roll) 테이프형 테프론필터(Sumitomo Electric Co., PTFE 100 mm × 10 m, 일본)를 사용하여 연속적으로 시료를 채취할 수 있는 자동시스템이다. 샘플러는 트레일러 내부에 탑재하였고, 공기흡입관(길이 7 m, 내경 38 mm인 flexible hose)은 컨테이너의 측면을 관통시켜 지상 6 m 높이의 에어로졸이 포집될 수 있도록 설치하였다. 이 때 흡입 공기의 유속은 초기속도가 대략 170 L/min이 되도록 조절하였다.

1.2.2 PM_{2.5} Air Sampler

PM_{2.5} 미세입자 시료는 PM_{2.5} Sequential Air Sampler (APM Engineering, 모델 PMS-103, 한국)를 사용하여 채취하였다. 샘플러는 현장의 트레일러 옥상에

설치하여 가동하였고, PM_{2.5} 미세입자 채취 시 공기 유속은 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다.

1.2.3 Ion Chromatograph

대기 에어로졸의 주요 이온성분 분석에는 Ion Chromatograph (Metrohm, 모델 Modula IC, 스위스)를 사용하였다. 양이온(NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) 분석에는 Metrohm Metrosep Cation-4-150 분리관, 음이온(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻) 분석에는 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관을 사용하였으며, 검출기는 전기전도도 검출기(819 IC detector)를 사용하였다.

1.2.4 Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer

에어로졸의 원소성분(Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd 등) 분석에는 ICP-OES (Perkin Elmer, 모델 OPTIMA 7300DV, 미국)를 사용하였다. ICP-OES는 simultaneous mode 가능형, radial/axial plasma 선택형이며, 40.0 MHz RF frequency를 조사할 수 있도록 구성되어 있다.

1.2.5 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer

에어로졸 미량 원소성분(Sr, Cr, Pb, Co, Mo, Cd 등) 분석에는 ICP-OES 외에 ICP-MS (Perkin Elmer, 모델 ELAN DRC-e, 미국)를 병행하여 사용하였다.

1.2.6 Microwave Digestion System

TSP 에어로졸의 원소성분 분석을 위한 시료 전처리에는 혼합산과 마이크로파 분해 장치(MILESTONE, 모델 START D, 이탈리아)를 사용하였다.

1.2.7 pH Meter

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

2. 대기 에어로졸 시료 채취 및 분석

2.1 TSP 에어로졸 시료 채취

TSP 에어로졸 시료는 제주도 고산측정소에서 High Volume Tape Sampler와 롤테이프형 테프론필터를 사용하여 2008년 1월부터 2011년 12월까지 3일 간격, 24시간 단위로 총 507개를 채취하였다(Table 1 참조). 시료 채취 시 공기 유속은 대략 170 L/min이 되도록 조절하였으며, 총 공기의 유량은 기록계의 기록지에 표시된 유속 및 시간을 대조하여 계산하였다. 시료 채취용 롤테이프형 테프론필터는 한 개의 롤 필터가 완전히 감길 때마다 샘플러로부터 필터를 분리하였다. 그리고 에어로졸 시료가 채취된 부분을 원형으로 잘라낸 뒤 이를 다시 이등분하여 이 중 한 개는 수용성 성분, 나머지 한 개는 원소성분 분석에 이용하였다.

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

Year	Sampling period	Sampling time	Number of samples
2008	Jan - Dec	24 hrs	141
2009	Jan - Dec	24 hrs	136
2010	Jan - Dec	24 hrs	112
2011	Jan - Dec	24 hrs	118
Total			507

2.2 PM_{2.5} 에어로졸 시료 채취

PM_{2.5} 에어로졸 시료는 제주도 고산 측정소에서 PM_{2.5} Sequential Air Sampler와 테프론필터 (Pall Co., ZeflourTM, 47 mm, 2.0 μ m, 미국)를 사용하여 2008년 1월부터 2011년 12월까지 3일 간격, 24시간 단위로 총 468개를 채취하였다(Table 2 참조). 시료 채취 시 공기 유속은 자동 MFC 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 시료를 채취한 필터는 현장에서 플라스틱 페트리디쉬(SPL life Science, PS, 52.7 × 12.6 mm)에 넣어 테프론 테이프로 밀봉한 후 실험실로 옮겨 건조 시킨 후에 무게를 측정하였다.

Table 2. Sampling table for the PM_{2.5} aerosols collected at Gosan site.

Year	Sampling period	Sampling time	Number of samples
2008	Jan - Dec	24 hrs	58
2009	Jan - Dec	24 hrs	227
2010	Jan - Dec	24 hrs	90
2011	Jan - Dec	24 hrs	93
Total			468

2.3 질량농도 측정

PM_{2.5} 에어로졸의 질량농도는 필터를 데시케이터에서 항량이 될 때까지 (48~96 시간) 건조시킨 후 시료 채취 전과 후의 무게 차이를 측정하여 구하였다. 그리고 질량 농도는 측정된 질량을 총 유량으로 나누어 단위 부피당 질량 값 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)으로 환산하였다.

2.4 수용성 이온성분 분석

2.4.1 시료의 전처리

에어로졸 필터는 페트리디쉬에 넣어 테프론 테이프로 밀봉한 후 -20°C 냉동고에 보관하였고, 냉동 보관한 상태에서 대략 3개월 간격으로 동시에 분석하였다. TSP 에어로졸 필터는 필터를 반으로 이등분 하여 반쪽은 초순수에 침적시켜 이온성분 분석에 이용하였고, 나머지 반쪽은 산 처리 후 원소성분 분석에 이용하였다. 또 PM_{2.5} 에어로졸은 필터 전체를 수용성 이온성분 분석에 이용하였다.

TSP 에어로졸 필터는 잘게 자른 후 에탄올 0.2 mL로 침적시키고, 여기에 초순수 50 mL를 가하였다. 또한 PM_{2.5} 필터는 잘게 자른 후 에탄올 0.2 mL, 초순수 30 mL를 가하여 수용성 이온성분을 용출시켰다. 초순수를 가한 시료 용액은 초음파 세척기에서 30분, Shaker에서 1시간 진탕하여 수용성 성분들을 용출시켰다. 용출액은 주사기필터 (Whatman, PVDF syringe filter, $0.45 \mu\text{m}$ pore size)로 불용성 성분을 거른 후 여액을 수용성 성분 분석에 이용하였다.

2.4.2 수소이온 농도 측정

앞의 전처리 과정을 거친 수용성 성분 용출용액은 pH 미터를 이용하여 수소이온 농도(pH)를 측정하였다. 수소이온 농도는 시료용액 일부를 분취하여 항온조에서 대략 25°C 항온이 되도록 조절한 후 pH meter로 측정하였다. 이 때 pH meter는 ORION사의 pH 4.10과 6.97 완충용액을 사용하여 보정하였다.

2.4.3 수용성 이온성분 분석

TSP와 PM_{2.5} 에어로졸의 수용성 이온성분은 Ion Chromatography법으로 분석하였다. 양이온 NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺은 Metrohm Modula IC (818 IC pump, 819 IC detector)를 사용하여 Metrosep Cation-4-150 column, 1.0 mL/min flow rate, 50 µL injection volume, 4.0 mM Nitric acid eluent 조건으로 분석하였다. 양이온의 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준물질과 초순수를 사용하여 조제하였다. 표준검정곡선은 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 µg/mL 표준용액을 사용하여 작성하였다. 음이온 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻은 Metrohm Modula IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 column, 0.7 mL/min flow rate, 50 µL injection volume, 1.0 mM NaHCO₃/3.2 mM Na₂CO₃ eluent, 100 mM sulfuric acid suppressor solution 조건으로 분석하였다. 또한 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 음이온의 표준검정곡선은 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 µg/mL 표준용액을 사용하여 작성하였고, 표준용액은 1차 표준물질((NH₄)₂SO₄ = 99.999%, KNO₃ = 99.99%, NaCl = 99.99%)과 초순수를 사용하여 조제하였다. 이온성분 분석에서 IC의 기기검출한계(IDL, 98% 신뢰수준)와 변동계수(CV)는 Table 3과 같다. 여기서 기기검출한계(Instrumental Detection Limit)는 IC 분석용 표준용액(최소농도)을 사용하여 7회 반복 분석 후 측정하였고, 측정한 각 값들의 표준편차 및 변동계수(Coefficient of Variation)를 계산하여 측정 정밀도를 확인하였다.

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

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

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

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

Species	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
IDL(μg/L)	3.9~11.9	2.2~9.1	5.3~14.1	4.6~15.1
CV(%)	1.8~6.1	2.4~3.1	4.2~5.1	4.3~6.5
Species	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
IDL(μg/L)	2.4~14.8	8.1~25.3	9.0~11.3	2.2~8.0
CV(%)	3.6~4.4	2.2~7.2	2.7~3.2	0.9~2.0

2.5 원소성분 분석

2.5.1 시료의 전처리

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

2.5.2 원소성분 분석

원소성분은 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer)와 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer)를 사용하여 Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Zn, Pb, Mn, Ti, Ba, Cu, Sr, V, Ni, Cr, Mo, Cd, Co, S 등을 분석하였다. 분석 시 표준용액은 AccuStandard사의 ICP용 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 용액을 초순수와 혼합산 용액으로 10배 묽혀 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 저장용액을 만든 후, 이 저장용액을 적절한 농도로 희석하여 조제하였다. 이 때 희석용매는 매트릭스(matrix) 효과를 최소화시키기 위하여 시료의 전처리 과정과 동일한 비율로 HNO_3 과 HCl 을 혼합한 용액(3% HNO_3 /8% HCl)을 사용하였다. 검정곡선 작성 시 사용한 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.01~5.0 mg/L, 저농도 성분들은 0.001~0.5 mg/L 범위로 조제하였다. ICP-MS의 표준용액은 Perkin elmer사 Multi-Element Solution 3 (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn) 과 Multi-Element Solution 5 (B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr) 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 용액을 혼합하여 적절한 농도로 희석하여 조제하였다. 검정곡선 작성 시 사용한 표준용액은 1~500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 범위로 조제하였다. 이 때 20종의 원소성분을 분석하기 위한 ICP-OES와 ICP-MS의 조건 및 검출한계는 Table 4, Table 5와 같다.

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

Instrument: Perkin Elmer, Model OPTIMA 7300DV					
RF power: 1150 W					
RF Frequency: 40.68 MHz					
Ar Flow : Carrier = 0.5 L/min, Coolant = 16.0 L/min					
Auxiliary = 1.5 L/min					
Pump Rate: 100 rpm					
Operation Mode: Simultaneous or Sequential Mode					
Nebulizer: Ultrasonic Nebulizer (CETAC Tech., U-5000AT)					
Element	Wavelength (nm)	Detection Limit ($\mu\text{g/L}$)	Element	Wavelength (nm)	Detection Limit ($\mu\text{g/L}$)
Al	396.152	~1.8	Fe	259.940	~2.4
Ca	396.847	~3.3	Na	589.592	~12.9
K	766.490	~36.9	Mg	279.553	~2.7
Ti	334.904	~1.8	Mn	259.373	~0.9
Ba	493.409	~1.8	Sr	216.596	~1.2
Zn	206.200	~2.4	V	268.796	~2.3
Cr	357.869	~1.2	Pb	220.353	~2.4
Cu	324.754	~0.9	Ni	231.604	~1.6
Co	228.616	~1.8	Mo	202.032	~1.2
Cd	226.502	~1.8	S	180.034	~47.7

Table 5. Instrumental detection limit(IDL) and conditions for ICP-MS analysis.

Instrument: Perkin Elmer, Model ELAN DRC-e					
RF power: 1500 W					
RF Frequency: 40 MHz					
Ar Flow : Carrier = 0.9~1.05 L/min, Coolant = 15.0 L/min, Auxiliary = 1.2 L/min					
Sampling depth = 7 mm from work coil					
Sampling cone = Nickel, 1.1 mm orifice diameter					
Skimmer cone = Nickel, 0.9 mm orifice diameter					
Nebulizer = Cross-flow type					
Sampling uptake rate = 1.0 mL/min					
Element	Atomic Mass (amu)	Detection Limit ($\mu\text{g/L}$)	Element	Atomic Mass (amu)	Detection Limit ($\mu\text{g/L}$)
Sr	88	~0.06	Cr	52	~0.03
Pb	208	~0.03	Co	59	~0.18
Mo	98	~0.09	Cd	111	~0.12

III. 결과 및 고찰

1. 고산지역 에어로졸 조성

1.1. 분석 데이터의 이온 수치 비교

TSP, PM_{2.5} 에어로졸의 수용성 성분 분석 데이터는 이온수지(Ion balance)를 비교함으로써 간접적으로 신뢰도를 평가할 수 있다. 수용성 양이온의 당량농도 합(T_{Cation})과 음이온의 당량농도 합(T_{Anion})간의 상관계수가 1에 가까울수록 이온 분석의 신뢰도가 높다고 할 수 있다. 본 연구에서는 TSP와 PM_{2.5} 에어로졸의 주요 수용성 성분은 분석하였기 때문에 T_{Cation}과 T_{Anion}의 상관성이 큰 값을 나타낼 것으로 보인다. T_{Cation}과 T_{Anion}은 다음의 식으로 구하였고, 식에서 C_i는 이온 i의 농도($\mu\text{eq}/\text{m}^3$), Z_i는 이온 i의 당량수, W_i는 이온 i의 질량이며, m은 양이온의 수, n은 양이온과 음이온의 수이다(김행범, 2011; 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 TSP와 PM_{2.5} 에어로졸에서 분석한 이온성분의 농도를 당량농도로 바꾸어 이로부터 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합의 상관관계를 그래프를 Figure 1~2에 나타내었다. TSP와 PM_{2.5} 시료 중 강우일(3 mm 이상)과 황사 일을 제외한 시료에 대해 이온 수지를 비교하였다. TSP와 PM_{2.5} 각각 417, 387개 시료의 대한 상관계수(r)가 0.978, 0.986으로 양호한 상관성을 나타내었다. 또한 이온성분 분석에서 배제된 H⁺과 HCO₃⁻의 농도를 보정하기 위하여 TSP와 PM_{2.5} 수용성 용출액의 pH를 측정하였다. 이 때 H⁺ 농도는 측정 pH 값으로부터 환산하였고, HCO₃⁻ 농도는 아래 식에 의해 계산하였다. 식에서 K_H는 CO₂의 물에 대한 용해 평형상수($3.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot \text{atm}$), K₁은 H₂CO₃의 1차 산해리 상수($4.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$)이며, pCO₂는 대기 중 CO₂의 부분압력($3.5 \times 10^{-4} \text{ atm}$)이다

(Anna *et al.*, 1996).

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

이렇게 구한 H^+ 과 HCO_3^- 농도를 포함하여 양이온과 음이온 당량농도 합 간의 이온수지를 Figure 3~4에 비교하였다. 그림의 결과와 같이 TSP와 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸에서의 상관계수(r)는 각각 0.996, 0.992로 H^+ 과 HCO_3^- 농도를 포함하지 않았을 때보다 더 높은 상관성을 나타내었다. 그리고 이러한 방법으로 IC 분석에서 미비된 H^+ 과 HCO_3^- 농도를 보정할 경우, 수용성 이온성분 농도 데이터가 더 큰 유효성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

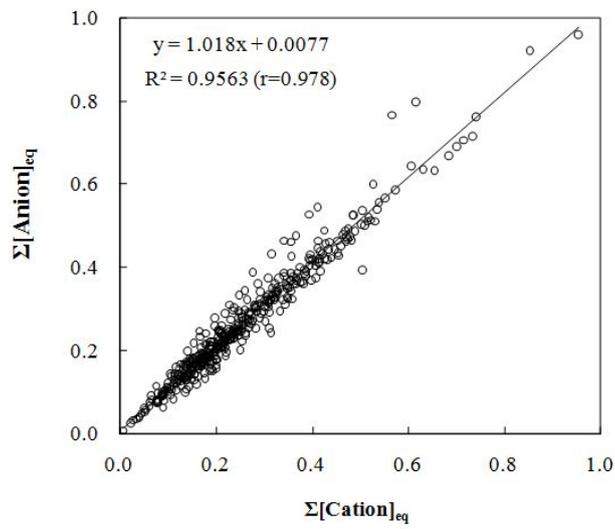


Figure 1. Cross correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ vs. $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of TSP aerosol components at Gosan Site.

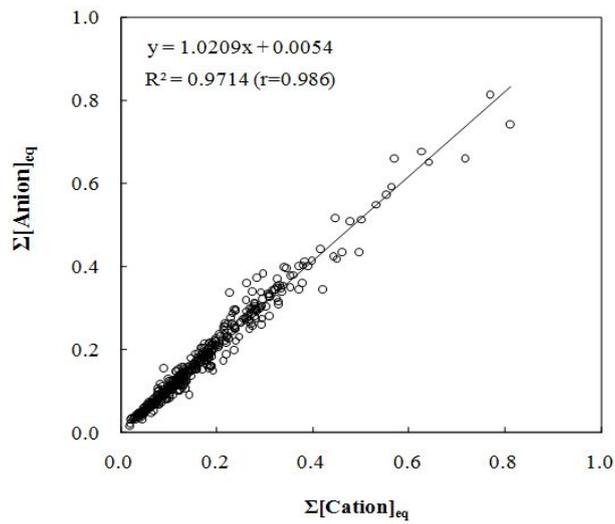


Figure 2. Cross correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ vs. $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of $\text{PM}_{2.5}$ aerosol components at Gosan Site.

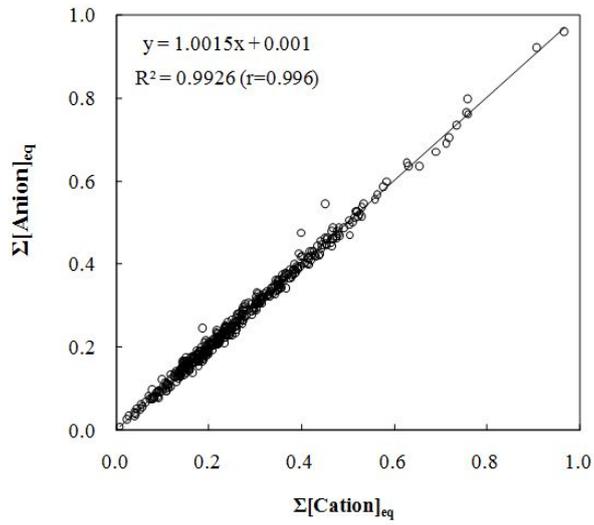


Figure 3. Cross correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}} + \Sigma[\text{H}^+]_{\text{eq}}$ vs. $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}} + \Sigma[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}$ for the analytical data of TSP aerosol components at Gosan Site

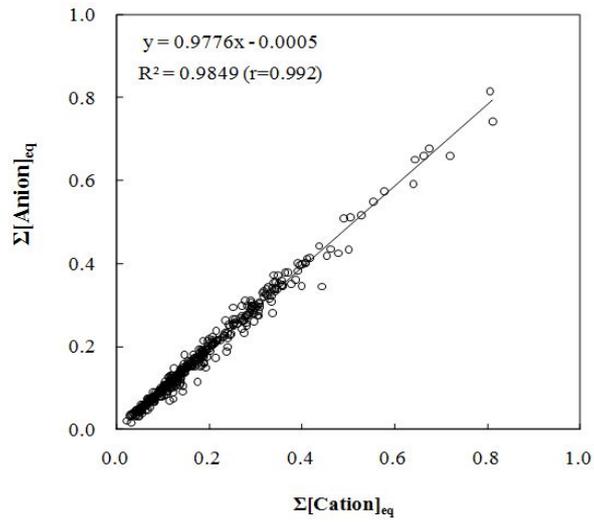


Figure 4. Cross correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}} + \Sigma[\text{H}^+]_{\text{eq}}$ vs. $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}} + \Sigma[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}$ for the analytical data of $\text{PM}_{2.5}$ aerosol components at Gosan Site

1.2. TSP 에어로졸 조성

1.2.1 수용성 성분의 농도 및 조성

TSP 에어로졸 시료는 2008년 1월부터 2011년 12월까지 총 507개를 채취하였고, 이들 시료의 수용성 이온성분과 원소성분을 분석하였다. 그리고 이 중 강우 일(3 mm 이상)과 황사 일을 제외한 417개 시료의 분석 결과를 기초로 고산지역 TSP의 화학조성을 조사하였고, 그 결과를 Table 6, Figure 5~6에 수록하였다.

성분들 중 SO_4^{2-} 과 Ca^{2+} 은 비해염(nss; non-sea salt) 농도로 환산하였고, nss- SO_4^{2-} 은 ' $[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.251$ ', nss- Ca^{2+} 은 ' $[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Na}^+] \times 0.04$ ' 식에 의해 계산하였다(Ho *et al.*, 2003; Nishikawa *et al.*, 1991; Möller, 1990).

TSP 에어로졸의 이온성분 농도는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{HCO}_3^- > \text{H}^+$ 순으로 이온성분들 중에는 nss- SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 등의 인위적 기원 성분들이 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. SO_4^{2-} 중 nss- SO_4^{2-} 의 비율은 95.1%로 고산측정소가 해안가에 위치하고 있지만, 해염성분의 기여율은 그리 크지 않은 것으로 확인되었다. 이온성분들 중 nss- SO_4^{2-} 과 NO_3^- 은 각각 8.31, 2.49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 나타내었다. 이들 성분들은 주로 아황산가스(SO_2)와 질소산화물(NO_x)이 산화되어 생성된 황산과 질산이 입자상으로 전환된 2차 오염물질에서 기원된 것으로 판단된다(최은경 등, 2005). 다음으로 NH_4^+ 은 2.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었고, 주로 암모니아가 대기 중에서 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3) 등과 중화반응에 의해 생성된 것으로 보인다. K^+ 의 농도는 0.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비교적 낮았으며, K^+ 의 경우 지역에 따라 큰 차이를 보이지만 일반적으로 10% 정도가 토양, 나머지는 주로 생체소각(biomass burning) 등에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다(오미석 등, 2009; McMurry *et al.*, 2004).

토양지표물질인 nss- Ca^{2+} 은 0.40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었다. 그리고 해양 기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 농도는 각각 1.72, 1.60, 0.26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 나타내었다. 이들 성분들의 농도가 비교적 높은 이유는 고산측정소가 해안가에 근접해 있기 때문인 것으로 보인다.

또한, TSP 이온성분의 조성은 인위적 기원의 2차 오염물질(nss- SO_4^{2-} , NO_3^- ,

NH_4^+)이 전체의 74.1%를 차지하였고, 다음으로 해양 기원 성분(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+}) 20.1%, 토양 기원 성분(nss-Ca^{2+}) 2.2%를 차지하였다.

Table 6. Yearly mean concentrations of water-soluble ionic components in TSP aerosols.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	2007	2008	2009	2010	Mean
H^+	0.01 ₁	0.00 ₉	0.03 ₄	0.00 ₇	0.01 ₃
NH_4^+	2.45	2.88	1.87	1.83	2.30
Na^+	1.54	1.40	1.96	2.07	1.72
K^+	0.42	0.58	0.34	0.30	0.42
nss-Ca^{2+}	0.30	0.41	0.57	0.34	0.40
Mg^{2+}	0.21	0.25	0.32	0.26	0.26
Cl^-	1.53	1.25	2.14	1.58	1.60
NO_3^-	1.89	2.21	3.15	2.90	2.49
nss-SO_4^{2-}	8.41	9.52	8.21	6.90	8.31
HCO_3^-	0.14	0.49	0.09	0.05	0.20

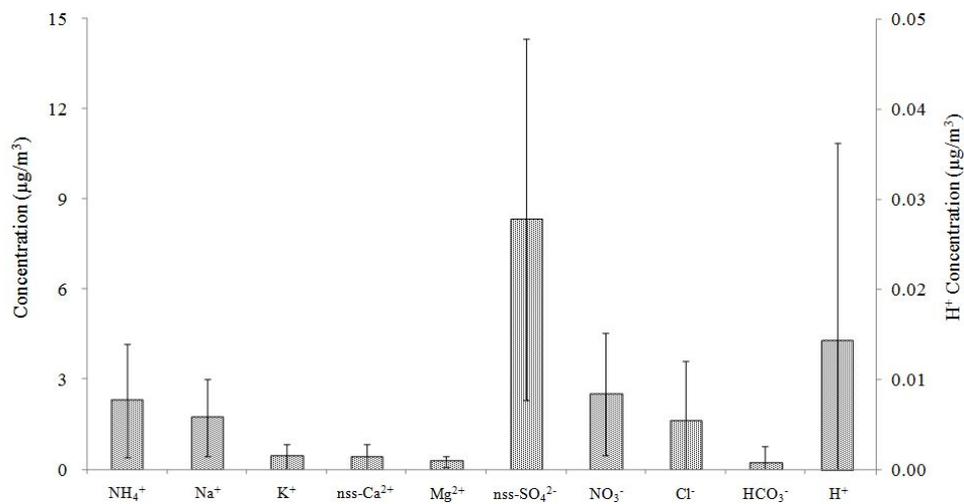


Figure 5. Concentration comparison of ionic components in TSP aerosols.

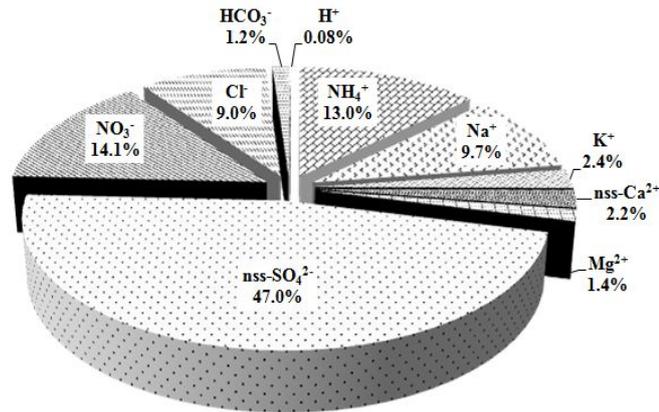


Figure 6. Composition ratio of ionic components in TSP aerosols.

1.2.2 원소성분의 농도 및 조성

고산에서 채취한 TSP 에어로졸 시료(총 507개) 중 강우일(3 mm 이상)과 황사 일을 제외한 총 417개의 시료에 대한 원소분석 결과를 Table 7에 수록하였다. 그리고 원소성분의 농도와 조성비를 Figure 7~8에 비교하였다. 원소성분의 농도는 S > Na > Al > Fe > Ca > K > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn > Cu > Ba > V > Sr > Ni > Cr > Cd > Co > Mo 순으로 높은 농도를 나타내었다. 특히 S 성분은 3237.4 ng/m³로 다른 성분들보다 훨씬 더 높은 농도를 나타내었으며, 이 성분은 주로 화석연료의 사용과 관련이 큰 것으로 알려져 있다. 다음으로 Na 성분 또한 1118.9 ng/m³로 다른 성분들보다 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. Na의 발생은 주로 해염의 유입에 기인하고, 부분적으로는 토양으로부터 유래되는 것으로 알려져 있다. Al, Fe, Ca의 농도는 각각 399.1, 378.5, 359.5 ng/m³로 이들 역시 다른 성분들에 비해 더 높은 농도를 나타내었다. 이들 성분들은 주로 토양의 비산에 의해 에어로졸 입자로 유입되는 지각기원 성분이며, 부분적으로 식물 개화 시 화분의 비산, 암석의 풍화 등에 의해서도 에어로졸에 유입되는 것으로 조사되고 있다(주재희 등, 2011). 그 밖의 비교적 고농도의 성분은 K와 Mg으로 각각 307.3, 276.5 ng/m³의 농도를 나타내었다. 이들 두 성분은 공통적으로 토양으로부터 유입되기도 하지만, K는 생체 소각(biomass burning), Mg는 해염

으로부터 유입되어 에어로졸에 포함되는 것으로 조사되고 있다.

반면, 인위적 기원을 나타내는 Zn과 Pb는 각각 46.8, 22.1 ng/m³의 농도를 나타내었다. Zn은 주로 자동차 연료, 타이어 마모 등에 의해 발생되고, 소각 시에 배출되는 입자의 지표원소라고도 알려져 있다. 그리고 Pb는 연료의 연소, 제련공정을 비롯한 여러 산업과정에서 발생되며, 유연휘발유의 연소과정에서 다량 발생한다. 그러나 우리나라의 경우 1988년부터 무연휘발유를 사용하도록 정책적으로 규제하면서 유연휘발유 사용에 따른 Pb 발생은 점차 개선되고 있다(전혜리 등, 2012). 또한 V과 Ni의 농도는 각각 4.3, 2.9 ng/m³로, 이들 성분들은 주로 화석연료의 연소과정에서 발생되기도 하지만 토양입자의 유입에 의해서도 유래될 수 있다(Fang et al., 2005; Oraviisjarvi et al., 2003; 이찬형, 2003; Simpson and Xu., 1994).

Cu, Cr, Cd 등의 중금속 성분은 각각 5.5, 2.2, 0.8 ng/m³의 농도를 나타내어 앞의 성분들 보다는 훨씬 낮은 농도를 보였다. 중금속 성분들은 대부분 오래 전부터 알려진 독성물질로 약 80개의 원소가 중금속으로 분류되며, 그 중 약 30 가지 중금속이 사람에게 독성을 발현하는 것으로 알려져 있다. 그럼에도 불구하고 우리나라의 경우는 대기 중의 금속원소 중 납(Pb) 한 가지에 대해서만 연간 평균치로 0.5 µg/m³로 규제하고 있다(나덕재 등, 2000). 중금속 성분 중 특히 Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, As, Cr, Ni 등은 인체에 허용치 이상으로 흡수되면 특정 부위에 축적되는 경향이 있다(김영성, 2003). 이러한 중금속은 대기 중에 부유하고 있는 에어로졸 입자들에 흡착되어 성분, 조성이나 입자에 크기에 따라 인간의 건강이나 생물의 생육에 크게 영향을 미치고 있다(Huang et al., 1994).

이러한 TSP 에어로졸의 원소성분을 발생원별로 비교해 보면, 주로 인위적 기원에 의해 발생하는 것으로 알려진 S, Pb, Zn의 조성비가 53.3%를 차지하였다. 그리고 해양 기원의 Na, Mg 조성비는 22.5%, 토양기원의 Al, Fe, Ca 조성은 18.3%를 나타내었다. 따라서 고산지역 TSP 원소성분은 인위적 기원 성분의 함량이 가장 높고, 다음은 해양, 그다음으로 토양 성분의 함량이 높게 나타나는 경향을 보였다.

Table 7. Yearly mean concentrations of elemental components in TSP aerosols.

Species	Concentration (ng/m ³)				Mean
	2008	2009	2010	2011	
S	2385.3	3099.4	4370.4	3351.7	3237.4
Na	990.2	973.1	1622.4	982.4	1118.9
Al	324.9	402.4	578.0	318.9	399.1
Fe	278.0	365.5	585.6	322.1	378.5
Ca	250.1	358.7	539.7	323.4	359.5
K	328.5	313.6	328.4	256.9	307.3
Mg	200.6	275.0	400.3	253.5	276.5
Zn	42.7	44.7	50.5	50.5	46.8
Pb	23.1	21.7	17.7	25.6	22.1
Ti	13.5	16.8	30.3	12.0	17.7
Mn	13.6	15.8	20.4	12.2	15.3
Cu	2.8	3.7	7.8	8.6	5.5
Ba	3.9	4.6	6.1	5.8	5.0
V	2.4	5.0	6.0	4.2	4.3
Sr	3.2	3.0	4.1	2.3	3.1
Ni	2.8	2.1	2.9	4.1	2.9
Cr	1.9	1.8	1.7	3.6	2.2
Cd	0.8	1.0	1.0	0.3	0.8
Co	0.6	0.7	1.0	0.1	0.6
Mo	0.5	0.7	0.6	0.2	0.5

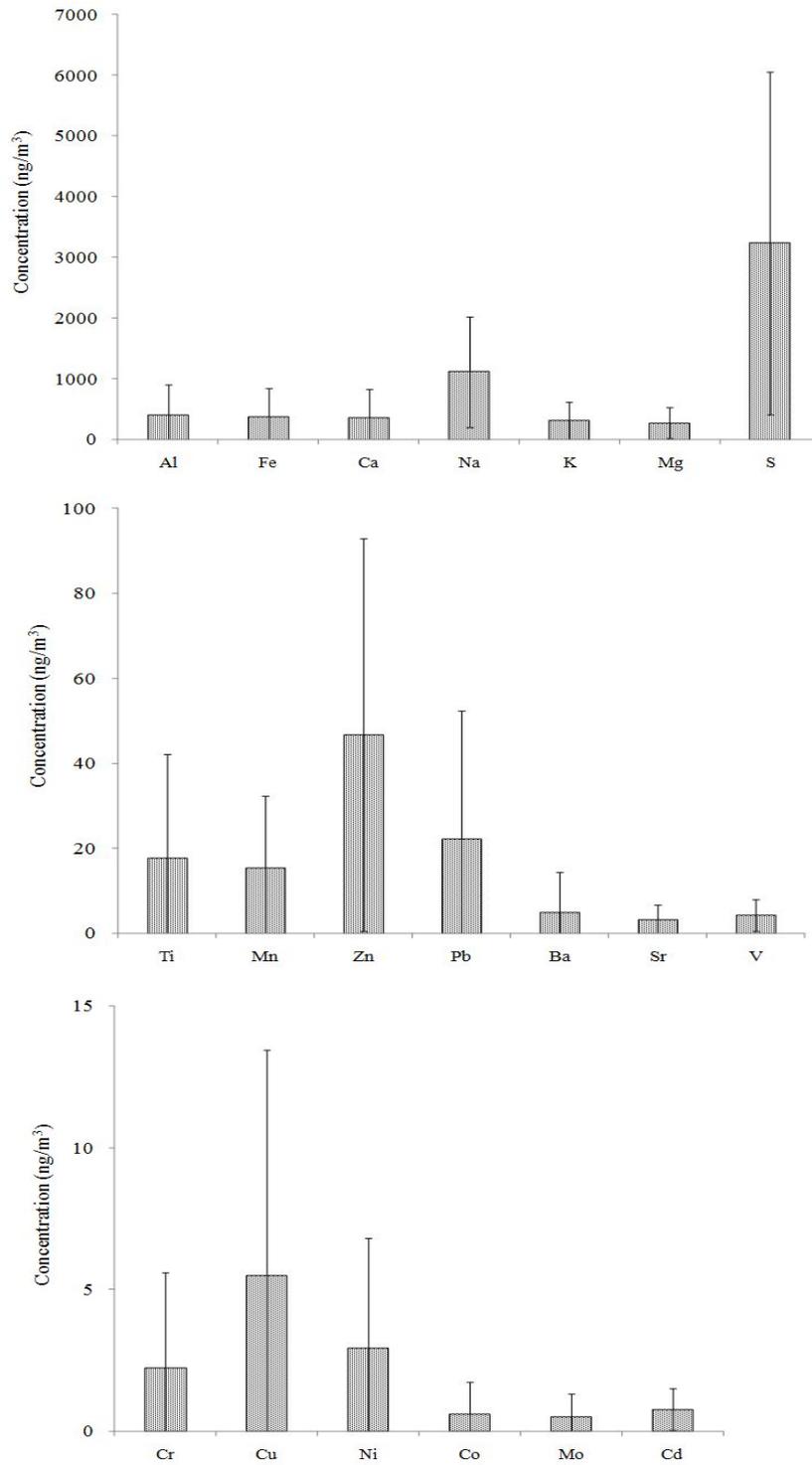


Figure 7. Concentration comparison of elemental components in TSP aerosols.

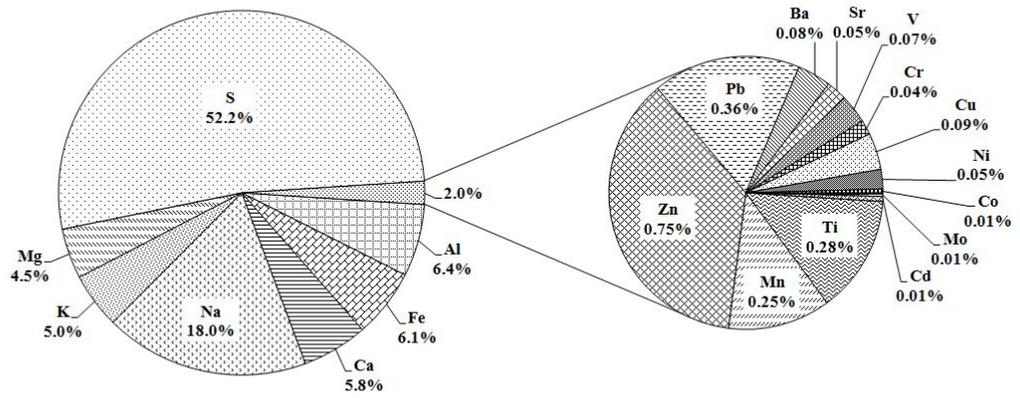


Figure 8. Composition ratio of elemental components in TSP aerosols.

1.3 PM_{2.5} 에어로졸 조성

입자 크기가 2.5 μm 이하의 미세먼지(PM_{2.5})는 주로 화석연료의 연소, 자동차 배기가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 의해 배출된 오염물질과 가스상 오염물질이 입자상으로 전환된 2차입자로 구성되어 있다. 따라서 황산(SO₄²⁻), 질산(NO₃⁻), 암모늄(NH₄⁺), 유기탄소(OC), 원소탄소(EC) 등의 인위적 기원 성분들의 농도가 상대적으로 높고, PM_{2.5} 미세먼지는 조대입자에 비해 상대적으로 위해성도 큰 것으로 알려져 있다(강창희 등, 2003; Lee and Kang., 2001).

PM₁₀은 호흡기계 질환에, PM_{2.5}는 심장박동수가 증가하는 등 심혈관계, 암, 조기사망에 영향을 주며, PM₁₀에 비해 PM_{2.5}의 독성이 더 강한 것으로 알려져 있다. 미국 151개 대도시의 성인 55만 명을 대상으로 조사한 결과에 의하면, 미세먼지 오염수준 순위가 최상위인 도시는 최하위인 도시보다 사망률이 17%나 높은 것으로 분석되었다. 또한 미국의 캘리포니아 주에서는 미세먼지로 인하여 인구 100만 명당 약 1,000명 정도가 매년 암에 걸려 추가 사망하는 것으로 추정되고 있다(김운수, 1997). 특히, 미세먼지의 경우 입자크기가 0.1~1 μm 일 때, 폐에 가장 잘 침투되어 폐질환을 야기 시킨다. 이는 동일 질량의 분진을 가정할 때 입자크기가 감소할수록 표면적이 크고, 오염물질을 쉽게 흡착하여 전달매체의 역할을 하기 때문이다(Schwartz J et al., 1999). 이처럼 미세먼지는 인체에 대한 위해도가 조대입자에 비해 매우 높은 것으로 확인되고 있다. 또한 PM_{2.5} 에어로졸은 대기 중 체류시간이 약 7일 정도로 PM₁₀에 비해 2~3배 길기 때문에 장거리 이동이 가능하고, 주변국들에게도 영향을 미치는 것으로 조사되고 있다(황길영, 2008; NARSTO, 2003).

본 연구에서는 이처럼 인체 위해성과 장거리 이동성이 큰 PM_{2.5} 에어로졸에 대해 국내 배경지역의 농도를 모니터링 하였다. 이를 위해 고산측정소에서 2008년 1월부터 2011년 12월까지 총 468개의 PM_{2.5} 에어로졸 시료를 채취하였다. 이 중 강우일과 황사 일을 제외한 387개 시료의 수용성 이온성분의 농도를 Table 8에 수록하였고, 그 농도와 조성을 Figure 9~10에 비교하였다.

PM_{2.5} 이온성분의 농도는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{HCO}_3^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+$ 순으로 높은 농도를 보였다. 이 중 nss-SO_4^{2-} ,

NH_4^+ , NO_3^- 의 농도는 각각 6.89, 2.52, 1.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 대체적으로 다른 성분들에 비해 더 높은 농도를 나타내었다. 그리고 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸에서 전체 SO_4^{2-} 중 nss-SO_4^{2-} 이 차지하는 비율이 98.6%로, 해염에서 유래된 SO_4^{2-} 의 양은 미미한 것으로 확인 되었다. 또한 nss-Ca^{2+} 의 농도는 0.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났고, 해염기원 성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 의 농도는 각각 0.39, 0.33, 0.07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 이처럼 $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자에서 이들 토양 및 해염 성분들의 농도는 앞의 인위 성분들에 비해 훨씬 더 낮은 경향을 보였다.

또 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸 수용성 성분의 조성을 발생기원별로 비교해 보면, 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 성분이 전체 88.6%를 차지하였다. 반면에 해염기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 이 6.2%, nss-Ca^{2+} 이 0.9%를 차지하여 앞의 TSP 에어로졸에 비해 인위적 기원 성분의 조성비가 가장 크고, 이에 비해 해양 및 토양 기원 성분들의 조성은 훨씬 더 낮은 것으로 확인되었다.

Table 8. Yearly mean concentrations of water-soluble ionic components in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	2007	2008	2009	2010	Mean
H^+	0.01 ₅	0.01 ₃	0.01 ₄	0.01 ₆	0.01 ₄
NH_4^+	3.00	2.44	2.38	2.53	2.52
Na^+	0.51	0.36	0.49	0.28	0.39
K^+	0.43	0.25	0.20	0.29	0.27
nss-Ca^{2+}	0.40	0.06	0.09	0.11	0.12
Mg^{2+}	0.14	0.05	0.07	0.08	0.07
Cl^-	0.33	0.39	0.29	0.22	0.33
NO_3^-	2.54	1.53	1.73	2.62	1.92
nss-SO_4^{2-}	8.21	6.77	6.69	6.51	6.89
HCO_3^-	0.29	0.28	0.31	0.07	0.24

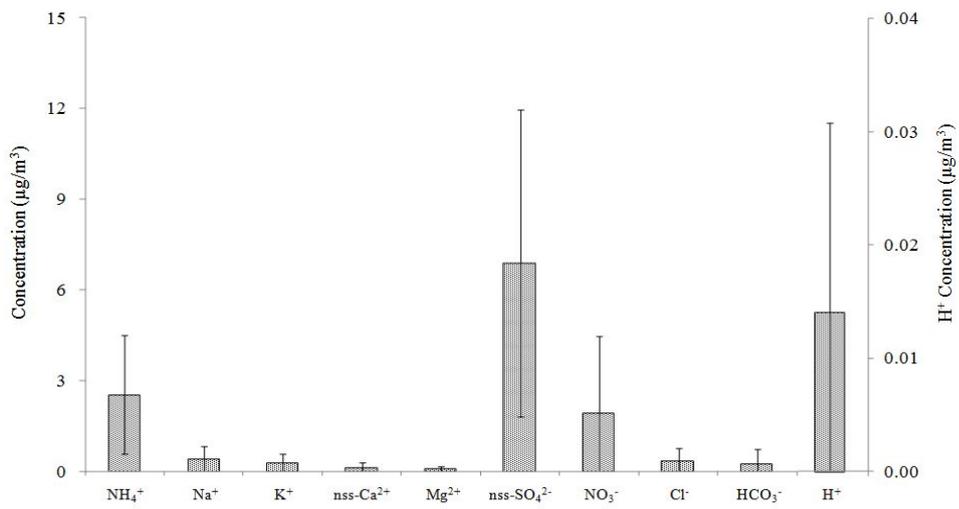


Figure 9. Concentration comparison of ionic components in PM_{2.5} aerosols.

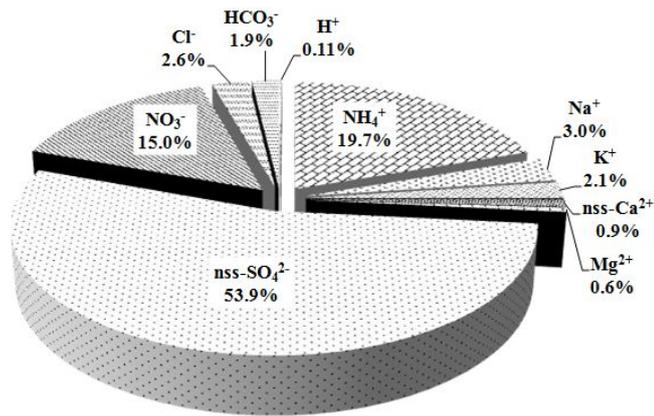


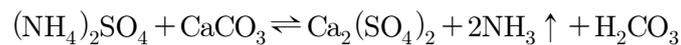
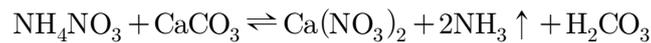
Figure 10. Composition ratio of ionic components in PM_{2.5} aerosols.

1.4 TSP와 PM_{2.5} 농도 비교

TSP와 PM_{2.5} 에어로졸에서 수용성 이온성분 농도를 상호 비교하여 개략적인 입경분포를 조사하였다. 이를 위해 각 성분의 PM_{2.5}/TSP 농도비를 Table 9에 수록하였고, 그 농도비를 Figure 11에 나타내었다. 이와 같이 입경분포를 비교한 결과에서 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻의 PM_{2.5}/TSP 농도비는 각각 0.83, 1.10, 0.77로 이들 성분들은 대체적으로 조대입자보다는 미세입자에 분포하는 경향을 보였다. 특히, NH₄⁺의 경우, PM_{2.5}/TSP 농도비가 1.10으로 PM_{2.5}에서 더 크게 나타내는 것은 산성 에어로졸에서 NH₄Cl, NH₄NO₃의 염 물질로부터 NH₄⁺이 암모니아로 휘발되기 때문인 것으로 판단된다(Cecilia et al., 2011).



또 이외에도 NH₄Cl, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄ 형태의 염이 CaCO₃ 등의 염기물질에 의해 다음과 같은 NH₃ 휘발 반응을 일으키기 때문인 것으로 추정된다. 이 때 CaCO₃은 알칼리성 토양입자에서 유래되며, 주로 조대입자에 분포된다. 따라서 PM_{2.5} 미세입자보다는 TSP 조대입자에서 반응이 일어나고, 상대적으로 미세입자에서 NH₄⁺ 분포가 큰 경향을 보이는 것으로 판단된다(고희정 등, 2010).



다음으로는 nss-SO₄²⁻의 PM_{2.5}/TSP 농도비가 0.83으로 다른 성분들에 비해 PM_{2.5} 에어로졸에서 높은 분포비를 보였다. 반면에 NO₃⁻은 농도비가 0.77로 nss-SO₄²⁻보다 낮은 경향을 보였다. 이러한 이유는 이차오염물질인 nss-SO₄²⁻과

NO_3^- 의 전구물질인 SO_2 와 NO_x 의 배출원이 서로 다르기 때문이며, 이들의 상대적 기여도를 비교할 필요가 있다. 일반적으로 도시지역 미세 에어로졸의 경우, nss-SO_4^{2-} 에 비해 NO_3^- 의 기여율이 상대적으로 높은 경향을 보인다. 이는 NO_3^- 발생이 에너지 사용량과 관련성이 크기 때문이다. 선행연구를 보면 도시지역인 서울, 인천, 대전, 베이징, 상하이에서 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸의 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 의 비가 각각 1.04, 1.39, 1.52, 1.45, 1.67의 값을 보이고 있다(김현재 등, 2010; Wang et al., 2006, 2005a). 이처럼 도시지역에서 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 의 비가 낮은 것은 자동차 운행에 따른 NO_x 의 배출량이 많기 때문이다. 국내 배경지역인 백령도와 덕적도의 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 의 비는 각각 3.26, 2.54의 값으로 도시 지역보다는 다소 높은 값을 보였다(이동원 등, 2010; 이승복 등, 2002).

본 연구에서 고산지역의 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 비는 TSP와 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸에서 각각 3.34, 3.59로 선행 연구 결과들에 비해 더 큰 값을 나타내었다. 이처럼 고산지역에서 nss-SO_4^{2-} 의 농도가 상대적으로 더 큰 농도비를 나타내는 것은 자동차 등에 의한 인위적 오염 배출 영향이 다른 도시지역에 비해 낮기 때문인 것으로 추정된다.

또한, 주로 생체소각 등이 원인인 K^+ 의 경우, $\text{PM}_{2.5}/\text{TSP}$ 농도비가 0.65로 이 성분 역시 $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자에 분포하는 경향을 보였다. 이는 K^+ 의 배출이 앞의 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 과 유사하게 인위적인 영향을 많이 받고 있음을 의미한다.

반면에 토양 지표물질인 nss-Ca^{2+} 은 $\text{PM}_{2.5}/\text{TSP}$ 농도비가 0.31로 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 보다는 훨씬 더 낮은 비율을 나타내었다. 그리고 해염기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 성분들 역시 $\text{PM}_{2.5}/\text{TSP}$ 농도비가 각각 0.23, 0.21, 0.29로 낮은 비율을 보이는 것으로 조사되었다. 이러한 결과로 보아 토양과 해염기원 성분들은 $\text{PM}_{2.5}$ 보다 TSP 에어로졸에서 더 높은 농도를 보이고 대부분 조대입자에 많이 분포하고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 9. Concentrations of ionic components and their ratios in TSP and PM_{2.5} aerosols.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		PM _{2.5} /TSP	PM _{2.5} / (TSP-PM _{2.5})
	PM _{2.5}	TSP		
NH ₄ ⁺	2.52	2.30	1.10	-11.10
Na ⁺	0.39	1.72	0.23	0.29
K ⁺	0.27	0.42	0.65	1.90
nss-Ca ²⁺	0.12	0.40	0.31	0.44
Mg ²⁺	0.07	0.26	0.29	0.41
Cl ⁻	0.33	1.60	0.21	0.26
NO ₃ ⁻	1.92	2.49	0.77	3.37
nss-SO ₄ ²⁻	6.89	8.31	0.83	4.86

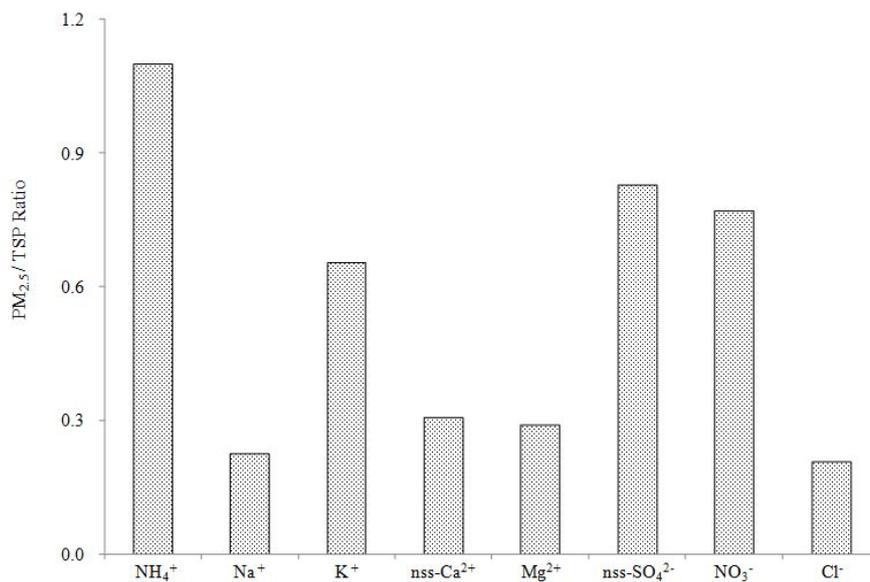


Figure 11. PM_{2.5}/TSP concentration ratios of ionic components.

2. 계절별 농도 비교

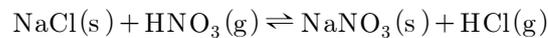
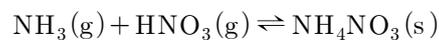
2.1 수용성 성분의 계절 비교

일반적으로 에어로졸의 황산염 및 질산염 입자 등 2차 입자 농도는 계절적인 변동의 폭이 크며, 봄철의 황사 현상이나 여름철의 광화학반응, 겨울철의 고농도 현상 등 지역적인 기상 등 대기 중의 전환과정에 의한 영향을 많이 받게 된다(최금찬 등, 1994). 이처럼 대기 에어로졸은 기상 환경에 따라 물리, 화학 특성이 다르기 때문에 계절에 따라 농도와 화학조성 변화를 비교하는 것은 의미가 있다.

본 연구에서는 2008~2011년에 TSP와 PM_{2.5} 에어로졸을 동시에 채취하여 이온성분을 분석하였고, 그 결과를 계절별로 분류하여 Table 10~11에 수록하였다. 그리고 Figure 12~15에 이온성분의 농도를 계절별로 비교하였다. 표와 그림의 결과와 같이 이온성분들 중에는 nss-SO₄²⁻이 모든 계절에 가장 높은 농도를 나타내었다. 그리고 계절별로는 TSP에서는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 7.85, 6.55, 6.25, 6.25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 가장 높고, 다음으로는 여름에 다소 높은 경향을 보이는 것으로 조사되었다. PM_{2.5} 에어로졸에서는 각각 6.19, 6.45, 5.57, 5.40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 TSP와는 다소 다르지만 역시 봄과 여름철에 상대적으로 더 높은 농도를 나타내었다. SO₄²⁻의 발생은 일반적으로 화석 연료의 사용량과 가장 관련이 크다. 그리고 도시 지역에서는 연료 사용량이 많은 겨울철에 농도가 상승하는 경향을 보인다. 그러나 본 연구가 수행된 고산 지역의 대기 에어로졸에서는 TSP, PM_{2.5} 에어로졸 모두 겨울철보다는 봄과 여름철에 높은 농도를 나타내어 도시 지역과는 크게 다른 경향을 보이고 있다. 이처럼 고산지역에서 SO₄²⁻의 농도가 봄철에 상승하는 것은 편서풍이 우세한 봄철에 중국의 영향을 많이 받기 때문인 것으로 추정된다. 또한 여름철에 황사의 농도가 상승하는 것은 해안가 청정지역에 위치한 고산측정소의 특징인 것으로 판단된다. 자연적인 배출과 인위적인 배출에 의해 발생하는 황화합물은 대기 중에서 가스상과 입자상으로 존재하며 잠재적으로 전 지구의 기후 조절에도 중요한 부분을 차지하고 있다. 대기 황화합물 중 인위적인 오염원으로부터 연간 대략 64~80 TgS가 발생되고, 자연적으로는 연간 15~40 TgS 정도가 발생된다고 알려져 있다(Bates et al., 1992; Andreae et al., 1990; Nguyen et al., 1983). 자연적으로 발생하는 황화합물 중 DMS

(Dimethylsulfide)는 해수 중에 상당량 함유되어 있으며, 이는 자연적인 오염원으로부터 발생하는 전체 황의 90~95% 이상을 차지하고 있다. DMS는 광화학 반응으로 SO_4^{2-} 를 생성하며 특히 자외선 양이 많은 여름철에 농도가 크게 증가한다. 본 연구 결과 nss- SO_4^{2-} 의 농도가 여름철에 높게 나타나는 것은 이러한 산화 반응과 관련이 큰 것으로 추정된다. 그리고 기온 상승에 따른 빠른 2차 입자로의 전환과도 관련이 있어 보인다. SO_4^{2-} 의 생성메커니즘을 살펴보면, 연소과정에서 배출된 가스상 SO_2 는 시간이 경과함에 따라 SO_4^{2-} 로 산화되며, 이 때 SO_2 에서 SO_4^{2-} 로의 반응과정이 태양광의 세기($\text{SO}_2 + \text{h}\nu \rightarrow \text{SO}_2^*$, $\text{SO}_2^* + \text{O}_3^* \rightarrow \text{SO}_3$)나 대기 중의 수분($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$) 함량에 크게 영향을 받는다. 봄과 여름철에 SO_4^{2-} 의 농도가 높은 것은 이처럼 기온상승에 따라 SO_4^{2-} 의 생성반응이 활발하게 일어나기 때문인 것으로 추정된다(김영덕 등, 2002).

NO_3^- 의 농도는 TSP 에어로졸의 경우, 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 3.37, 1.20, 2.50, 2.27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 그리고 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸에서는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 2.22, 0.99, 1.47, 1.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 TSP과 마찬가지로 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었다. NO_3^- 도 nss- SO_4^{2-} 과 비슷하게 전구물질인 가스상 질소산화물이 산화반응을 거쳐 생성된 2차 오염물질이며, 자동차와 에너지 사용량과 가장 관련이 큰 물질이다. 이러한 NO_3^- 은 다음과 같은 반응을 거쳐 에어로졸에서 주로 질산염 상태로 존재하는 것으로 밝혀져 있다(강공언 등, 1999).



NO_3^- 는 일반적으로 에너지 사용량과 관련이 있기 때문에 겨울철에 높은 농도를 보인다. 그러나 본 연구에서는 겨울보다 오히려 봄철에 더 높은 경향을 보이고 있다. 이처럼 봄철에 농도가 상승하는 것은 nss- SO_4^{2-} 와 마찬가지로 봄철에 편서풍의 영향으로 외부에서 유입된 오염물질이 대기 에어로졸에 영향을 미쳤기 때문인 것으로 판단된다. 다음으로 가을과 겨울철의 NO_3^- 농도 증가는 난방 연료 등의 에너지 사용량 증가와 관련이 있는 것으로 보인다(김원형 등, 2008).

NH_4^+ 농도는 TSP 에어로졸에서 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 2.19, 1.90, 1.68, 1.61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 각각 2.38, 2.09, 1.98, 1.88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. NH_4^+ 이 이처럼 봄과 여름철에 높은 농도를 보이는 것은 NH_4^+ 의 전구물질인 NH_3 의 발생과 관련이 큰 것으로 보인다. 일반적으로 NH_3 의 주요 발생원은 토양으로 동물의 배설물, 비료, 연료의 불완전 연소, 유기체의 혐기성 분해 등에 의해 발생한다. 기온이 높은 여름에는 토양 중의 NH_3 생성 박테리아의 활동이 왕성하여 대기 중 NH_3 농도가 높고, 겨울에는 토양의 동결로 NH_3 생성 박테리아의 활동이 저하되어 NH_3 의 농도가 낮게 나타난다(Pio, et al., 1999; 강병욱, 1998). 또한 봄철의 경우 비료의 사용량 증가가 영향을 미칠 수 있고, 여름철에는 동물의 배설물이나 식물의 부패가 높은 기온의 영향으로 활발히 이루어지면서 NH_3 발생량이 증가한 것으로 판단된다.

또한, nss-Ca^{2+} 의 농도는 TSP 에어로졸에서 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 0.55, 0.17, 0.46, 0.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 그리고 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸에서는 계절별로 각각 0.18, 0.06, 0.11, 0.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 높고, 여름철에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 봄과 여름철의 농도는 TSP에서 3.2배, $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 3.0배 차이를 보였다. 이처럼 봄철에 토양 기원 성분인 nss-Ca^{2+} 농도가 높은 것은 봄철에는 북서 계열, 겨울에는 북풍이 주류를 이루고 있어서 대륙에서 이동한 토양 입자들이 고산지역 대기 에어로졸에 유입되어 영향을 미친 것으로 추정된다. 특히 황사가 집중되는 봄철에 토양 지표물질의 농도가 상승하는 것은 봄철에 중국에서 발생한 황사가 다량으로 제주지역 대기 부유분진에 유입되고 있음을 잘 뒷받침해 주고 있다(Husar et al., 2001; 박민하 등, 2001; Kotamarthi and Carmichael, 1993; Iwasaka et al., 1988).

해염 기원 성분인 Na^+ 농도는 TSP에서 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 1.95, 1.50, 1.71, 2.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 각각 0.37, 0.45, 0.36, 0.50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 그리고 Cl^- 은 TSP에서 각각 1.79, 1.58, 1.72, 1.95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 0.31, 0.21, 0.34, 0.35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었다. 두 성분 모두 겨울철에 가장 높고, 여름 또는 가을에 낮은 농도를 나타내었다. 겨울철에는 일반적으로 풍속이 높고 대기의 수직 혼합이 매우 활발해져 대기 중의 해염의 농도가 증가하는 경향을 나타낸다(Carmichael et al., 1997). 특히 본 연구가 수행된 고산 측정소의 경우 해안

가에 위치하고 있어서 이러한 해양 영향을 더욱 크게 받은 것으로 보인다.

또 발생원별 화학조성을 보면 TSP 에어로졸의 인위적 성분(nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^-)의 조성비는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 72.1, 69.8, 67.4, 66.7%로 봄철에 높고, 상대적으로 겨울에 낮은 경향을 나타내었다. 그리고 해염기원 성분(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})의 조성비는 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 21.6, 24.1, 24.1, 28.0%를 보였고, 오히려 겨울철이 가장 높은 상반된 경향을 보였다. 그리고 토양 기원 nss-Ca^{2+} 조성비는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 3.0, 1.2, 3.0, 1.9%를 보여 봄철과 가을철에 가장 높은 것으로 조사되었다. 이에 비해 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸에서는 인위적 성분의 조성비가 봄철에 87.5%로 훨씬 더 높고, 여름철에 88.6%, 가을철에 87.4%, 겨울철에 84.2%로 겨울철에 비교적 낮은 조성을 보였다. 반면에 해염 성분은 계절별로 각각 6.2, 6.9, 7.4, 8.7%로 훨씬 더 낮고, 겨울철에 높은 경향을 나타내었다. 토양 기원 성분인 nss-Ca^{2+} 역시 TSP에 비해 낮은 조성을 보였으며, 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 1.5, 0.6, 1.1, 1.6%로 봄철과 겨울철에 더 높은 조성을 보이는 것으로 확인되었다.

Table 10. Seasonal comparison of mean concentrations of ionic components in TSP aerosols.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, Mean \pm SD)			
	Spring	Summer	Fall	Winter
H ⁺	0.01 ₂ \pm 0.01 ₃	0.00 ₈ \pm 0.01 ₂	0.01 ₁ \pm 0.01 ₅	0.01 ₁ \pm 0.01 ₃
NH ₄ ⁺	2.19 \pm 1.39	1.90 \pm 0.96	1.68 \pm 0.99	1.61 \pm 1.41
Na ⁺	1.95 \pm 1.28	1.50 \pm 1.30	1.71 \pm 1.11	2.01 \pm 1.37
K ⁺	0.43 \pm 0.28	0.24 \pm 0.18	0.35 \pm 0.24	0.36 \pm 0.37
nss-Ca ²⁺	0.55 \pm 0.48	0.17 \pm 0.13	0.46 \pm 0.58	0.29 \pm 0.39
Mg ²⁺	0.28 \pm 0.17	0.25 \pm 0.19	0.29 \pm 0.19	0.27 \pm 0.18
Cl ⁻	1.79 \pm 1.56	1.58 \pm 2.69	1.72 \pm 2.22	1.95 \pm 1.82
NO ₃ ⁻	3.37 \pm 1.93	1.20 \pm 0.63	2.50 \pm 1.59	2.27 \pm 1.66
nss-SO ₄ ²⁻	7.85 \pm 4.07	6.55 \pm 3.54	6.25 \pm 3.71	6.25 \pm 4.95
HCO ₃ ⁻	0.19 \pm 0.69	0.44 \pm 0.68	0.50 \pm 0.85	0.14 \pm 0.35

Table 11. Seasonal comparison of mean concentrations of ionic components in PM_{2.5} aerosols.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, Mean \pm SD)			
	Spring	Summer	Fall	Winter
H ⁺	0.01 ₅ \pm 0.01 ₄	0.01 ₂ \pm 0.01 ₄	0.01 ₀ \pm 0.01 ₁	0.01 ₃ \pm 0.01 ₅
NH ₄ ⁺	2.38 \pm 1.47	2.09 \pm 1.08	1.98 \pm 1.40	1.88 \pm 1.40
Na ⁺	0.37 \pm 0.35	0.45 \pm 0.69	0.36 \pm 0.31	0.50 \pm 0.39
K ⁺	0.31 \pm 0.23	0.14 \pm 0.09	0.23 \pm 0.17	0.28 \pm 0.23
nss-Ca ²⁺	0.18 \pm 0.22	0.06 \pm 0.09	0.11 \pm 0.13	0.18 \pm 0.21
Mg ²⁺	0.08 \pm 0.07	0.08 \pm 0.09	0.06 \pm 0.06	0.11 \pm 0.10
Cl ⁻	0.31 \pm 0.50	0.21 \pm 0.32	0.34 \pm 0.31	0.35 \pm 0.36
NO ₃ ⁻	2.22 \pm 1.97	0.99 \pm 0.93	1.47 \pm 1.92	1.92 \pm 1.57
nss-SO ₄ ²⁻	6.19 \pm 3.65	6.45 \pm 3.68	5.57 \pm 3.79	5.40 \pm 4.14
HCO ₃ ⁻	0.27 \pm 0.54	0.26 \pm 0.30	0.19 \pm 0.24	0.29 \pm 0.66

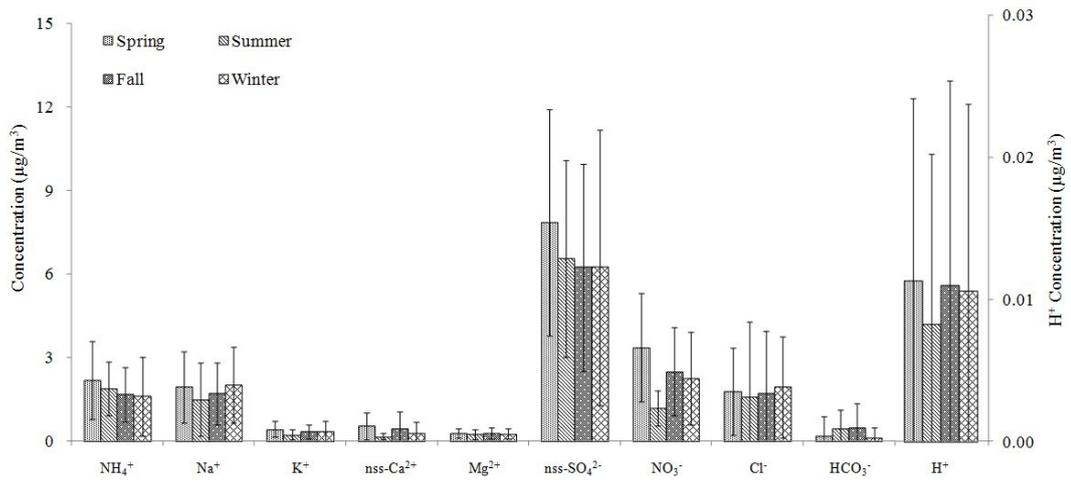


Figure 12. Ionic concentrations of TSP aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.

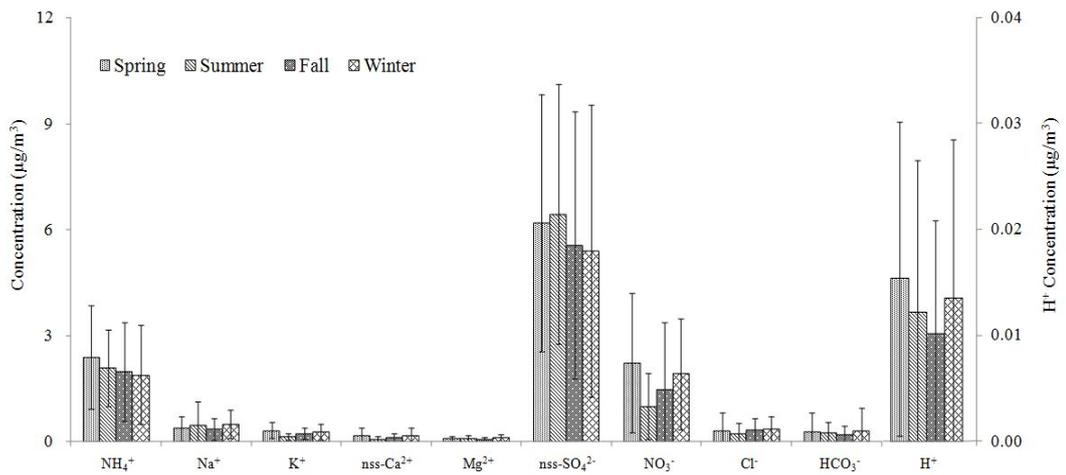


Figure 13. Ionic concentrations of PM_{2.5} aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.

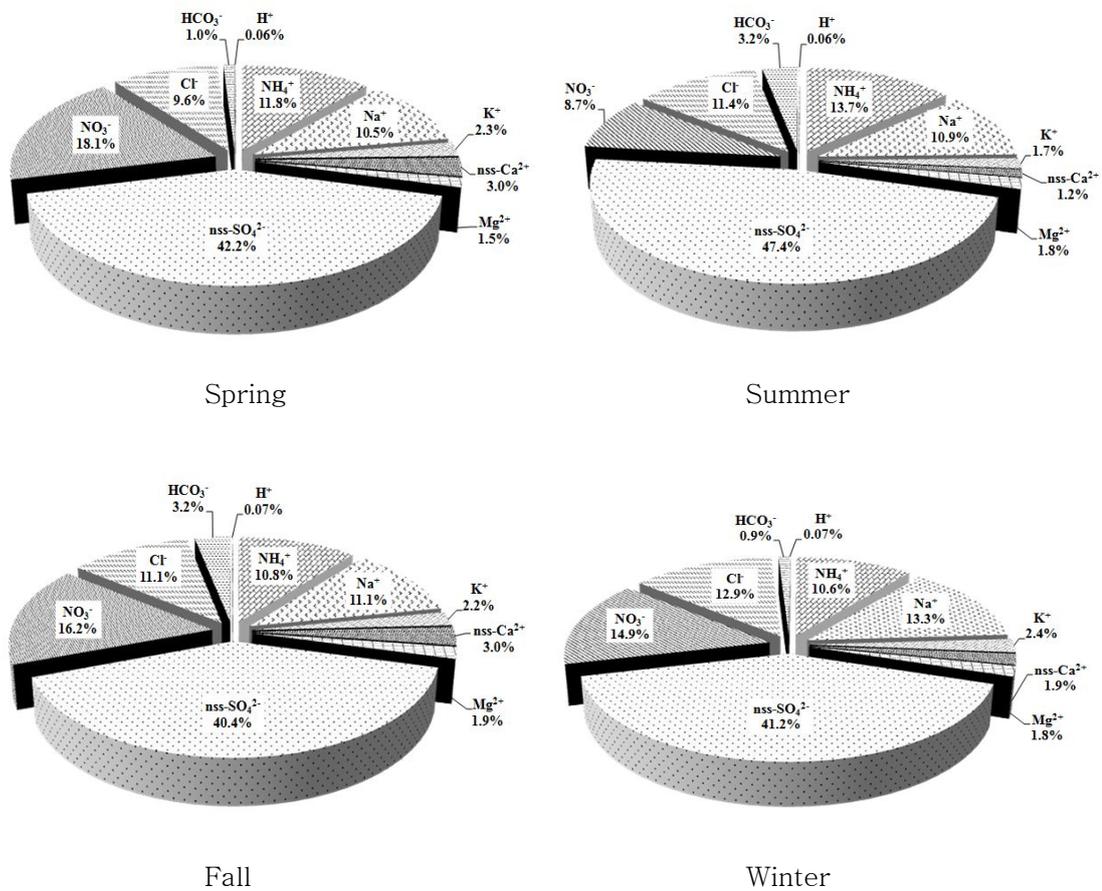


Figure 14. Composition ratios of ionic components in TSP aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.

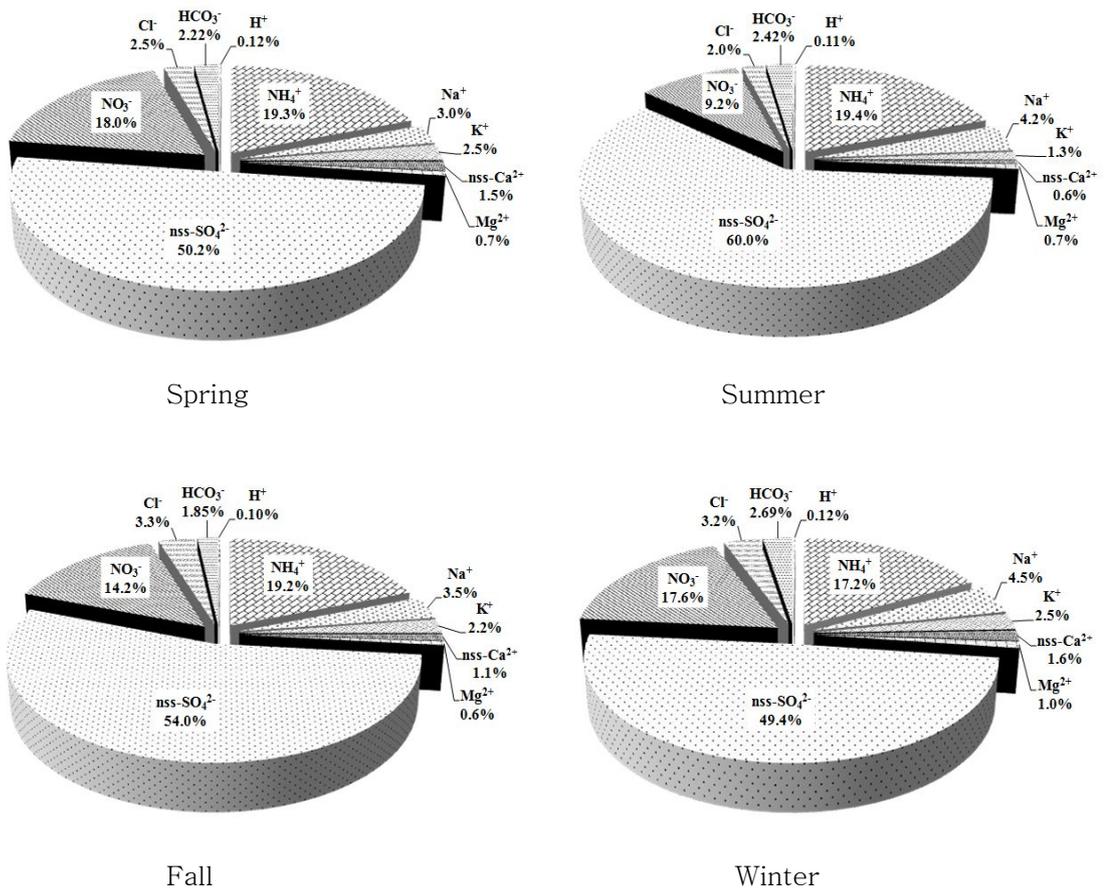


Figure 15. Composition ratios of ionic components in PM_{2.5} aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.

2.2 원소성분의 계절 비교

TSP 에어로졸에서 주요 원소성분의 농도를 계절별로 비교하였고, 그 결과를 Table 12와 Figure 16~17에 나타내었다. 원소성분들은 전체적으로 S가 가장 높은 농도를 보였으며, Na, Al, Fe, Ca, K, Mg 등이 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. S는 봄, 여름, 가을, 겨울의 농도가 각각 3510.4, 1748.0, 2250.8, 2517.1 ng/m^3 로 봄에 가장 높고 여름에 낮았다. 그러나 앞에서 TSP의 수용성 nss-SO_4^{2-} 이 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 7.85, 6.55, 6.25, 6.25 $\mu\text{g/m}^3$ 로 봄철에 가장 높고 다음으로는 여름철이 다른 계절에 비해 다소 높았던 것과는 조금 다른 결과를 보이고 있다. 이는 S가 대기 에어로졸에서 황산염 외에 다른 형태의 화합물로 존재할 수 있음을 의미한다. S는 화석연료의 연소가 주류를 이루지만 이 외에도 토양 또는 해염 등의 다양한 배출기원을 나타낸다. 따라서 이에 대한 정확한 원인은 비수용성 황화합물의 존재 등 다른 방법으로 집중적으로 검토가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

Pb의 계절별 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 22.7, 5.9, 14.2, 23.1 ng/m^3 로 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었다. Pb는 보통 유연휘발유 사용이 가장 중요한 배출원 으로 우리나라에서는 1986년에 중국은 2000년부터 사용이 금지 되었다. 또한 미국에서는 1920년 이래 대기 중 유연휘발유가 납 오염에 차지하는 기여율은 약 90%이었으나 최근 무연휘발유로의 전환 정책에 의해 35% 수준으로 감소하였다. 이처럼 전 세계적으로 무연휘발유로부터 발생한 납의 농도는 점차적으로 감소하는 추세에 있다(Liu, 2002; Alloway, 1995). 그리고 우리나라의 Pb의 대기환경기준은 연간 평균 0.5 $\mu\text{g/m}^3$ 이하로 규정하고 있으며, 고산지역은 이 규제치를 훨씬 밑도는 것으로 조사되었다(김영두 등, 2003). 또 고산지역 TSP 에어로졸의 Zn 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 53.9, 17.0, 33.0, 40.5 ng/m^3 의 농도로 봄철에 높은 나타내었다. Zn의 주요 오염원은 석탄과 기름연료의 사용, 철과 비철관련 금속산업, 자동차 타이어 마모, 윤활유 등이다. 그리고 Zn은 소각시에 배출되는 입자의 지표원소로도 이용되고 있다(이혜문 등, 1996; Hopke, 1985; Kleinman, 1980). 고산지역에서 봄과 겨울철에 Zn 농도가 높은 것은 이러한 화석연료의 사용과 관련이 있어 보이며, 대륙에서 이동하는 미세입자의 영향일 가능성도 배제할 수 없다. K와 V의 봄철 농도는 각각 370.8, 4.9 ng/m^3 이었

다. V는 소각이나 유류 연소과정에서 배출되고, K은 토양의 구성성분이면서 생체소각 등과 같은 인위적 발생에 의해서도 유입되는 것으로 조사되고 있으며, 또 노천소각, 유리제조업, 석탄의 연소, 알루미늄 생산, 해염 등에서도 발생한다(조은경, 2010; Hopke, 1985).

해염과 토양의 동시 기원을 나타내는 Na, Mg의 계절별 농도를 보면, Na은 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 1276.9, 854.4, 1068.4, 1199.1 ng/m³, Mg는 각각 358.8, 149.8, 305.3, 259.5 ng/m³의 농도를 나타내었다. Na는 일반적으로 대부분이 해양에서 발생되며, 연소와 소각 등과 같은 배출원의 영향을 받는다. 고산지역은 해안가에 인접해 있기 때문에 주로 해염의 영향을 받았을 것이라고 추정된다(신은상, 2002).

한편 토양의 지표 성분인 Al은 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 578.7, 224.0, 386.6, 247.2 ng/m³로 봄철에 높은 농도를 나타내었다. 그리고 Fe 역시 계절별로 비교해 본 결과, 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 541.0, 138.2, 401.0, 266.8 ng/m³로 다른 계절에 비해 봄철에 약 1.3~3.9배 정도 높은 농도를 보였다. Fe는 암석의 풍화와 같은 토양에 기인하여 자연적으로 발생하는 것으로 알려져 있다(전병일 등, 2005). Ca은 봄철에 506.1 ng/m³, 여름철에 117.6 ng/m³로 약 4.3배정도 더 큰 농도를 보였다. 이들에 비해 비교적 농도가 낮은 토양기원의 Ti, Ba, Sr 역시 봄철에 각각 22.9, 5.1, 3.6 ng/m³로 높은 농도를 나타내었다. 이처럼 토양 성분들이 봄철에 농도가 증가하는 경향을 보이는 것은 황사의 영향으로 추정된다. 황사 입자를 구성하고 있는 황토입자는 주로 SiO₂, Al₂O₃, FeO, MgO, Na₂O, CaCO₃ 등을 포함하고 있고, 이중 많이 분포되어 있는 원소는 Si > Ca > Al > Fe의 순으로, 황사가 집중된 봄철에 이와 같은 성분의 농도가 증가하는 것은 대기 에어로졸에 토양입자가 다량으로 유입되고 있음을 잘 뒷받침해 주고 있다.

유해 중금속인 Cr의 계절별 농도를 보면, 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 2.0, 1.1, 2.1, 2.4 ng/m³의 농도를 나타내었다. Cr의 주요 오염원은 건축자재, 철관련 금속산업, 비철관련 금속산업 등을 들 수 있다. 또한 자동차 브레이크 라이닝 마모 역시 Cr의 오염원으로 알려지고 있다. Cd은 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 0.9, 0.8, 0.7, 0.6 ng/m³으로 계절별 큰 차이를 보이지 않았다. 대기 중 Cd의 농도에 큰 영향을 미치는 오염원은 비철금속 산업과 철강 산업 등을 들 수 있으며, 또한

석탄 연료의 사용, 기름 연료의 사용, 쓰레기 소각 등도 커다란 영향을 미친다. 그러나 Cr, Cd 두 성분은 토양, 광석을 구성하는 미량 성분이기 때문에 인위적 기원과 자연적 기원을 동시에 나타낸다(Hopke, 1985). Cr, Cd, Pb 그리고 Zn과 같은 위해성 중금속 성분은 장기간 노출될 경우 지각능력 장애, 호흡기 염증, 폐암 등 인체 주요 장기에 치명적인 손상을 유발할 수 있다(허용수 등, 2008; Allen et al., 2001). 이러한 중금속 원소들은 대기 중에 부유하고 있는 미세먼지 입자들에 흡착되어 성분, 조성이나 입자 크기에 따라 인간의 건강이나 생물의 생육에 크게 영향을 미치고 있다.

한편 고산지역 TSP 에어로졸의 원소성분의 조성은 화석연료의 연소, 쓰레기 소각 등 주로 인위적 오염원으로부터 배출되는 것으로 보고된 S, Pb, Zn의 조성비가 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 49.3, 52.2, 44.3, 50.0%로 다른 성분들에 비해 높은 조성을 나타내었다. 특히 계절별로는 여름철에 이들 성분들의 조성비가 더 큰 것으로 조사되었다. 해염·토양 기원의 Na, Mg은 여름철에 29.6%로 높은 조성을 보였고, 봄철 22.4%로 가장 낮은 조성을 나타내었다. 반면에 토양기원의 Al, Fe, Ca의 조성비는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 22.2, 14.2, 23.0, 15.2%로 봄철에 조성비가 가장 높게 나타나는 특징을 보였다.

Table 12. Seasonal comparison of mean concentrations of elemental components in TSP aerosols.

Species	Concentration (ng/m ³ , Mean±SD)			
	Spring	Summer	Fall	Winter
S	3510.4±2212.2	1748.0±1047.6	2250.8±1653.0	2517.1±2250.1
Na	1276.9±834.1	854.4±801.9	1068.4±1159.5	1199.1±849.3
Al	578.7±579.9	224.0±176.5	36.6±562.2	247.2±308.0
Fe	541.0±521.9	138.2±160.5	401.0±547.7	266.8±258.3
Ca	506.1±493.9	117.6±101.6	410.8±631.6	267.0±312.7
K	370.8±259.9	105.8±74.3	264.2±311.1	284.9±286.0
Mg	358.8±272.6	149.8±109.2	305.3±324.2	259.5±230.7
Zn	53.9±37.3	17.0±17.6	33.3±26.7	40.5±36.7
Pb	22.7±17.2	5.9±6.1	14.2±13.4	23.1±31.2
Ti	22.9±21.7	12.9±26.1	20.7±32.9	12.3±18.1
Mn	19.5±15.3	7.3±14.1	14.8±15.9	15.0±20.4
Cu	6.2±4.2	2.0±1.7	4.7±3.3	5.5±4.9
Ba	5.1±5.1	3.2±2.3	4.2±5.0	5.3±9.3
V	4.9±5.0	4.0±1.9	3.2±2.1	2.7±3.0
Sr	3.6±3.0	1.2±0.8	2.9±3.9	2.9±3.6
Ni	3.0±2.1	1.8±2.6	2.3±2.3	2.1±2.1
Cr	2.0±1.3	1.1±1.2	2.1±2.1	2.4±3.0
Cd	0.9±0.7	0.8±0.5	0.7±0.6	0.6±0.5
Co	1.0±2.6	0.3±0.3	0.7±1.4	0.4±0.4
Mo	0.5±0.4	0.5±0.3	0.4±0.3	0.3±0.2

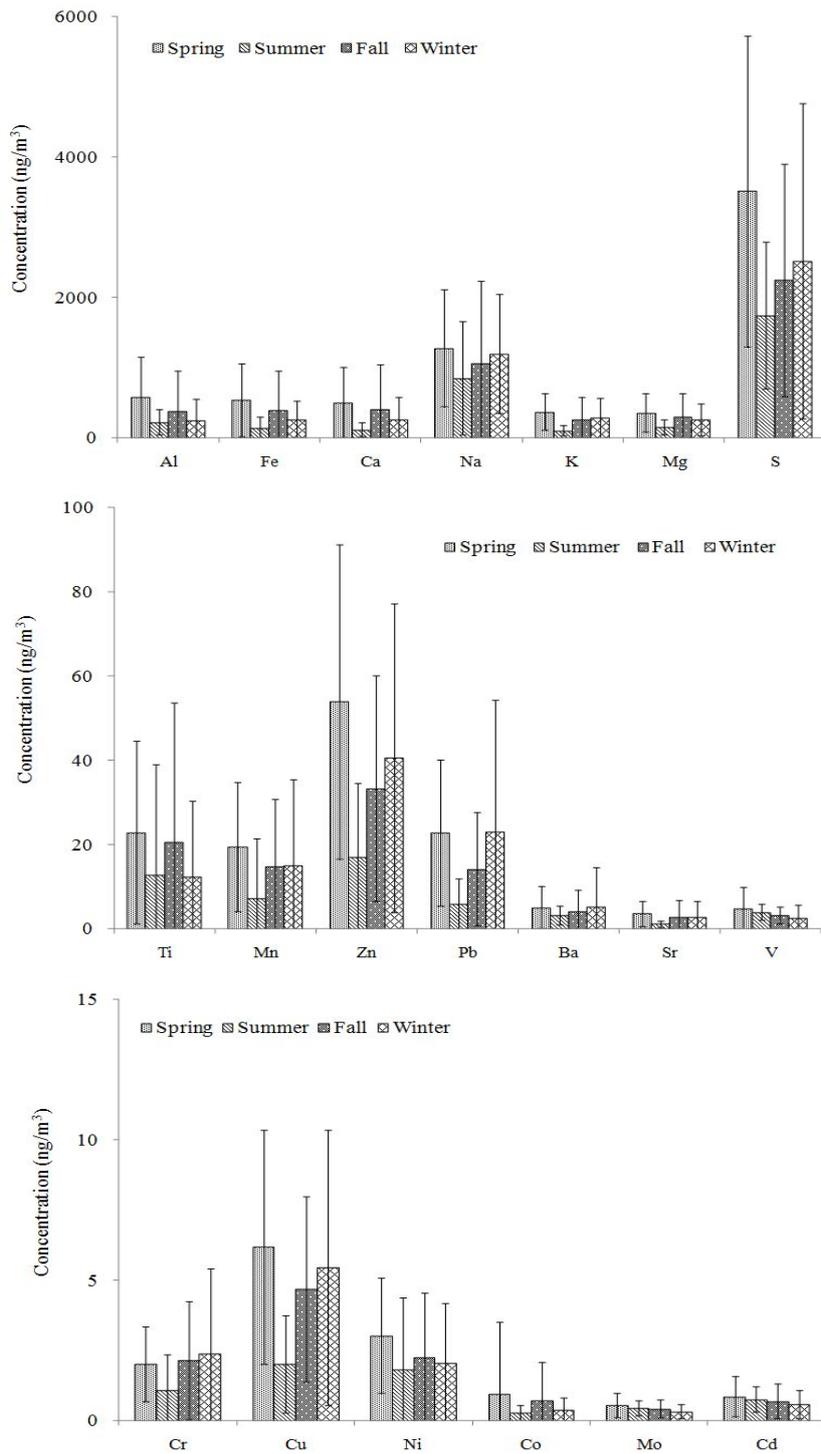
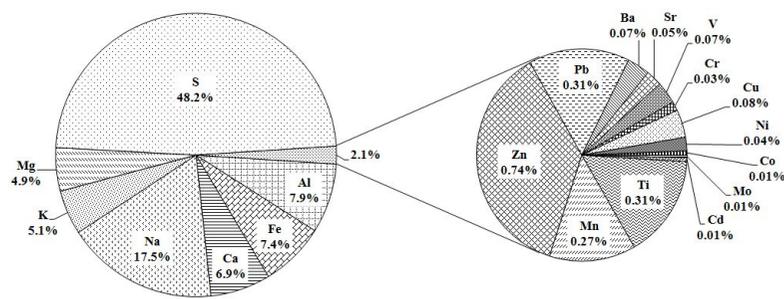
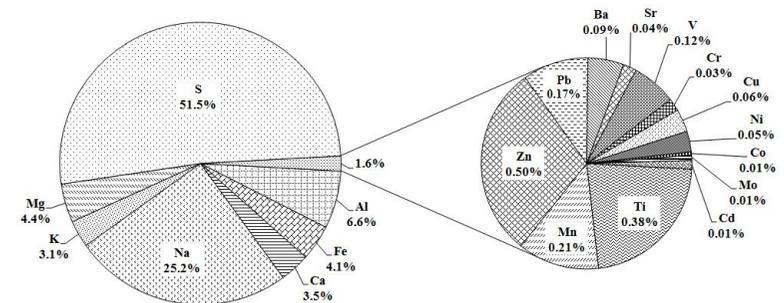


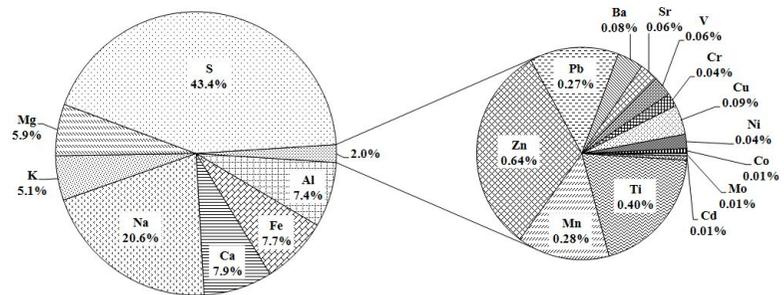
Figure 16. Elemental concentrations of TSP aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.



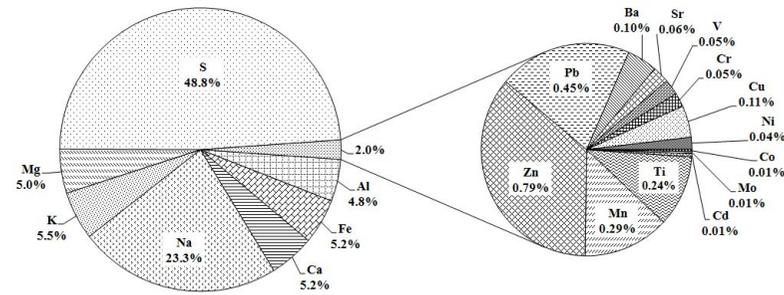
Spring



Summer



Fall



Winter

Figure 17. Composition ratios of elements in TSP aerosols during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.

2.3 월별 농도 비교

TSP와 PM_{2.5} 에어로졸의 수용성 이온성분의 월별농도 변화와 특성을 비교하기 위하여 연구기간 동안 측정된 각 성분의 농도를 월별로 구분하여 Table 13~15, Figure 18~20에 나타내었다. 먼저 nss-SO₄²⁻의 경우 TSP에서 May > Apr > Jun > Feb > Oct > Aug > Nov > Mar > Jan > Dec > Sep > Jul 순으로, 5월에 8.92 µg/m³로 가장 높고, 7월에 4.36 µg/m³로 가장 낮은 농도를 나타내었다. 또한 PM_{2.5} 에어로졸의 경우에는 Jun > Apr > Nov > May > Dec > Jul > Aug > Sep > Oct > Mar > Jan > Feb 순으로 6월에 8.34 µg/m³로 높은 농도를 나타내었다. 봄철인 4월과 5월에서 nss-SO₄²⁻가 높은 농도를 나타내는 것은 봄철에 편서풍의 영향으로 농도가 높아진 것으로 추정된다. 그리고 6월에는 잦은 박무현상과, 광화학 반응이 활발하여 SO₄²⁻ 입자의 생성이 다른 계절에 비해 빠르게 진행되어 농도가 증가하는 것으로 보인다(박기철, 2009). 반면 7월과 8월에 농도가 낮은 것은 호우기의 강우에 의한 세정효과(Wash-out effect) 때문인 것으로 사료된다. 이러한 세정효과는 입경별에 따라 다른 특성을 나타낸다고 알려져 있는데, 세정 효율은 4 µm 이상의 조대입자에서 거의 일어나며, 0.5~4 µm의 입경범위에서는 거의 세정이 일어나지 않으나 0.3 µm 이하의 입경에서는 10%의 세정효과가 일어난다고 보고되고 있다(박정호 등, 1995; Zinder et al., 1988).

NO₃⁻ 농도는 TSP의 경우 Mar > Apr > Feb > Oct > May > Nov > Jan > Sep > Dec > Jul > Aug > Jun 순으로 3월에 3.70 µg/m³로 높은 농도를 나타내었다. PM_{2.5} 에어로졸은 Apr > Mar > Feb > Sep > Jul > Dec > Jan > Nov > May > Oct > Aug > Jun 순으로 4월에 가장 높은 농도를 나타내었고, 6월에 0.55 µg/m³로 낮은 농도를 보였다.

또한 NH₄⁺ 농도는 TSP와 PM_{2.5} 에어로졸은 4월에 각각 4.53, 2.97 µg/m³로 높은 농도를 나타내었고, 1월에 0.96, 1.49 µg/m³로 낮은 농도를 나타내었다. NH₄⁺은 주로 비료사용, 동물의 배설물이나 식물의 부패 등에 의한 NH₃ 발생량 증가로 봄철과 여름철에 농도가 상승하는 것으로 알려져 있다.

nss-Ca²⁺은 TSP에서 Oct > Mar > Apr > Feb > May > Nov > Jun > Sep > Dec > Jan > Aug > Jul, PM_{2.5}에서 Jan > Feb > Apr > Mar > Jul > Nov

> Dec > May > Sep > Jun > Oct > Aug 순으로 나타났다. 3월과 4월 그리고 5월에 nss-Ca^{2+} 이 증가하는 이유는 중국 대륙에서부터 불어오는 황사현상에 의한 것으로 추정되며, 8월에 가장 낮은 농도를 보였는데, 이와 같은 미세 먼지의 경우, 빗방울을 형성하는 응축 핵으로 작용하여 제거되는 Rain out 현상의 영향인 것으로 보이며, 조대입자의 경우는 강우에 의해 대기 중에서 제거되는 Wash out 현상에 기인하는 것으로 사료된다(김광래 등, 2002).

또한, TSP의 주요 원소성분에 대한 월평균 농도를 비교한 결과, 인위적 기원인 S은 May > Apr > Feb > Jan > Mar > Oct > Jun > Nov > Sep > Dec > Aug > Jul 순으로 5월에 4255.9 ng/m^3 로 가장 높은 농도를 나타내었다. 그리고 Zn의 경우 Apr > Mar > Jan > Feb > Oct > May > Dec > Jun > Nov > Sep > Aug > Jul로 4월에 가장 높고, 7월에 가장 낮은 농도를 나타내었다. Pb는 Jan > Feb > Mar > Apr > Oct > May > Dec > Nov > Sep > Jul > Jun > Aug 순으로 S와 Zn과는 다르게 겨울철에 높은 경향을 보였다.

토양의 지표성분인 Al의 경우 May > Apr > Oct > Mar > Feb > Jun > Nov > Jul > Sep > Aug > Dec > Jan 순으로 4월과 5월에 높은 농도를 나타내었다. Fe와 Ca도 Al과 마찬가지로 3월, 4월, 5월에 높은 농도를 보였고, 이처럼 토양 지표 성분들이 봄철에 편서풍에 의한 중국 대륙으로부터 유입된 장거리 이동 오염물질의 영향인 것으로 보인다.

Table 13. Monthly mean concentrations of ionic components in TSP aerosols between 2008 and 2011.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)									
	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss ⁻ Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	nss ⁻ SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Jan	0.00 ₆	0.95	2.52	0.35	0.23	0.28	1.60	2.18	5.50	0.13
Fed	0.01 ₇	2.10	2.07	0.55	0.48	0.32	2.24	3.08	7.85	0.11
Mar	0.01 ₃	1.71	2.04	0.42	0.61	0.30	2.25	3.70	6.24	0.10
Apr	0.01 ₃	2.53	2.00	0.49	0.55	0.29	1.75	3.56	8.77	0.27
May	0.00 ₈	2.43	1.71	0.34	0.47	0.24	1.15	2.55	8.92	0.19
Jun	0.02 ₆	2.14	0.92	0.50	0.25	0.15	0.79	1.06	8.28	0.00 ₃
Jul	0.00 ₅	1.53	1.71	0.14	0.10	0.20	2.45	1.30	4.36	0.09
Aug	0.00 ₄	1.92	1.64	0.18	0.16	0.29	1.61	1.22	6.56	0.68
Sep	0.01 ₃	1.23	1.78	0.26	0.24	0.24	1.62	2.08	4.95	0.38
Oct	0.01 ₀	1.88	1.64	0.41	0.69	0.35	1.80	2.87	6.90	0.71
Nov	0.01 ₂	1.78	1.77	0.32	0.25	0.24	1.68	2.28	6.45	0.23
Dec	0.00 ₈	1.62	1.73	0.23	0.23	0.23	1.97	1.96	5.46	0.41

Table 14. Monthly mean concentrations of ionic components in PM_{2.5} aerosols between 2008 and 2011.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)									
	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss ⁻ Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	nss ⁻ SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Jan	0.01 ₇	1.49	0.60	0.24	0.22	0.13	0.49	1.56	4.83	0.06
Fed	0.01 ₃	1.71	0.51	0.30	0.22	0.10	0.27	2.32	4.70	0.31
Mar	0.01 ₅	1.84	0.39	0.25	0.20	0.09	0.29	2.38	4.83	0.10
Apr	0.01 ₅	2.97	0.35	0.45	0.21	0.09	0.30	2.66	7.29	0.43
May	0.01 ₆	2.30	0.38	0.19	0.11	0.06	0.35	1.28	6.61	0.29
Jun	0.01 ₄	2.82	0.15	0.26	0.09	0.04	0.08	0.55	8.34	0.27
Jul	0.00 ₂	1.73	1.06	0.11	0.16	0.16	0.19	2.11	6.24	0.53
Aug	0.01 ₄	1.94	0.39	0.10	0.03	0.07	0.26	0.84	5.88	0.18
Sep	0.01 ₂	2.11	0.27	0.15	0.10	0.06	0.24	2.12	5.23	0.11
Oct	0.00 ₇	1.81	0.36	0.25	0.09	0.06	0.38	1.07	5.16	0.24
Nov	0.01 ₃	2.15	0.46	0.28	0.16	0.08	0.36	1.51	6.73	0.18
Dec	0.01 ₂	2.26	0.41	0.30	0.13	0.08	0.30	1.74	6.54	0.25

Table 15. Monthly mean concentrations of elemental components in TSP aerosols between 2008 and 2011.

Species	Concentration (ng/m ³)									
	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S	Ti	Mn	Zn
Jan	170.3	243.4	211.7	1331.7	272.9	242.1	3109.3	8.2	14.0	56.8
Fed	454.7	411.5	435.7	1654.3	471.5	388.1	3525.1	22.4	25.9	42.8
Mar	468.6	515.0	560.7	1269.9	348.1	359.4	2951.9	20.3	19.8	57.6
Apr	611.3	551.8	487.6	1338.4	430.2	368.5	3598.0	23.8	21.1	59.7
May	701.6	564.9	448.8	1190.8	312.8	342.4	4255.9	25.8	16.3	38.7
Jun	322.9	275.9	178.0	715.9	196.7	152.2	2561.5	34.9	20.9	29.7
Jul	223.9	81.4	67.8	830.2	82.6	113.0	974.8	8.3	3.1	9.4
Aug	191.1	107.4	110.7	907.0	81.7	158.9	1683.0	6.8	3.9	14.7
Sep	203.3	193.1	180.8	939.0	108.7	194.9	1765.7	13.8	9.6	22.1
Oct	540.4	574.0	628.8	1214.8	385.6	405.1	2613.5	21.4	18.5	42.4
Nov	294.7	299.6	247.3	930.0	203.8	236.0	2093.8	27.0	13.5	28.5
Dec	180.1	222.4	246.9	923.5	186.1	207.8	1742.7	10.8	11.1	33.4

Species	Concentration (ng/m ³)									
	Pb	Ba	Sr	V	Cr	Cu	Ni	Co	Mo	Cd
Jan	34.0	2.5	1.7	3.8	3.4	7.2	2.4	0.2	0.3	0.5
Fed	29.3	11.6	5.4	3.9	2.8	5.5	2.8	0.6	0.5	0.9
Mar	25.3	5.1	3.4	3.0	2.0	6.9	2.3	0.5	0.5	0.8
Apr	24.1	5.6	4.1	5.2	1.9	6.2	3.1	1.6	0.7	0.8
May	16.5	4.5	3.3	7.6	2.2	5.0	4.0	0.7	0.5	1.1
Jun	7.6	2.8	1.3	5.1	2.6	2.4	4.8	0.5	0.4	0.9
Jul	8.2	3.2	0.8	3.8	0.4	1.4	1.1	0.3	0.3	0.4
Aug	4.6	3.4	1.3	3.7	0.8	2.1	1.0	0.2	0.5	0.8
Sep	8.4	2.9	1.4	4.0	1.5	5.1	2.6	0.2	0.3	0.5
Oct	18.0	5.4	4.1	3.4	2.8	5.1	2.4	1.1	0.5	0.9
Nov	13.4	3.1	2.2	2.0	1.7	3.5	1.5	0.5	0.3	0.6
Dec	14.3	3.6	2.1	1.5	1.7	4.3	1.4	0.2	0.2	0.4

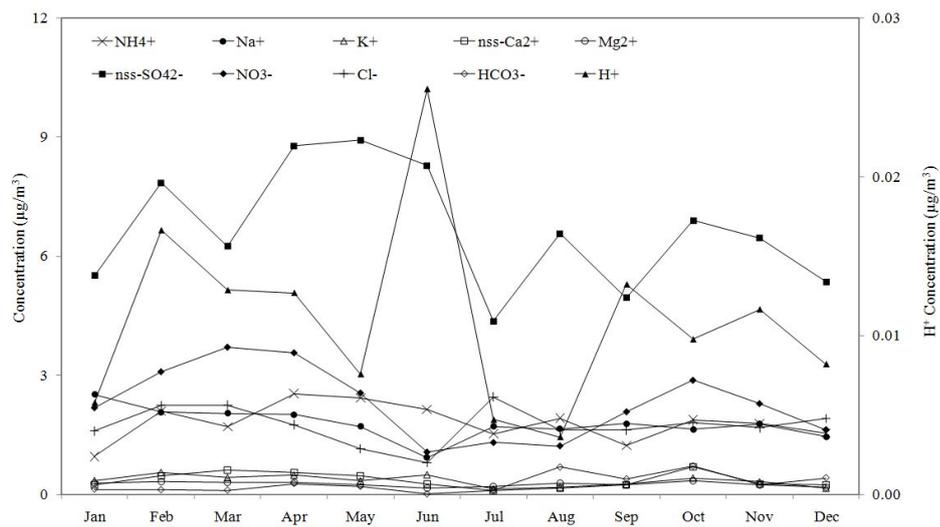


Figure 18. Monthly variations of ionic components in TSP aerosols.

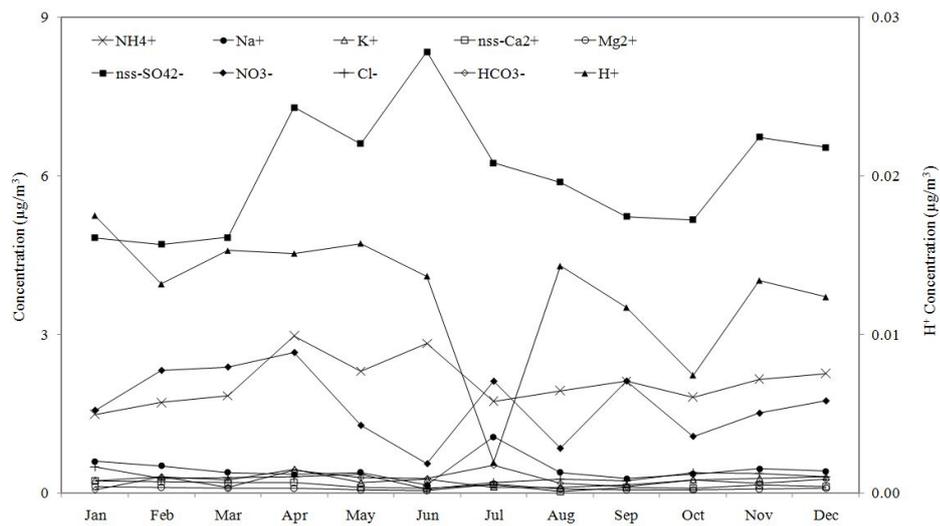


Figure 19. Monthly variations of ionic components in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols.

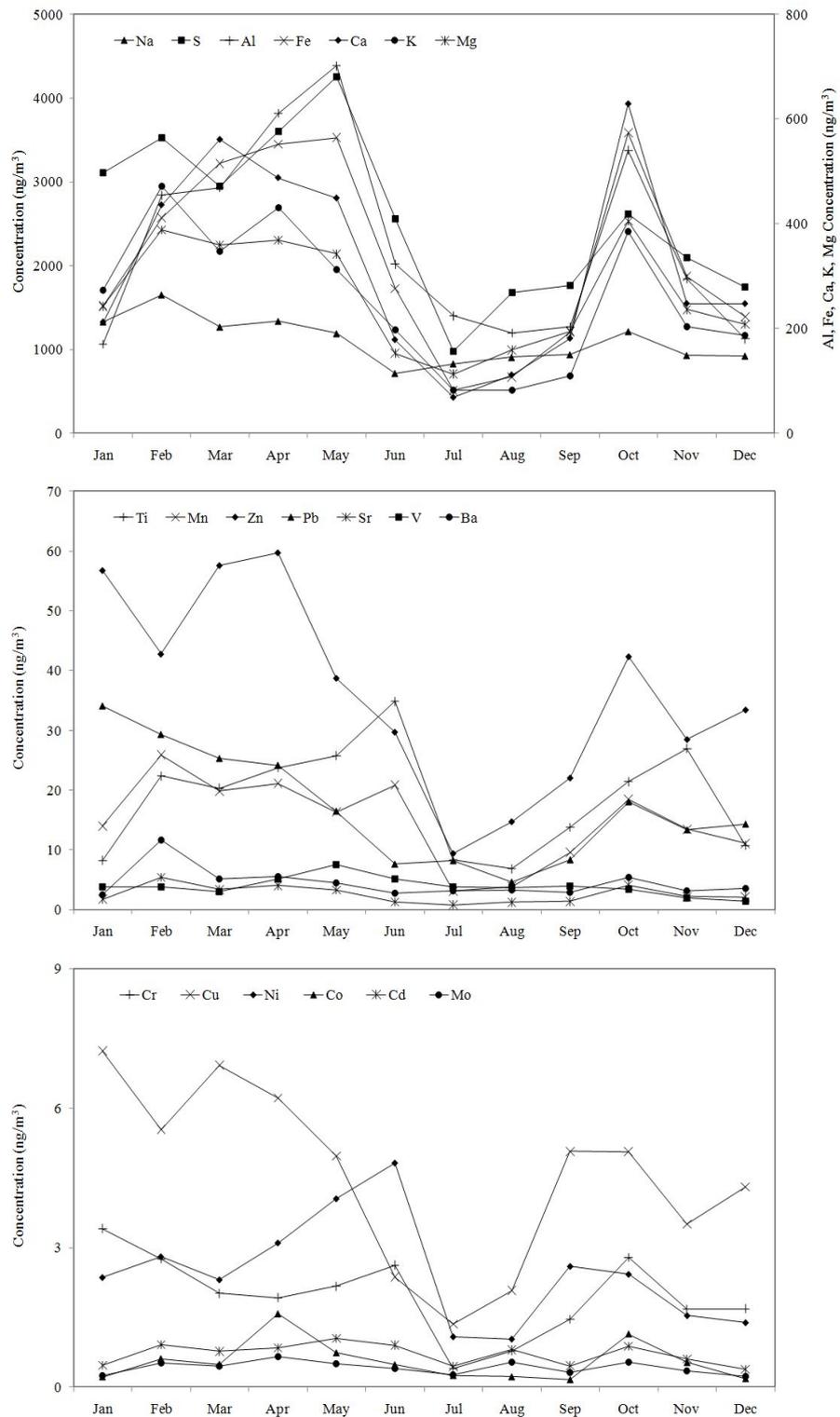


Figure 20. Monthly variations of elemental components in TSP aerosols.

2.4. 에어로졸의 산성화 및 중화 특성

2.4.1 산성화 특성

TSP와 PM_{2.5} 에어로졸 성분들 중에서 산성 음이온의 농도와 염기성 양이온의 농도 합을 비교하여 계절별 미세먼지의 산성화 특성을 조사하였고, 그 결과를 Table 16과 Figure 21~22에 나타내었다.

대기 에어로졸의 산성화가 황산(H₂SO₄), 질산(HNO₃), 염산(HCl) 성분들에 의해서만 일어난다면, 이론적으로 이들 음이온 농도의 합과 수소이온을 포함한 양이온 농도의 합은 일치해야한다. 그러나 산성화에 기여하는 일부 미량 성분들이 분석 대상에서 제외되었고, 또한 분석 데이터 역시 오차를 수반하기 때문에 위의 두 값은 다소 차이를 보일 것으로 예측된다. 그러나 주요 성분들을 대부분 분석하였고, 데이터가 어느 정도 정확도를 유지할 경우, 두 값은 대체적으로 비슷한 수치를 나타낼 것으로 기대된다.

본 연구에서는 TSP와 PM_{2.5} 에어로졸 이온분석 결과를 이용하여 산성 음이온 당량농도의 합과 염기성 양이온 당량농도의 합을 상호 비교함으로써 대기 에어로졸의 산성화 특성을 조사하였다. 대기 중으로 방출된 황산화물(SO_x)과 질소산화물(NO_x)이 산화과정을 거쳐 각각 H₂SO₄, HNO₃의 형태로 대기 에어로졸에 유입되고, 입자상 황산염과 질산염 형태로 존재한다. 따라서 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 농도를 측정하면 대략적으로 H₂SO₄, HNO₃에 의한 산성화 기여도를 평가할 수 있다. 이를 위해 대표적인 무기산성 음이온 SO₄²⁻와 NO₃⁻를 중심으로 이들의 산성화 기여율을 조사하였다.

또한 이를 기초로 이온성분들 중에서 수소이온, 중화작용을 나타내는 염기성 이온 ([H⁺]+[NH₄⁺]+[nss-Ca²⁺])들의 당량농도 합과, 주요 산성음이온 ([nss-SO₄²⁻]+[NO₃⁻])의 당량 농도 합의 상관관계를 계절별로 조사하였다. 그림에서 보이는 결과와 같이 TSP의 상관계수(r)는 0.916~0.939, PM_{2.5}의 경우 0.924~0.987로 양호한 상관성을 나타내었다. 염기성음이온과 산성음이온 당량농도 합의 기울기를 확인해본 결과, TSP와 PM_{2.5}의 기울기는 각각 1.1288, 1.0375로 중화시키는 염기성 양이온 보다 산성화시키는 음이온이 더 큰 농도를 나타내는 것을 확인하였다. 또한 계절별로 살펴본 결과, TSP의 봄, 여름, 가을, 겨울 기울기가 각각 1.0502,

1.1008, 1.1100, 1.1454이었고, PM_{2.5}의 경우 각각 0.9982, 1.0889, 1.0673, 1.0538로 TSP, PM_{2.5} 모두 봄철에 상대적으로 기울기 값이 낮은 경향을 볼 수 있는데 이는 봄철 황사의 영향으로 nss-Ca²⁺의 농도가 높아져 기울기 값이 낮아진 것으로 추측된다. 이러한 결과를 종합해 보면, TSP와 PM_{2.5} 에어로졸의 산성화는 주로 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻의 무기산 음이온들에 의해 좌우되고, 또 이를 중화시키는 역할은 주로 H⁺, NH₄⁺, nss-Ca²⁺ 성분들이 관여되어 있음을 확인하였다.

Table 16. Comparison between the sums of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in TSP and PM_{2.5} aerosols.

Season	TSP				PM _{2.5}			
	Cation ($\mu\text{eq}/\text{m}^3$)		Anion ($\mu\text{eq}/\text{m}^3$)		Cation ($\mu\text{eq}/\text{m}^3$)		Anion ($\mu\text{eq}/\text{m}^3$)	
Spring	H ⁺	0.011	nss-SO ₄ ²⁻	0.152	H ⁺	0.015	nss-SO ₄ ²⁻	0.127
	nss-Ca ²⁺	0.026	NO ₃ ⁻	0.054	nss-Ca ²⁺	0.009	NO ₃ ⁻	0.036
	NH ₄ ⁺	0.122			NH ₄ ⁺	0.132		
	Total	0.159	Total	0.206	Total	0.156	Total	0.163
Summer	H ⁺	0.008	nss-SO ₄ ²⁻	0.128	H ⁺	0.012	nss-SO ₄ ²⁻	0.132
	nss-Ca ²⁺	0.008	NO ₃ ⁻	0.019	nss-Ca ²⁺	0.003	NO ₃ ⁻	0.016
	NH ₄ ⁺	0.105			NH ₄ ⁺	0.116		
	Total	0.121	Total	0.147	Total	0.131	Total	0.148
Fall	H ⁺	0.011	nss-SO ₄ ²⁻	0.120	H ⁺	0.010	nss-SO ₄ ²⁻	0.114
	nss-Ca ²⁺	0.022	NO ₃ ⁻	0.040	nss-Ca ²⁺	0.006	NO ₃ ⁻	0.024
	NH ₄ ⁺	0.093			NH ₄ ⁺	0.110		
	Total	0.126	Total	0.160	Total	0.126	Total	0.138
Winter	H ⁺	0.011	nss-SO ₄ ²⁻	0.119	H ⁺	0.013	nss-SO ₄ ²⁻	0.110
	nss-Ca ²⁺	0.012	NO ₃ ⁻	0.037	nss-Ca ²⁺	0.009	NO ₃ ⁻	0.031
	NH ₄ ⁺	0.089			NH ₄ ⁺	0.104		
	Total	0.112	Total	0.156	Total	0.126	Total	0.141
Mean	H ⁺	0.011	nss-SO ₄ ²⁻	0.130	H ⁺	0.013	nss-SO ₄ ²⁻	0.119
	nss-Ca ²⁺	0.019	NO ₃ ⁻	0.040	nss-Ca ²⁺	0.007	NO ₃ ⁻	0.028
	NH ₄ ⁺	0.101			NH ₄ ⁺	0.115		
	Total	0.131	Total	0.170	Total	0.135	Total	0.147

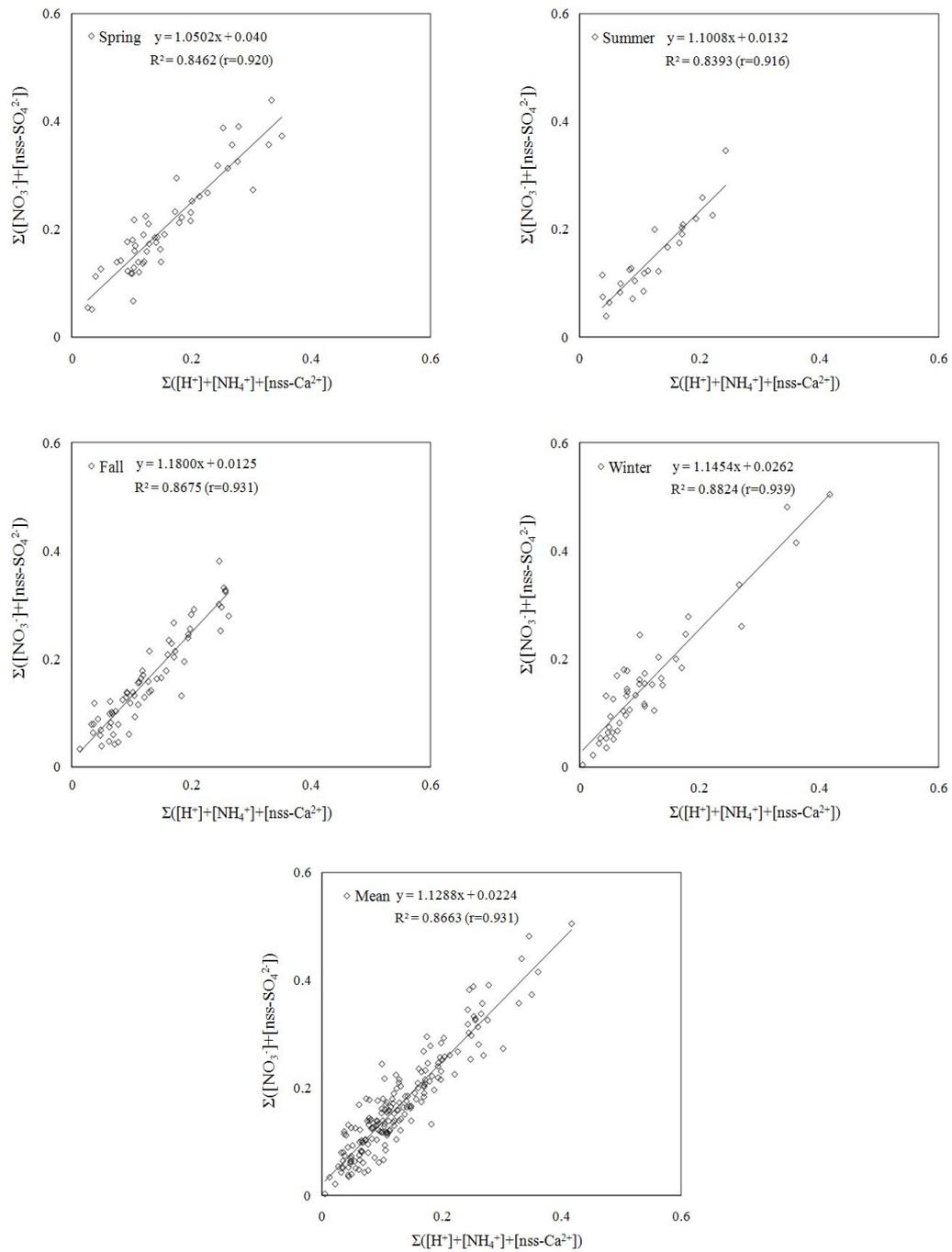


Figure 21. Correlations between the sums of neutralizing substances and acidic anions in TSP aerosols.

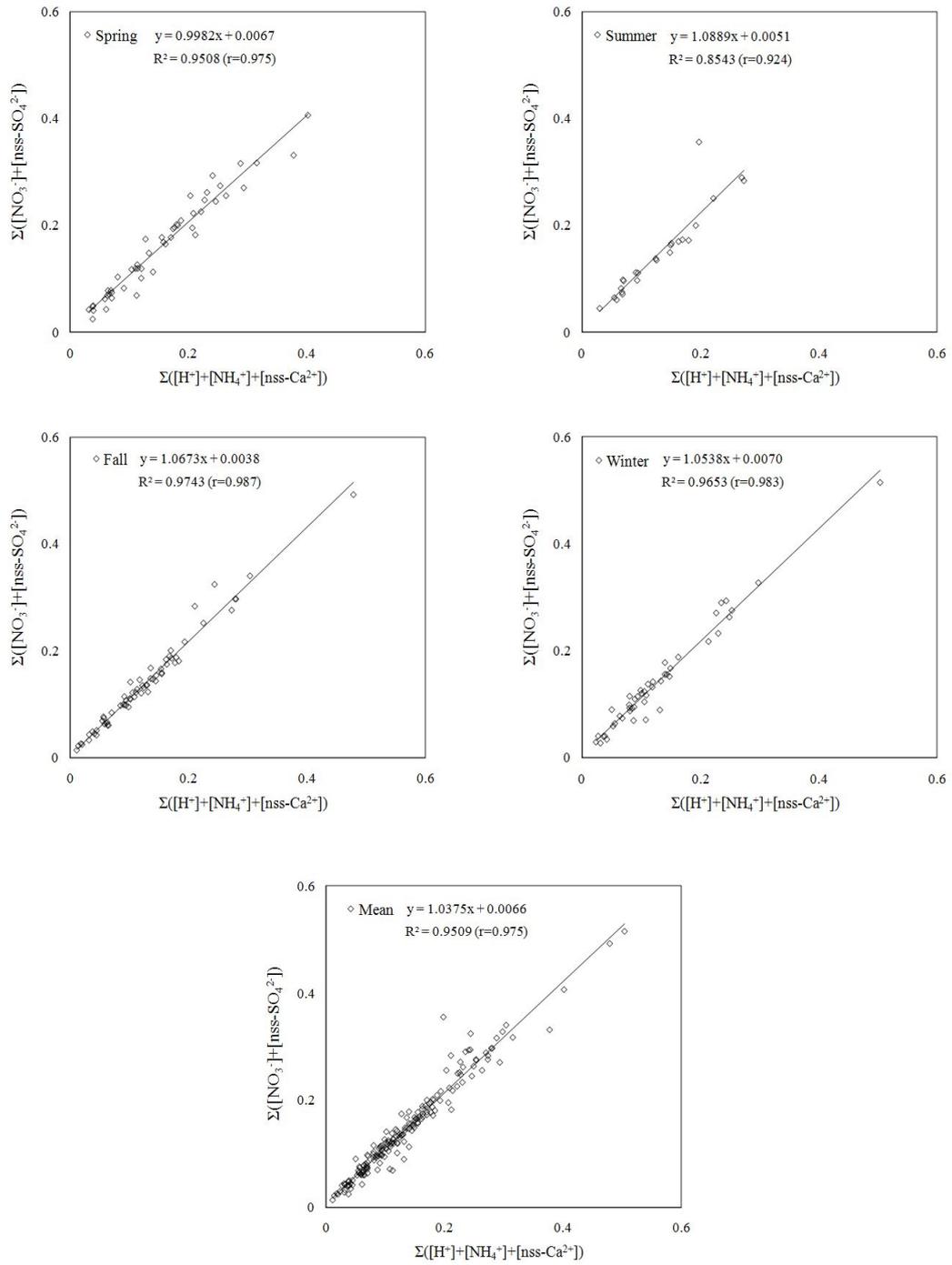


Figure 22. Correlations between the sums of neutralizing substances and acidic anions in PM_{2.5} aerosols.

2.4.2 중화 특성

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

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

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

위의 식에서 $[\text{nss} - \text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{nss} - \text{Ca}^{2+}]$ 는 당량농도로 나타낸다. 본 연구에서는 TSP와 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸의 이온분석 결과로부터 위 식에 의해 중화인자를 구하였다. 그리고 주요 염기성 인자들에 의한 중화율을 계절별로 조사하였고, 그 결과를 Table 17에 나타내었다.

NH_3 의 중화율은 TSP와 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸에서 각각 59.8, 76.5%로 염기성 성분들 중 가장 큰 기여율을 나타내었다. 반면에 CaCO_3 에 의한 중화율은 TSP와 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 10.5, 5.5%로 NH_3 보다는 훨씬 낮은 기여율을 나타내었다. NH_3 중화율은 TSP보다 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 더 큰 값을 보였으며, CaCO_3 는 $\text{PM}_{2.5}$ 보다 TSP에서 더 큰 중화율을 나타내었다.

이를 계절별로 비교해 보면, TSP에서는 봄, 여름, 가을, 겨울 NH_3 의 중화율이 각각 56.3, 73.3, 58.3, 58.5%, CaCO_3 중화율은 각각 12.4, 6.2, 12.8, 7.4%로 여름철에 NH_3 , 봄과 가을철에 CaCO_3 에 의한 중화율이 증가하는 경향을 나타내었다. $\text{PM}_{2.5}$ 는 봄, 여름, 가을, 겨울 NH_3 의 중화율이 각각 79.6, 78.3, 76.4, 72.5%로 계절별 큰 차이를 보이지 않았고, CaCO_3 중화율이 6.4, 2.3, 4.5, 7.5%로 봄철과 겨울철에 중화율이 증가하는 것을 확인하였다. 또한 NH_3 에 의한 중화율이 TSP보다 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸에서 더 큰 값을 나타내었고, CaCO_3 의 경우 TSP에서 더 높은 중화율을 보였다.

Table 17. Neutralization factors by NH_3 and CaCO_3 in TSP and $\text{PM}_{2.5}$ aerosols.

Season	TSP		$\text{PM}_{2.5}$	
	$\text{NF}_{\text{NH}_4^+}$	$\text{NF}_{\text{Ca}^{2+}}$	$\text{NF}_{\text{NH}_4^+}$	$\text{NF}_{\text{Ca}^{2+}}$
Spring	0.56	0.12	0.80	0.06
Summer	0.73	0.06	0.78	0.02
Fall	0.58	0.13	0.76	0.05
Winter	0.58	0.07	0.72	0.08
Mean	0.60	0.11	0.77	0.05

3. 기상현상별 조성 비교

3.1 기상현상별 이온농도 비교

대기 에어로졸의 조성은 기상현상에 따라 차이를 보이며, 조성에 영향을 미칠 수 있는 주요 기상현상으로는 황사(Asian dust), 연무(Haze), 박무(Mist), 안개(Fog) 등이 대표적이다. 이 중 황사는 아시아 대륙의 건조지대인 몽골의 사막, 황토고원에서 발생하여 바람을 타고 장거리 이동하여 중국, 우리나라, 일본까지 직접적인 영향을 주는 현상을 말한다. 최근에는 북미대륙까지 이동하는 것으로 밝혀져 범지구적인 문제로 부각되고 있다(최순호 등, 2009; Husar, 2001). 반면, 연무, 박무, 안개 등은 시정거리에 따라 10 km를 기준으로 구분된다. 연무는 시정거리 1~10 km, 상대습도가 약 75% 미만일 때이다. 이 경우 육안으로 보이지 않는 극히 작고 건조한 고체입자가 대기 중에 부유되고, 그 수가 많기 때문에 대기가 우윳빛으로 흐려 보이고 시정이 약화된다. 또한, 박무는 2.5 μm 이하의 미세한 물방울이나 황산염, 질산염과 같은 흡습성 입자의 산란에 의해 발생하는 현상으로 시정이 1 km 이상이고, 상대습도가 80~90% 이상인 경우를 말한다(전영신 등, 2003). 이와 같은 연무, 박무현상의 세기를 나타내는 강도는 시정거리로 구분하는데, 시정과 관련한 연구에서는 1990년 이후 대도시를 중심으로 발생하는 시정 악화가 광화학 스모그와 같은 2차 오염물질에 의해 발생하는 박무, 연무, 안개 현상 등에 의한 것으로 조사되었다(Gerhard and Trainer, 2000; Moon et al., 1997; 윤마병 등 1995; 임주연 등 1994).

본 연구에서는 제주도 고산지역의 기상상태를 크게 황사(Asian dust), 연무(Haze), 안개-박무(Fog-Mist) 발생 시와 비현상일(Non-event)로 구분하였다. 시료는 황사일 14개, 연무일 14개, 박무일 63개, 비현상일 185개로 분류하였다.

황사 시에 TSP과 PM_{2.5} 에어로졸의 이온성분 농도를 비교해본 결과, 황사 시 TSP 에어로졸에서 토양기원 성분인 nss-Ca²⁺과 NO₃⁻의 농도가 상승하였고, NH₄⁺의 농도는 오히려 감소하는 특징을 보이고 있다. nss-Ca²⁺과 NO₃⁻의 황사/비현상일 농도비(A/N)가 각각 8.4, 3.0으로 황사 시에 현저하게 증가하는 경향을 보였다. 반면에 NH₄⁺와 nss-SO₄²⁻는 황사/비현상일 농도비가 각각 0.8, 1.3으로 앞선 성분과는 훨씬 더 낮은 증가율을 나타내었다. PM_{2.5} 에어로졸에서는 nss-Ca²⁺과

NO_3^- 의 황사/비현상일 농도비(A/N)가 각각 3.7, 1.8로 TSP보다는 낮은 증가율을 보였다. 그리고 다른 성분들에 비해 황사 시에 더 높은 증가율을 나타내었다. 이처럼 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 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 등의 염을 생성하기 때문인 것으로 추정된다(김나경 등, 2004; Park et al., 2003; Arimoto et al., 1996).

연무 시 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 의 연무/비현상일 농도비(H/N)가 TSP에서 각각 2.6, 2.3, 2.9이었다. 그리고 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 2.7, 3.4, 3.1로 이들 성분들은 연무 시에 농도가 크게 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 안개-박무 시에 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 의 안개-박무/비현상일 농도비(FM/N)가 TSP에서 각각 1.7, 1.1, 1.7, $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 1.5, 1.3, 1.6으로 연무일 보다는 낮은 증가율을 나타내었다.

Figure 25~26과 같이 기상현상별로 이들 성분의 조성비를 비교해 보았다. 그 결과 TSP 에어로졸에서 인위성분(nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)은 황사, 연무, 안개-박무, 비현상일에 각각 51.8, 80.0, 79.3, 69.0%로 연무와 안개-박무 일에 더 높은 조성을 나타내었다. 또 황사 시에는 상대적으로 낮은 조성을 보였다. 해염기원(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})은 각각 28.7, 13.4, 15.6, 24.2%로 오히려 연무, 안개-박무일이 비현상일에 비해 낮은 결과를 나타내었다. 또한 토양기원의 nss-Ca^{2+} 성분은 황사, 연무, 안개-박무, 비현상일에 각각 10.0, 2.9, 2.0, 2.5%로 황사 시에 가장 큰 조성을 나타내었다.

$\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸 조성은 인위 성분(nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)이 황사, 연무, 안개-박무, 비현상일에 각각 76.6, 91.2, 90.4, 86.9%로 TSP 에어로졸과 같이 황사 시에는 더 낮은 조성을 나타내었다. 그리고 연무, 안개-박무 일에는 인위적 기원 성분이 90% 이상의 높은 조성을 나타내었다. 해염기원(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})은 각각 14.4, 2.9, 5.0, 7.3%로 비현상일보다 황사 시에 약 2배 정도의 높은 조성을 나타내었다. nss-Ca^{2+} 은 황사, 연무, 안개-박무, 비현상일에 각각 4.0, 1.4, 0.8, 1.3%로 황사 시에 토양 성분의 조성비가 현저히 증가하는 특징을 나타내었다.

Table 18. Ionic concentrations and their ratios in TSP aerosols during Asian dust, Haze, Fog-Mist and Non-event periods.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, Mean \pm SD)				A/N	H/N	FM/N
	Asian dust	Haze	Fog-Mist	Non-event			
H ⁺	0.02 \pm 0.04	0.03 \pm 0.04	0.02 \pm 0.03	0.01 \pm 0.01	1.5	2.7	1.4
NH ₄ ⁺	1.46 \pm 1.02	5.38 \pm 2.80	3.18 \pm 2.16	1.83 \pm 1.23	0.8	2.9	1.7
Na ⁺	3.97 \pm 3.38	2.14 \pm 1.47	1.76 \pm 1.42	1.82 \pm 1.25	2.2	1.2	1.0
K ⁺	0.60 \pm 0.42	1.28 \pm 0.66	0.52 \pm 0.48	0.36 \pm 0.28	1.7	3.6	1.5
nss-Ca ²⁺	3.39 \pm 4.53	1.04 \pm 0.43	0.43 \pm 0.47	0.40 \pm 0.49	8.4	2.6	1.1
Mg ²⁺	0.65 \pm 0.49	0.34 \pm 0.25	0.26 \pm 0.18	0.28 \pm 0.18	2.3	1.2	0.9
Cl ⁻	5.06 \pm 5.03	2.31 \pm 3.31	1.37 \pm 1.84	1.78 \pm 2.02	2.8	1.3	0.8
NO ₃ ⁻	7.56 \pm 5.48	5.71 \pm 3.85	2.70 \pm 2.21	2.51 \pm 1.74	3.0	2.3	1.1
nss-SO ₄ ²⁻	8.48 \pm 5.95	17.46 \pm 7.55	11.38 \pm 6.67	6.72 \pm 4.15	1.3	2.6	1.7
HCO ₃ ⁻	2.58 \pm 4.21	0.03 \pm 0.08	0.13 \pm 0.55	0.32 \pm 0.70	8.1	0.3	0.4

* A/N; Asian dust/Non-event, H/N; Haze/Non-event, FM/N; Fog-Mist/Non-event

Table 19. Ionic concentrations and their ratios in PM_{2.5} aerosols during Asian dust, Haze, Fog-Mist and Non-event periods.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, Mean \pm SD)				A/N	H/N	FM/N
	Asian dust	Haze	Fog-Mist	Non-event			
H ⁺	0.01 \pm 0.01	0.02 \pm 0.02	0.02 \pm 0.02	0.01 \pm 0.01	0.9	1.7	1.3
NH ₄ ⁺	1.59 \pm 1.18	6.35 \pm 3.61	3.28 \pm 2.19	2.08 \pm .39	0.8	3.1	1.6
Na ⁺	0.92 \pm 0.82	0.40 \pm 0.27	0.39 \pm 0.45	0.41 \pm 0.41	2.2	1.0	0.9
K ⁺	0.30 \pm 0.19	1.12 \pm 0.8	0.32 \pm 0.28	0.25 \pm 0.20	1.2	4.5	1.3
nss-Ca ²⁺	0.51 \pm 0.55	0.43 \pm 0.38	0.13 \pm 0.20	0.14 \pm 0.18	3.7	3.1	1.0
Mg ²⁺	0.17 \pm 0.16	0.14 \pm 0.09	0.08 \pm 0.08	0.08 \pm 0.08	2.1	1.7	1.0
Cl ⁻	0.76 \pm 1.04	0.36 \pm 0.39	0.29 \pm 0.45	0.32 \pm 0.38	2.4	1.1	0.9
NO ₃ ⁻	3.18 \pm 2.79	5.93 \pm 5.78	2.28 \pm 3.74	1.72 \pm 1.79	1.8	3.4	1.3
nss-SO ₄ ²⁻	5.08 \pm 3.18	15.79 \pm 7.98	8.75 \pm 5.50	5.81 \pm 3.82	0.9	2.7	1.5
HCO ₃ ⁻	0.35 \pm 0.50	0.22 \pm 0.36	0.30 \pm 0.59	0.25 \pm 0.47	1.4	0.9	1.2

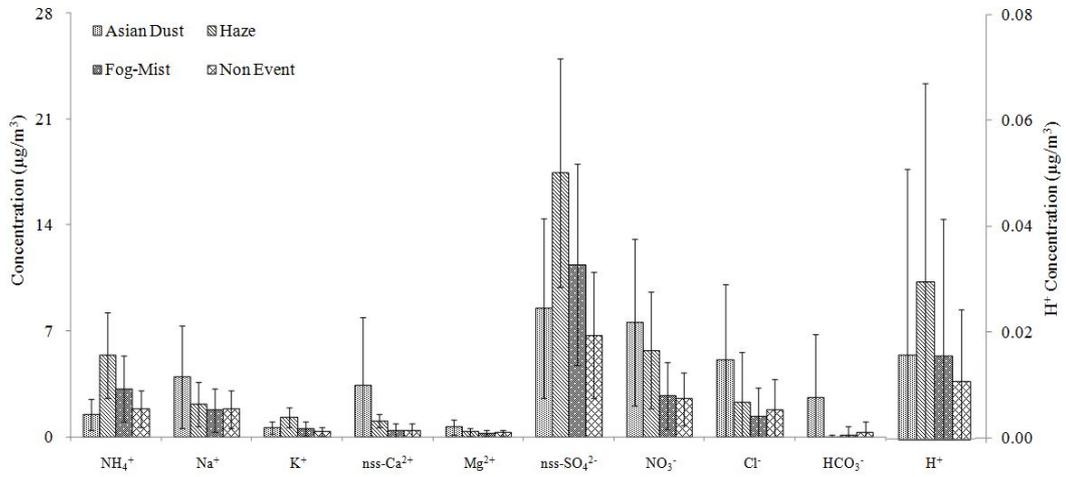


Figure 23. Comparison of ionic concentrations between Asian dust, Haze, Fog-Mist and Non-event periods in TSP aerosols.

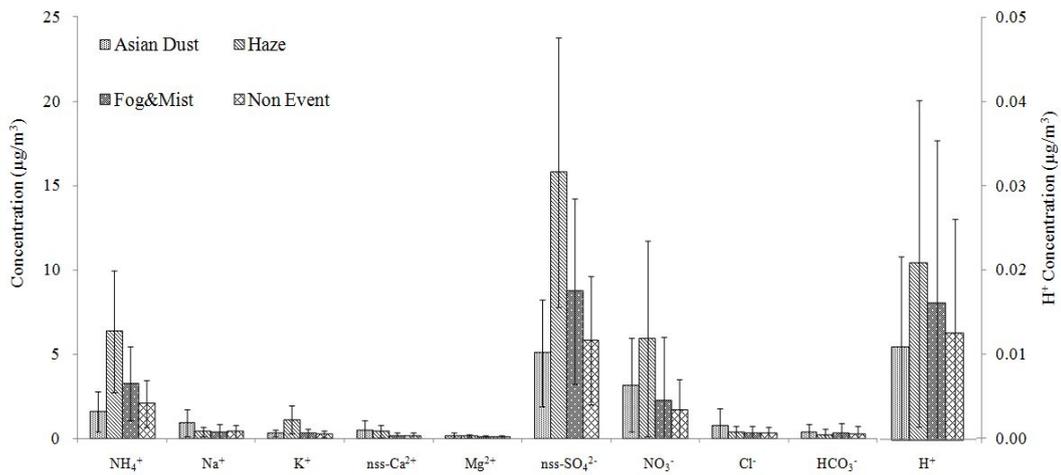


Figure 24. Comparison of ionic concentrations between Asian dust, Haze, Fog-Mist and Non-event periods in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols.

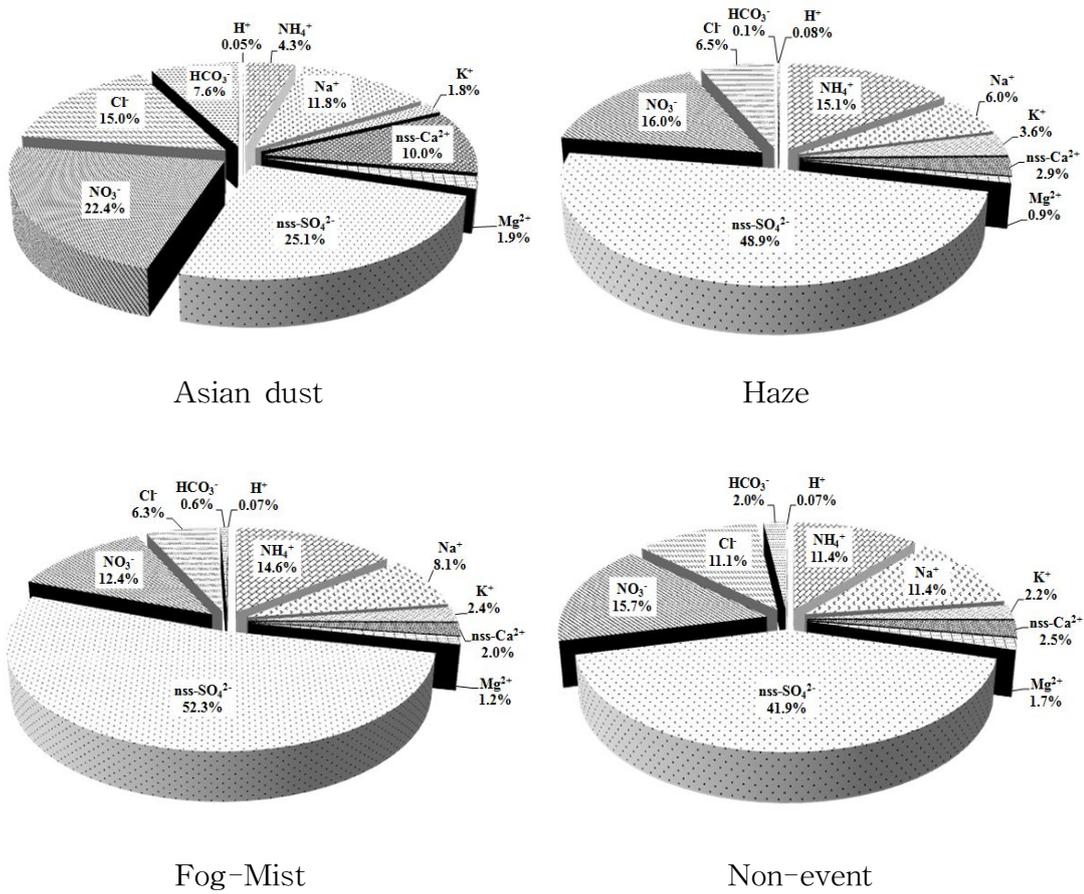
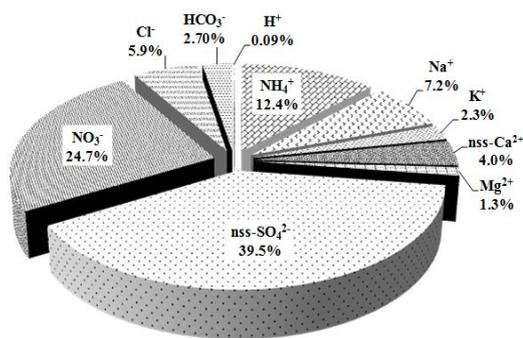
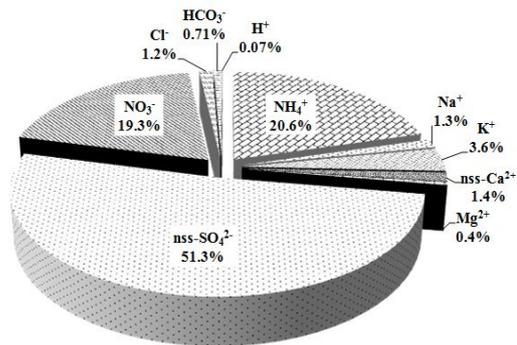


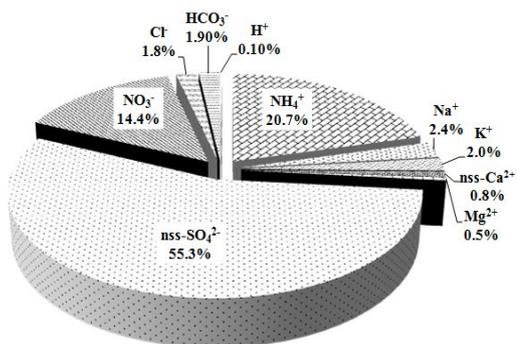
Figure 25. Composition ratios of ionic components in TSP aerosols during Asian dust, Haze, Fog-Mist and Non-event periods.



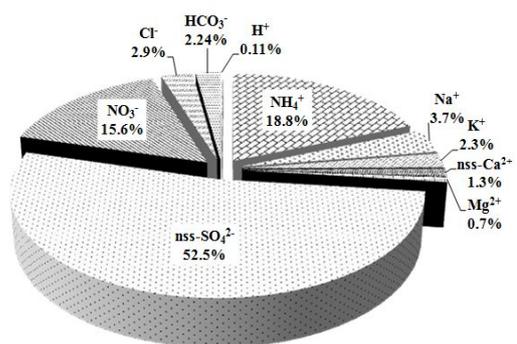
Asian dust



Haze



Fog-Mist



Non-event

Figure 26. Composition ratios of ionic components in PM_{2.5} aerosols during Asian dust, Haze, Fog-Mist and Non-event periods.

3.2 기상현상별 원소농도 비교

기상 변화에 따라 TSP 에어로졸의 원소성분 농도를 비교하였다. 기상상태를 크게 황사(Asian dust), 연무(Haze), 안개-박무(Fog-Mist)와 비현상일(Non-event)로 구분하였다. 이 경우 시료의 수는 황사일 14개, 연무일 14개, 박무일 63개, 비현상일 185개이었다(Table 20, Figure 27~28).

원소성분 중 S 농도는 황사, 연무, 안개-박무, 비현상일 각각 4581.4, 8633.5, 4650.2, 2592.6 ng/m³로 황사, 연무, 안개-박무 시에 농도가 증가하였다. 또 비현상일에 대한 농도비가 황사(A/N)는 1.8, 연무(H/N)는 3.3, 안개-박무(FM/N)는 1.8로 연무 시에 현저히 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 Zn의 경우 비현상일에 대한 황사, 연무, 박무 조성비가 2.3, 3.4, 1.4로 나타났고, Pb는 2.4, 5.2, 1.5로 두 성분 모두 S 성분과 마찬가지로 연무 시에 농도비가 증가하는 것으로 확인되었다.

Na은 황사, 연무, 박무와 비현상일에 대한 농도비가 각각 2.5, 1.4, 1.0이고, Mg은 7.9, 1.8, 1.1로 황사 시에 이들 농도비가 증가하는 경향을 보였다. 또 토양의 지표 성분인 Al, Fe, Ca의 황사/비현상일 농도비는 각각 13.3, 11.9, 10.6으로 황사 시에 크게 증가하는 결과를 나타내었다. 또한 Al, Fe, Ca의 연무와 비현상일에 농도비가 각각 2.3, 2.4, 2.6, 박무 일에 1.2, 1.3, 1.1로 대체적으로 연무 시에 토양입자들의 기여도가 증가하는 경향을 보이는 것으로 조사되었다.

이들의 조성비를 비교해본 결과, 황사 시 인위 성분(S, Zn, Pb)의 조성이 18.7%, 해염 성분(Na, Mg)이 20.1%, 토양 성분(Al, Fe, Ca)이 53.4%로 토양기원 성분이 높은 조성을 보였다. 그리고 연무 시에는 이들 조성이 각각 60.0, 13.9, 18.4%를 나타내었고, 박무 시에는 59.6, 18.4, 16.8, 비현상일에는 48.0, 25.7, 20.3%의 조성을 나타내었다. 이를 종합적으로 비교해 보면, 인위적 기원 성분은 연무, 박무 일에 각각 60.0, 59.6%로 높은 조성을 나타내는 반면 토양기원 성분은 황사 때 53.4%로 현저하게 증가하는 특징을 나타내었다.

Table 20. Elemental concentrations and their ratios in TSP aerosols during Asian dust, Haze, Fog-Mist and Non-event periods.

Species	Concentration (ng/m ³)				A/ N	H/ N	FM /N
	Asian dust	Haze	Fog-Mist	Non-event			
S	4581.4±2554.9	8633.5±415.1	4650.2±3469.8	2592.6±1997.0	1.8	3.3	1.8
Na	2774.1±1839.9	1531.2±1143.6	1159.9±855.0	1129.1±963.9	2.5	1.4	1.0
Al	5096.8±6287.3	877.1±415.1	462.3±701.3	383.5±495.6	13.3	2.3	1.2
Fe	4441.1±5314.1	879.3±321.9	470.9±611.7	371.9±463.8	11.9	2.4	1.3
Ca	3865.4±4708.1	961.4±407.3	404.3±544.7	363.3±496.2	10.6	2.6	1.1
K	1658.9±1720.0	989.4±477.4	335.9±303.9	277.6±280.4	6.0	3.6	1.2
Mg	2288.0±2555.4	517.0±255.0	305.2±308.3	288.4±274.1	7.9	1.8	1.1
Zn	90.4±63.2	129.9±55.0	54.3±46.9	38.5±33.5	2.3	3.4	1.4
Pb	42.8±30.1	91.0±60.3	26.3±34.2	17.6±20.4	2.4	5.2	1.5
Ti	108.1±116.4	27.8±15.5	18.9±31.0	18.2±26.3	5.9	1.5	1.0
Mn	118.3±138.0	42.3±19.4	17.1±16.6	15.1±17.0	7.8	2.8	1.1
Cu	14.6±13.8	12.7±9.0	6.2±4.3	4.9±4.0	3.0	2.6	1.3
Ba	24.2±25.6	27.7±37.7	4.3±5.1	4.6±6.2	5.3	6.1	0.9
V	16.4±12.5	5.8±3.3	6.4±4.8	3.7±3.4	4.5	1.6	1.8
Sr	20.0±21.1	10.3±6.4	3.2±3.5	2.9±3.4	7.0	3.6	1.1
Ni	7.1±4.8	3.9±1.5	4.9±7.7	2.4±2.2	3.0	1.6	2.1
Cr	6.8±6.0	4.3±1.7	3.5±6.9	2.0±2.1	3.3	2.1	1.7
Cd	1.2±0.6	1.8±0.9	0.7±0.6	0.7±0.6	1.6	2.5	1.0
Co	2.0±1.5	1.1±0.8	0.6±0.6	0.6±1.6	3.1	1.7	0.9
Mo	0.8±0.3	1.2±0.7	0.5±0.4	0.4±0.3	1.8	2.6	1.2

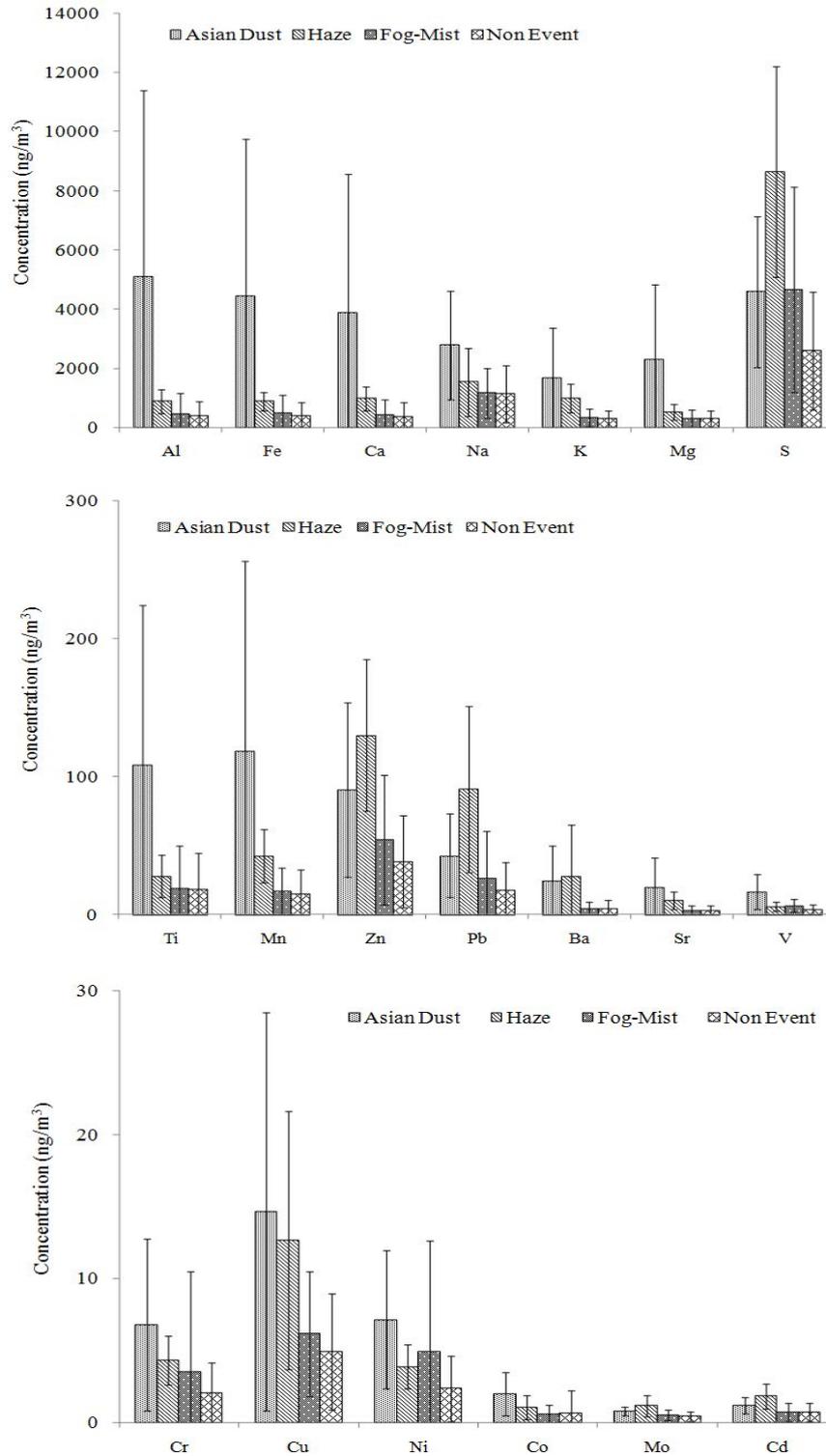


Figure 27. Comparison of elemental concentrations between Asian dust, Haze, Fog-Mist and Non-event periods in TSP aerosols.

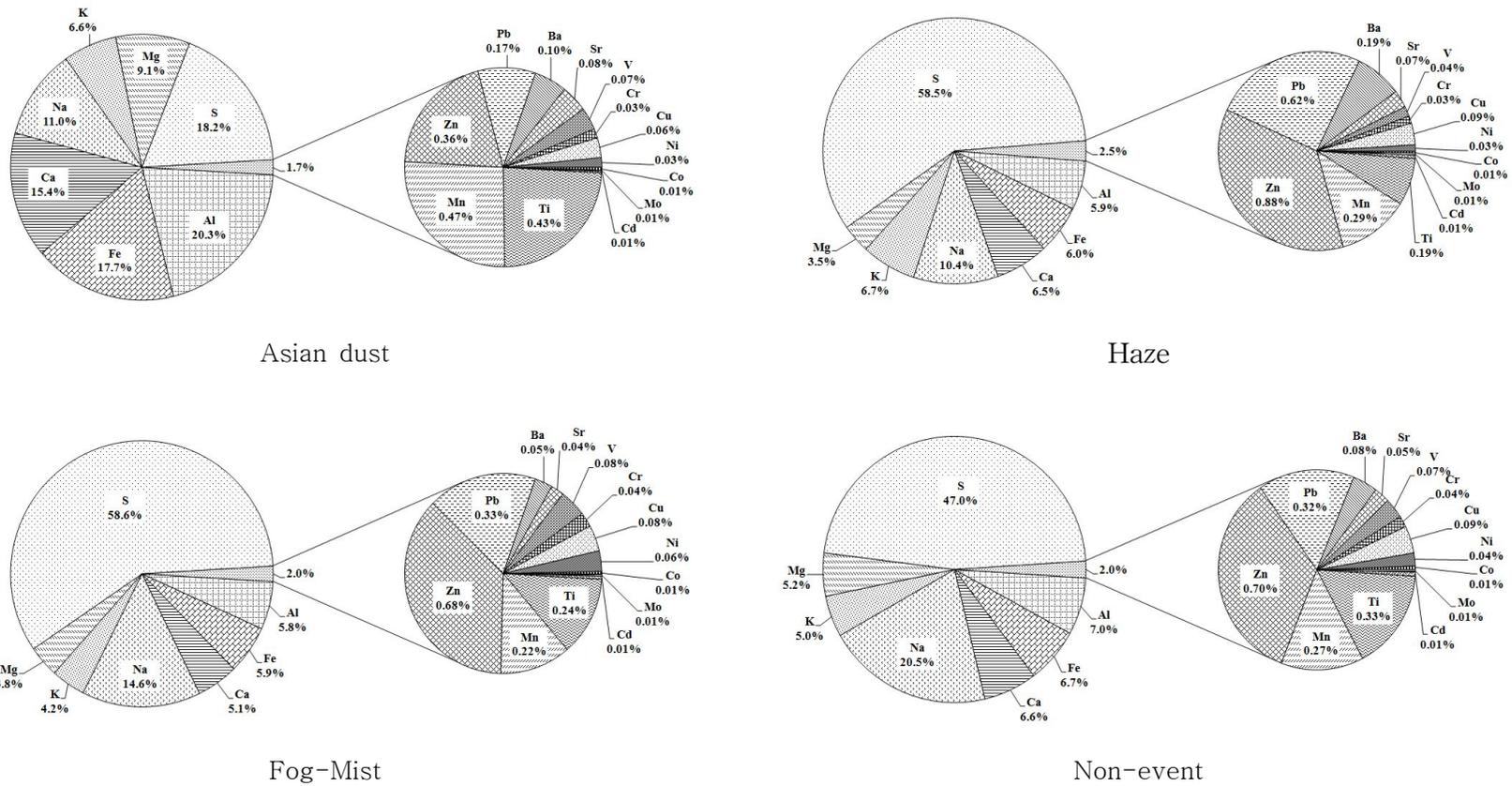


Figure 28. Composition ratios of elemental components in TSP aerosols during Asian dust, Haze, Fog-Mist and Non-event periods.

4. 대기 에어로졸의 발생기원

4.1 성분들 간 상관성 비교

대기 에어로졸 성분들의 발생기원과 조성 특성을 살펴보기 위하여 구성성분들 간의 상관계수를 구하였다. SPSS 12 통계프로그램을 이용하여 연구기간에 측정된 TSP과 PM_{2.5} 에어로졸의 수용성 성분과 금속 및 황 성분들 간의 상관계수(r)를 구하고, 그 결과를 Table 21~22에 나타내었다.

먼저 TSP 에어로졸의 상관관계를 살펴보면, nss-SO₄²⁻는 NH₄⁺과 K⁺와의 상관계수가 각각 0.89, 0.70으로 높은 상관성을 나타내었다. 이로부터 nss-SO₄²⁻는 NH₄⁺과 결합하여 (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄의 염 형태로, 또한 K⁺와 결합하여 K₂SO₄ 등과 같은 염 형태로 대기 에어로졸에 존재하고 있을 것으로 추정된다. NO₃⁻는 nss-Ca²⁺와 상관계수가 0.61, Mg²⁺와는 0.54로 비교적 양호한 상관계수를 나타내었다. 일반적으로 NO₃⁻는 인위적 기원 성분으로 토양기원인 nss-Ca²⁺와는 발생기원이 다른 성분이다. 그런데 이들이 비교적 큰 상관성을 나타내는 것은 두 성분이 동일한 경로로 대기 중에 유입되고 있음을 의미한다. 따라서 이는 중국에서 발생한 질소산화물이 산화과정을 거쳐 생성된 산성 물질이 염기성 토양성분과 반응하여 Ca(NO₃)₂과 같은 질산염을 생성했을 가능성이 큰 것으로 추정된다(Ro et al., 2001). 해염기원의 Na⁺은 Mg²⁺, Cl⁻과 각각 0.82, 0.81의 상관성을 보였고, 이들 성분들은 대체적으로 해염의 영향에 의해 유입된 것으로 판단된다.

또한, TSP 원소성분에 대한 상관계수를 살펴보면, 토양기원인 Al과 Fe, Ca, K, Mg의 상관계수가 각각 0.95, 0.90, 0.80, 0.87이었고, Fe과 Ca, Mg, Mn은 각각 0.94, 0.90, 0.72로 이들 성분은 토양기원의 성분들과 높은 상관성을 나타내었다. 그러나 Mg과 해염기원의 Na의 상관관계가 0.71로 높은 값을 보였다. 이는 Mg은 주로 토양 입자에서 유래되고 있고, 상대적으로 해염기원에 의한 유입이 토양보다 낮음을 의미한다. 또한 S는 Zn, Pb, V, Cu와의 상관계수는 각각 0.75, 0.71, 0.64, 0.59로 인위적인 발생기원을 나타내는 성분들 끼리 상호 높은 상관성을 나타내었다.

한편 PM_{2.5} 에어로졸 성분은 nss-SO₄²⁻와 NH₄⁺의 상관계수가 0.92로 TSP에서와 마찬가지로 가장 큰 상관성을 나타내었다. 또 NH₄⁺과 K⁺의 상관계수가 0.62

로 이들 성분들 역시 인위적 기원 성분들로부터 유래되었을 가능성이 큰 것으로 추정된다. 해염기원인 Na^+ 과 Mg^{2+} , Cl^- 의 상관계수는 각각 0.61, 0.71로 이들 성분들은 해양의 영향에 의해 유입된 것으로 보인다.

Table 21. Cross correlation of TSP aerosol components.

	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S	Ti	Mn	Zn	Pb	Ba	Sr	V	Cr	Cu	Ni	Co	Mo	Cd			
H ⁺	1.00																																
NH ₄ ⁺	-0.02	1.00																															
Na ⁺	-0.02	-0.15	1.00																														
K ⁺	-0.04	0.60	0.18	1.00																													
nss-Ca ²⁺	-0.07	0.18	0.28	0.52	1.00																												
Mg ²⁺	-0.07	0.00	0.82	0.34	0.62	1.00																											
nss-SO ₄ ²⁻	0.05	0.89	-0.01	0.70	0.38	0.14	1.00																										
NO ₃ ⁻	0.03	0.12	0.45	0.35	0.61	0.54	0.16	1.00																									
Cl ⁻	0.14	-0.21	0.81	0.02	0.17	0.73	-0.24	0.28	1.00																								
HCO ₃ ⁻	-0.35	0.08	0.06	0.10	0.11	0.20	0.01	-0.15	0.00	1.00																							
Al	-0.09	0.18	0.19	0.38	0.82	0.48	0.30	0.46	0.13	0.20	1.00																						
Fe	-0.07	0.15	0.23	0.38	0.84	0.51	0.29	0.52	0.15	0.19	0.95	1.00																					
Ca	-0.06	0.12	0.27	0.41	0.94	0.58	0.28	0.58	0.19	0.12	0.90	0.94	1.00																				
Na	0.12	-0.12	0.80	0.23	0.43	0.82	0.02	0.45	0.76	0.03	0.39	0.42	0.46	1.00																			
K	-0.06	0.32	0.27	0.69	0.80	0.53	0.47	0.57	0.13	0.11	0.80	0.85	0.84	0.47	1.00																		
Mg	-0.06	0.06	0.54	0.40	0.84	0.78	0.21	0.59	0.46	0.16	0.87	0.90	0.91	0.71	0.80	1.00																	
S	0.04	0.48	0.27	0.58	0.53	0.38	0.67	0.43	-0.03	0.00	0.50	0.57	0.54	0.42	0.69	0.55	1.00																
Ti	-0.05	0.02	0.23	0.19	0.46	0.36	0.10	0.22	0.21	0.21	0.67	0.68	0.54	0.33	0.44	0.63	0.27	1.00															
Mn	-0.09	0.18	0.16	0.47	0.68	0.38	0.30	0.46	0.08	0.05	0.69	0.72	0.70	0.33	0.73	0.67	0.49	0.66	1.00														
Zn	-0.04	0.37	0.17	0.59	0.53	0.31	0.51	0.50	-0.05	-0.05	0.43	0.55	0.54	0.27	0.72	0.47	0.75	0.19	0.57	1.00													
Pb	-0.07	0.35	0.21	0.59	0.46	0.31	0.46	0.46	0.01	-0.04	0.37	0.49	0.48	0.30	0.72	0.45	0.71	0.14	0.57	0.84	1.00												
Ba	-0.12	0.13	0.13	0.44	0.55	0.33	0.22	0.31	0.08	0.12	0.60	0.61	0.59	0.26	0.68	0.56	0.34	0.53	0.80	0.37	0.39	1.00											
Sr	-0.04	0.20	0.37	0.56	0.87	0.65	0.34	0.57	0.30	0.13	0.87	0.86	0.90	0.57	0.88	0.91	0.52	0.56	0.71	0.49	0.49	0.68	1.00										
V	-0.04	0.29	-0.02	0.27	0.40	0.14	0.39	0.13	-0.15	0.14	0.56	0.54	0.46	0.18	0.48	0.42	0.64	0.32	0.43	0.45	0.42	0.38	0.41	1.00									
Cr	-0.13	0.13	0.23	0.37	0.55	0.36	0.28	0.44	0.05	-0.06	0.52	0.58	0.58	0.25	0.59	0.56	0.48	0.36	0.58	0.58	0.67	0.38	0.55	0.39	1.00								
Cu	-0.04	0.08	0.22	0.27	0.45	0.29	0.22	0.48	0.00	-0.11	0.40	0.51	0.50	0.25	0.52	0.47	0.59	0.22	0.47	0.67	0.68	0.32	0.40	0.41	0.66	1.00							
Ni	0.02	0.26	0.07	0.27	0.37	0.14	0.34	0.31	-0.08	-0.11	0.42	0.44	0.40	0.13	0.41	0.36	0.48	0.29	0.41	0.43	0.46	0.26	0.36	0.49	0.60	0.48	1.00						
Co	-0.01	0.11	0.01	0.14	0.39	0.22	0.14	0.20	0.04	0.06	0.44	0.45	0.43	0.13	0.36	0.40	0.19	0.37	0.31	0.17	0.13	0.26	0.47	0.16	0.21	0.23	0.10	1.00					
Mo	-0.02	0.39	0.05	0.42	0.48	0.35	0.45	0.30	-0.05	0.25	0.54	0.52	0.49	0.24	0.58	0.47	0.48	0.30	0.43	0.43	0.35	0.35	0.56	0.36	0.21	0.20	0.18	0.55	1.00				
Cd	-0.07	0.36	0.09	0.44	0.52	0.38	0.43	0.24	0.02	0.32	0.62	0.57	0.53	0.29	0.62	0.53	0.47	0.43	0.49	0.37	0.37	0.39	0.62	0.45	0.23	0.12	0.22	0.39	0.83	1.00			

Table 22. Cross correlation of PM_{2.5} aerosol components.

Species	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻
H ⁺	1.00									
NH ₄ ⁺	0.27	1.00								
Na ⁺	-0.06	-0.09	1.00							
K ⁺	0.14	0.62	0.06	1.00						
nss-Ca ²⁺	0.14	0.29	0.13	0.52	1.00					
Mg ²⁺	0.05	0.15	0.60	0.33	0.63	1.00				
nss-SO ₄ ²⁻	0.32	0.92	0.01	0.62	0.28	0.20	1.00			
NO ₃ ⁻	0.20	0.47	0.13	0.39	0.41	0.34	0.21	1.00		
Cl ⁻	0.05	-0.12	0.71	0.06	0.11	0.43	-0.11	0.11	1.00	
HCO ₃ ⁻	-0.38	-0.15	0.28	0.10	-0.08	0.18	-0.16	-0.10	0.18	1.00

4.2 요인분석에 의한 발생기원 조사

대기 에어로졸 성분의 발생기원 및 특성을 확인하기 위하여 통계프로그램 (SPSS 12)을 이용하여 요인분석(Factor analysis)을 실시하였다. 요인분석은 변수들 간에 높은 상관관계를 갖게 되면 서로 유사한 변수들끼리 묶어주어, 하나의 최대분산을 설명할 수 있는 최소성분의 수를 결정하는 방법으로 서로 유사한 변수들끼리 묶어 대기분진 구성물의 기원을 분별 및 유추하는데 있어서 유용하게 사용되고 있다(Oravisjarvi et al., 2003; 강창희 등, 2003; Roscoe et al., 1982).

요인분석은 일련의 관측된 변수에 근거하여 직접 관찰할 수 없는 요인을 확인하기 위한 것이다. 또한 요인분석은 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하는 것이 그 목적이며 구체적으로 다음과 같은 목적으로 이용된다. 첫째, 변수들의 축소로써 여러 개의 관련 있는 변수들이 하나의 요인으로 묶여지므로 많은 변수들이 적은 수의 요인으로 줄어들게 된다. 둘째, 불필요한 변수들을 제거하여 요인에서 배제하거나 포함되더라도 중요도가 낮은 변수들을 찾을 수 있으므로 불필요한 변수를 제거한다. 셋째, 변수들의 특성 파악으로써, 관련된 변수들이 묶여져 요인을 이루고 이들 요인들은 상호 독립적인 특성을 가지게 되므로 변수들의 특성이 밝혀진다. 넷째, 측정도구의 타당성 관점으로써, 하나의 특성을 측정하기 위해 관측된 변수들은 하나의 요인으로 묶을 수 있다. 따라서 이 같은 특성을 이용하여 묶여지지 않는 변수들은 다른 특성을 가진다고 판단된다(김나경 등, 2003).

그리고 대개 여러 변수들 간의 상관 matrix에서 인자 적재치가 클수록 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론 할 수 있다. 또한 고유값(Eigenvalue)은 각각의 요인으로 설명할 수 있는 변수들의 분산 총합으로 각 요인별로 모든 변수의 요인 적재값을 제곱하여 더한 값이다. 요인 분석 시 고유값 1 이상으로 각각의 인자를 추출하였다.

본 연구에서는 TSP와 PM_{2.5} 에어로졸 성분 분석 데이터를 이용하여 인자분석을 실시하였고, 베리맥스(Varimax) 회전법으로 TSP는 5개, PM_{2.5}는 4개의 인자를 추출하였다. 그리고 요인분석 결과를 Table 23~24에 나타내었다.

먼저 TSP 이온성분의 요인분석 결과를 보면, 전체적으로 74.9%의 설명력을

보였다. 첫 번째 인자는 25.0%의 설명력으로, 토양의 주요 성분들인 $nss-Ca^{2+}$, Al, Fe, Ca, Ti, Sr 성분이 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자는 17.7%의 설명력을 보였고, Zn, Pb, Cr, Cu 성분이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 대부분 자동차, 난방연료, 산업체 등의 발생기원을 나타내는 성분들로 이는 인위적 오염의 영향이 비교적 크게 작용하고 있음을 의미한다. 세 번째는 대표적인 해양 기원 성분인 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , Na이 큰 적재값을 나타내었다. 그리고 네 번째 인자는 NH_4^+ , K^+ , $nss-SO_4^{2-}$ 성분들이, 다섯 번째 인자는 HCO_3^- 성분이 높은 적재값을 나타내었다.

$PM_{2.5}$ 에어로졸의 요인분석 결과에서는 전체적으로 78.9%의 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자는 24.2%의 설명력을 보였고, NH_4^+ , K^+ , $nss-SO_4^{2-}$ 가 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자는 20.5%의 설명력을 보였고 해양기원의 Na^+ , Cl가 높은 적재값을 보였다. 세 번째 인자는 $nss-Ca^{2+}$, 네 번째 인자는 H^+ 가 각각 19.6, 14.5%의 적재값을 나타내었다.

이와 같이 요인분석법을 이용하여 고산지역 TSP, $PM_{2.5}$ 에어로졸의 발생기원을 추정해본 결과, TSP 에어로졸의 경우 토양 기원의 영향이 가장 크고, 다음은 해양, 인위 순으로 영향을 받는 것으로 조사되었다. 반면에 $PM_{2.5}$ 에어로졸의 경우 TSP 에어로졸과 마찬가지로 인위적 영향이 가장 크고, 다음은 해양, 토양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.

Table 23. Results of Rotated Varimax factor analysis for TSP components.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
H ⁺	0.00	-0.13	0.06	0.07	-0.82
NH ₄ ⁺	0.01	0.11	-0.16	0.86	0.01
Na ⁺	0.02	0.13	0.93	-0.02	0.07
K ⁺	0.20	0.33	0.18	0.71	0.09
nss-Ca ²⁺	0.71	0.39	0.29	0.21	0.01
Mg ²⁺	0.35	0.13	0.86	0.13	0.12
nss-SO ₄ ²⁻	0.11	0.25	-0.08	0.88	-0.05
NO ₃ ⁻	0.30	0.46	0.45	0.10	-0.21
Cl ⁻	0.07	-0.12	0.90	-0.17	-0.08
HCO ₃ ⁻	0.23	-0.26	0.06	0.15	0.75
Al	0.87	0.31	0.14	0.13	0.08
Fe	0.83	0.42	0.18	0.11	0.07
Ca	0.79	0.42	0.26	0.11	0.01
Na	0.27	0.14	0.86	0.05	-0.07
K	0.63	0.51	0.26	0.39	0.05
Mg	0.74	0.35	0.53	0.08	0.05
S	0.25	0.58	0.18	0.58	-0.05
Ti	0.72	0.12	0.13	-0.08	0.12
Mn	0.66	0.50	0.09	0.12	0.09
Zn	0.19	0.73	0.12	0.45	-0.01
Pb	0.12	0.77	0.16	0.41	0.05
Ba	0.62	0.32	0.07	0.08	0.18
Sr	0.78	0.31	0.37	0.24	0.01
V	0.40	0.44	-0.13	0.28	0.12
Cr	0.31	0.77	0.12	0.03	0.06
Cu	0.19	0.82	0.11	0.02	-0.05
Ni	0.23	0.65	-0.07	0.12	-0.09
Co	0.64	-0.07	-0.03	0.11	-0.18
Mo	0.60	-0.04	0.04	0.58	0.01
Cd	0.64	-0.04	0.09	0.54	0.15
Eigenvalue	7.5	5.3	4.3	3.9	1.5
Variance(%)	25.0	17.7	14.3	12.9	5.0
Cumulative(%)	25.0	42.8	57.0	69.9	74.9

Table 24. Results of Rotated Varimax factor analysis for PM_{2.5} components.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
H ⁺	0.25	0.12	0.04	0.80
NH ₄ ⁺	0.92	-0.10	0.19	0.16
Na ⁺	0.00	0.91	0.12	-0.14
K ⁺	0.72	0.03	0.46	-0.14
nss-Ca ²⁺	0.16	0.05	0.90	0.04
Mg ²⁺	0.10	0.56	0.68	-0.11
nss-SO ₄ ²⁻	0.94	0.00	0.09	0.17
NO ₃ ⁻	0.25	0.06	0.64	0.19
Cl ⁻	-0.09	0.89	0.07	0.03
HCO ₃ ⁻	0.05	0.28	-0.09	-0.82
Eigenvalue	2.4	2.0	2.0	1.5
Variance(%)	24.2	20.5	19.6	14.5
Cumulative(%)	24.2	44.7	64.4	78.9

4.3 기류 유입경로별 농도 비교

4.3.1 역궤적 분석에 의한 기류의 유입경로

역궤적 분석(Backward trajectory analysis)을 실시하여 연구 기간에 채취한 대기 에어로졸 성분의 유입경로를 추적하였다. 제주도 대기질은 장거리 이동 오염물질, 특히 아시아 대륙에서 이동하는 월경성 대기오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 나타나고 있다. 따라서 주요 에어로졸 성분들의 장거리 이동 및 유입 경로를 파악하는 것은 의미가 있다. 기류의 이동경로는 Figure 29와 같이 제주도 고산지역을 중심으로 중국 대륙(I 구간), 한반도 및 시베리아 지역(II 구간), 동해 및 일본지역(III구간), 북태평양지역(IV구간) 등 4개의 권역으로 구분하였다. 그리고 역궤적 분석 결과를 이용하여 기단(air mass)의 이동궤적을 추적함으로써 권역별 이동경로를 비교하였다.

역궤적 분석은 미국해양대기국 (NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 HYSPLIT4 (HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다. 또한 역궤적 분석에 사용한 풍향, 풍속 자료는 NOAA의 북반구 FNL (FiNAL run at NCEP) 자료와 GDAS (Global Data Assimilation System)를 이용하였다. 또 중국 대륙에서 발생한 대기오염물질의 경우, 대략 4일 이내에 한반도에 도달한다는 점을 감안하여 역궤적 분석의 시간은 5일(120 시간)로 설정하였고, 측정 지점의 좌표는 고산(33.28 °N, 127.17 °E)을 기준으로 설정하였다(국립환경과학원, 2007).

본 연구에서는 비현상일인 TSP, PM_{2.5} 에어로졸 시료 총 185개를 대상으로 역궤적 분석을 실시하였다. 그 결과 기단의 권역별 유입빈도는 I 구간 80.0%, II 구간 11.9%, III구간 3.8%, IV구간 4.3%를 나타내어 기류가 주로 중국대륙에서 이동한 것으로 확인되었다.

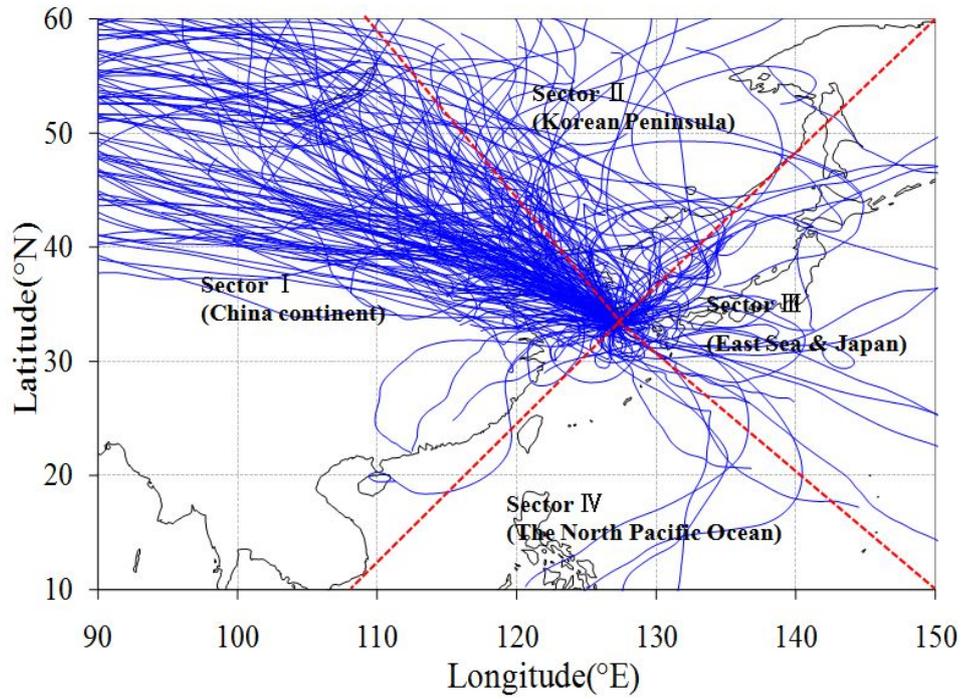


Figure 29. Backward trajectories Gosan area of Jeju Island during the study.

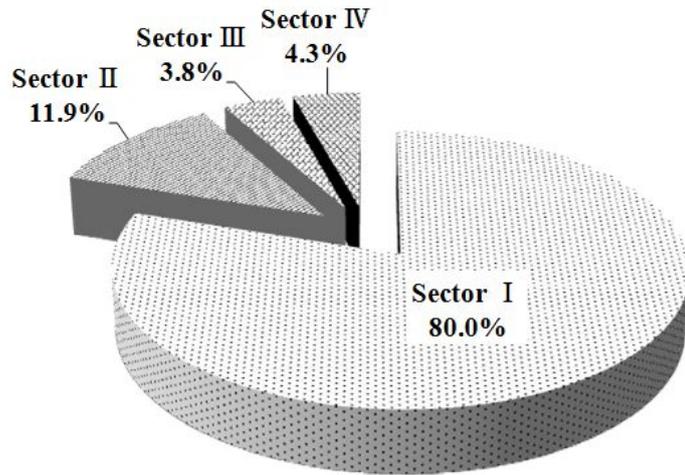


Figure 30. Frequency ratios by four sectional inflow pathways of air mass moving into Gosan area.

4.3.2 기류 이동구간별 이온농도 비교

기류의 이동경로에 따른 에어로졸 성분 농도를 비교하기 위하여 앞에서 분류한 권역별로 TSP, PM_{2.5} 이온성분의 농도를 상호 비교하였다. 그리고 그 결과를 Table 25~26, Figure 31~34에 나타내었다.

TSP 에어로졸의 농도를 보면, nss-SO₄²⁻ 농도는 I 구간(7.07 μg/m³) > II 구간(6.58 μg/m³) > III 구간(5.59 μg/m³) > IV 구간(2.81 μg/m³) 순으로 높은 농도를 나타내었다. 이처럼 nss-SO₄²⁻는 중국대륙에서 유입되었을 때 가장 큰 농도를 나타내었고, 북태평양지역인 IV구간에서 이동했을 때 2.81 μg/m³로 다른 구간 보다 훨씬 낮은 농도를 나타내었다. NH₄⁺ 성분은 I 구간(1.92 μg/m³) > II 구간(1.77 μg/m³) > III 구간(1.67 μg/m³) > IV 구간(0.66 μg/m³)으로 nss-SO₄²⁻와 마찬가지로 I 구간에서 가장 높은 농도를 나타내었다. NO₃⁻의 성분은 I 구간(2.67 μg/m³) > IV 구간(2.14 μg/m³) > II 구간(2.05 μg/m³) > III 구간(1.21 μg/m³) 순으로 이 성분 역시 대체적으로 기류가 중국 또는 한반도로부터 유입 되었을 때 비교적 높은 농도를 나타내었다. 또한 토양기원 성분인 nss-Ca²⁺는 I 구간에서 0.45 μg/m³로 가장 높은 농도를 나타내었고, IV구간 농도는 0.12 μg/m³로 훨씬 낮은 농도를 나타내었다.

PM_{2.5} 에어로졸에서는 nss-SO₄²⁻이 I 구간(5.99 μg/m³) > II 구간(5.77 μg/m³) > III 구간(4.90 μg/m³) > IV 구간(4.26 μg/m³) 순으로 높은 농도를 나타내었다. NH₄⁺ 역시 nss-SO₄²⁻과 마찬가지로 I 구간(2.15 μg/m³)을 통과하였을 때 높은 농도를 나타내었고, IV구간(1.29 μg/m³)을 통과했을 때 낮은 경향을 보였다. 대체적으로 PM_{2.5} 에어로졸 성분의 기류 구간별 농도는 TSP 에어로졸과 마찬가지로 비슷한 경향을 나타내었다.

TSP 에어로졸의 조성비를 확인해본 결과, I 구간에서는 인위적 성분(nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)의 조성비가 69.9%, 해염 성분(Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺)이 24.5%, 토양 성분인 nss-Ca²⁺이 2.7%이었다. 그리고 II구간에서는 이들 조성비가 각각 74.9, 18.7, 2.2%, III구간은 각각 57.2, 36.7, 0.9%, IV구간은 각각 52.2, 39.3, 1.1%를 나타내었다. 이처럼 TSP 에어로졸의 이온성분 조성을 각 구간별로 비교해 본 결과 중국대륙과 한반도 지역으로부터 기류가 유입될 때 인위적 기원의 성분들의 조성비가 가장 높았고, 해염기원 성분은 북태평양으로부터 기류가 유입되었을 때

높은 조성비를 나타내었다. 또한 중국대륙을 통과했을 때 상대적으로 토양성분의 조성비가 다소 높은 경향을 보였다.

PM_{2.5} 에어로졸의 이온 조성비는 I 구간의 인위 성분(nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)의 조성비가 86.9%, 해염 성분(Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺) 7.1%, 토양 성분(nss-Ca²⁺)은 1.3%로 나타났다. 그리고 II구간에서는 이들 조성비가 각각 90.2, 5.1, 1.2%, III구간은 83.8, 11.4, 0.5%, IV구간은 84.2, 11.5, 0.9%를 나타내었다. PM_{2.5} 이온성분의 경우 인위적 기원 성분의 조성비는 I,II구간인 중국대륙과 한반도 및 시베리아 지역에서 높은 조성을 나타내었으며, III, IV 구간에서 비교적 낮은 조성을 나타내었다. 해염 기원 성분은 TSP 에어로졸과 마찬가지로 IV구간에서 높은 경향을 나타내었다. 반면 토양기원 성분은 I 구간에서 가장 높은 조성을 나타내었다.

Table 25. Sectional concentrations of ionic components corresponding to the inflow pathway of air mass in TSP aerosols.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, Mean \pm SD)			
	Sector I	Sector II	Sector III	Sector IV
H ⁺	0.01 ₂ \pm 0.01 ₆	0.00 ₈ \pm 0.01 ₃	0.00 ₆ \pm 0.01 ₂	0.01 ₀ \pm 0.01 ₃
NH ₄ ⁺	1.92 \pm 1.29	1.77 \pm 0.94	1.67 \pm 0.81	0.66 \pm 0.31
Na ⁺	1.83 \pm 1.24	1.39 \pm 0.98	2.20 \pm 1.73	2.06 \pm 1.03
K ⁺	0.38 \pm 0.29	0.33 \pm 0.26	0.23 \pm 0.17	0.15 \pm 0.05
nss-Ca ²⁺	0.45 \pm 0.52	0.31 \pm 0.26	0.13 \pm 0.05	0.12 \pm 0.07
Mg ²⁺	0.28 \pm 0.18	0.22 \pm 0.12	0.36 \pm 0.30	0.25 \pm 0.09
Cl ⁻	1.80 \pm 1.93	0.91 \pm 0.76	2.88 \pm 4.15	1.91 \pm 2.24
NO ₃ ⁻	2.67 \pm 1.82	2.05 \pm 1.48	1.21 \pm 0.37	2.14 \pm 0.85
nss-SO ₄ ²⁻	7.07 \pm 4.37	6.58 \pm 3.35	5.59 \pm 2.51	2.81 \pm 1.37
HCO ₃ ⁻	0.28 \pm 0.68	0.34 \pm 0.68	0.53 \pm 0.82	0.63 \pm 0.86

Table 26. Sectional concentrations of ionic components corresponding to the inflow pathway of air mass in PM_{2.5} aerosols.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, Mean \pm SD)			
	Sector I	Sector II	Sector III	Sector IV
H ⁺	0.01 ₃ \pm 0.01 ₃	0.01 ₅ \pm 0.01 ₈	0.00 ₉ \pm 0.00 ₇	0.01 ₀ \pm 0.00 ₈
NH ₄ ⁺	2.15 \pm 1.45	2.14 \pm 1.29	1.64 \pm 0.93	1.29 \pm 0.91
Na ⁺	0.40 \pm 0.34	0.26 \pm 0.30	0.54 \pm 0.54	0.72 \pm 1.04
K ⁺	0.27 \pm 0.21	0.20 \pm 0.16	0.11 \pm 0.06	0.09 \pm 0.08
nss-Ca ²⁺	0.15 \pm 0.17	0.12 \pm 0.28	0.04 \pm 0.04	0.08 \pm 0.12
Mg ²⁺	0.08 \pm 0.07	0.07 \pm 0.08	0.07 \pm 0.05	0.10 \pm 0.15
Cl ⁻	0.33 \pm 0.38	0.22 \pm 0.36	0.40 \pm 0.56	0.16 \pm 0.12
NO ₃ ⁻	1.77 \pm 1.76	1.76 \pm 2.22	0.87 \pm 0.61	1.66 \pm 1.92
nss-SO ₄ ²⁻	5.99 \pm 3.96	5.77 \pm 3.10	4.90 \pm 2.41	4.26 \pm 4.29
HCO ₃ ⁻	0.25 \pm 0.48	0.16 \pm 0.25	0.26 \pm 0.28	0.19 \pm 0.14

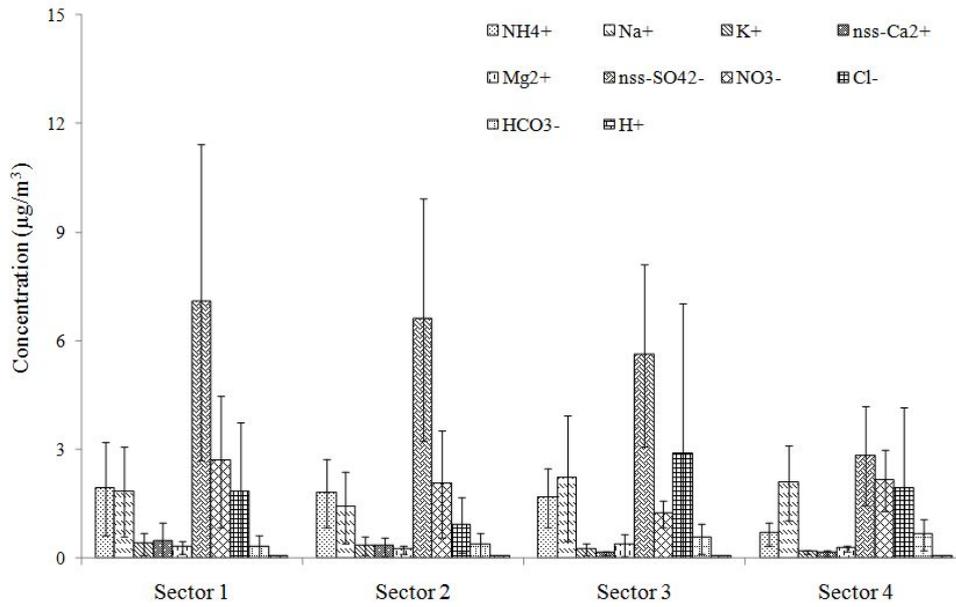


Figure 31. Sectional concentration comparison of ionic components in TSP aerosols.

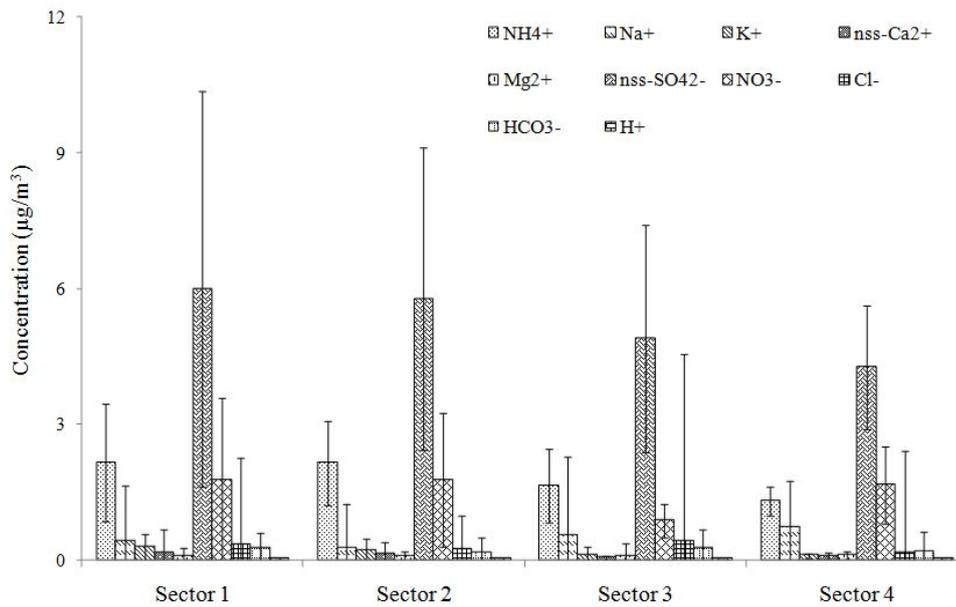


Figure 32. Sectional concentration comparison of ionic components in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols.

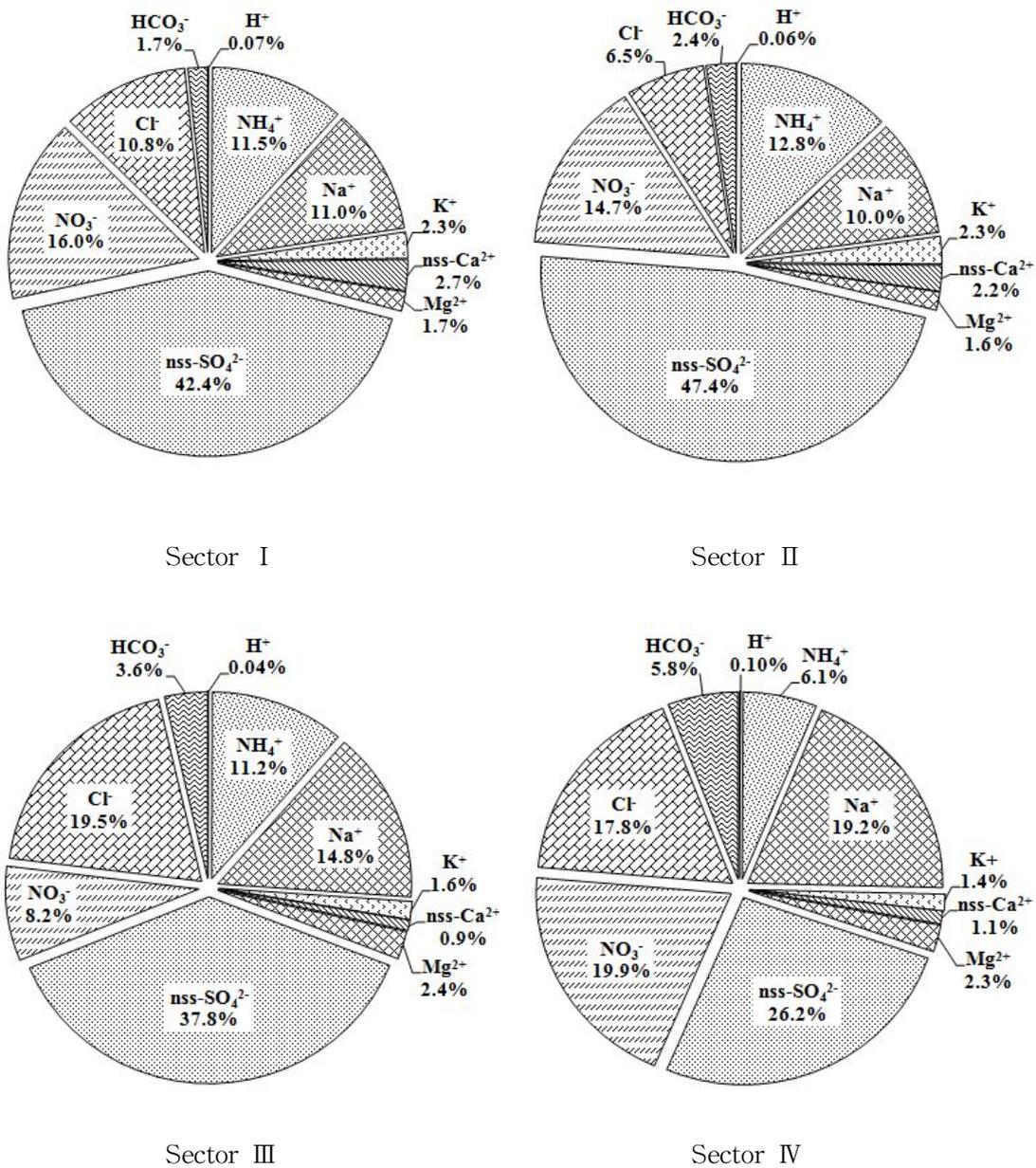


Figure 33. Sectional composition ratios of ionic components in TSP aerosols.

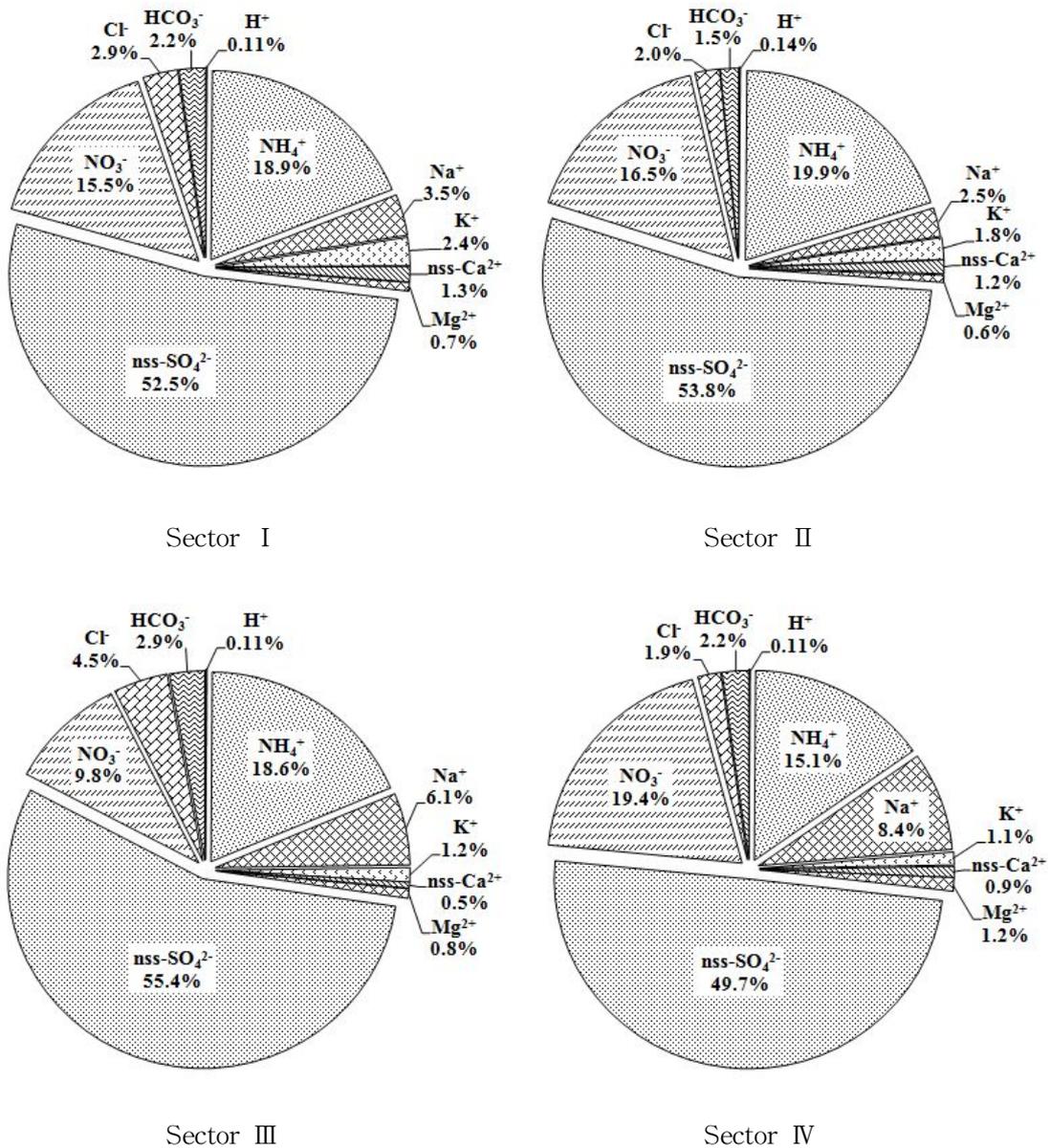


Figure 34. Sectional composition ratios of ionic components in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols.

4.3.3 기류 이동구간별 원소농도 비교

TSP 에어로졸의 원소성분 농도를 구간별로 비교하였고 그 결과를 Table 27, Figure 35~36에 나타내었다. 원소성분들 중 가장 농도가 높은 S은 I 구간 (2727.2 ng/m^3) > II구간 (2716.1 ng/m^3) > III구간(1444.3 ng/m^3) > IV구간 (1227.9 ng/m^3) 순으로, 기류가 중국대륙과 한반도 지역을 거쳐 제주도로 유입되었을 때 더 높은 농도를 나타내었다. 그리고 앞의 이온성분들과 마찬가지로 북태평양에서 공기가 유입되었을 때에는 훨씬 더 낮은 농도를 나타내었다. Zn과 Pb의 농도를 구간별로 살펴보면, 두 성분 모두 I구간에서 각각 41.5 ng/m^3 , 19.5 ng/m^3 로 높은 농도를 보였다. 토양 기원성분을 포함한 대부분 원소성분들이 I구간에서 높은 농도를 보이고, IV구간에서 낮은 경향을 보이는 것으로 확인되었다.

원소성분의 구간별 조성은 I구간에서 인위적 성분인 S, Zn, Pb의 조성비가 47.5%, 해염기원 성분인 Na, Mg이 25.2%, 토양기원 성분인 Al, Ca, Fe의 조성이 21.0%로 나타났다. 그리고 II구간에서는 이들 조성비가 각각 56.5, 18.8, 19.3%, III구간은 42.6, 44.3, 9.4%, IV구간은 41.7, 45.9, 9.1%를 나타내었다. 원소성분의 구간별 조성비를 확인해 본 결과, 중국대륙과 한반도 지역을 통과 할 때 인위적 기원 성분의 조성비가 높게 조사되었고, 북태평양을 통과할 때 해염기원 성분이 높은 조성비를 나타내었다. 또한, 토양기원 성분은 I구간인 중국대륙을 통과할 때 더 높은 조성비를 나타내는 것으로 조사되었다.

Table 27. Sectional concentrations of elemental components corresponding to the inflow pathway of air mass in TSP aerosols.

Species	Concentration (ng/m ³ , Mean±SD)			
	Sector I	Sector II	Sector III	Sector IV
S	2727.2±2043.5	2716.1±2255.9	1444.3±394.4	1227.9±900.6
Na	1172.3±984.7	706.6±694.9	1315.2±1206.6	1191.5±734.1
Al	413.2±522.9	361.0±426.3	134.8±21.8	107.0±45.6
Fe	407.6±488.3	329.0±377.6	73.5±32.4	80.9±52.3
Ca	404.3±534.5	256.5±287.7	117.6±54.8	84.5±29.9
K	307.7±290.5	208.7±240.0	99.0±38.1	62.8±47.5
Mg	306.9±288.5	214.3±203.9	203.6±155.3	173.2±78.5
Zn	41.5±33.7	40.4±35.1	12.9±15.7	7.8±11.1
Pb	19.5±21.6	14.1±14.4	4.3±4.6	4.9±8.4
Ti	19.3±27.1	17.7±28.5	6.1±2.0	11.2±7.9
Mn	16.3±17.0	13.5±18.8	3.4±4.0	7.7±16.0
Cu	5.2±4.2	4.7±3.0	2.4±2.4	2.7±2.9
Ba	4.9±6.7	3.7±3.5	2.7±1.7	3.1±3.5
V	3.7±3.6	4.3±3.8	3.5±1.8	3.6±1.9
Sr	3.2±3.6	1.8±2.3	1.5±1.0	1.1±0.4
Ni	2.5±2.4	2.4±1.9	1.1±1.0	1.4±1.3
Cr	2.2±2.3	1.9±1.6	1.1±0.7	0.6±0.6
Cd	0.7±0.6	0.7±0.7	0.7±0.4	0.3±0.3
Co	0.7±1.8	0.3±0.4	0.3±0.3	0.1±0.1
Mo	0.4±0.3	0.5±0.4	0.4±0.3	0.3±0.3

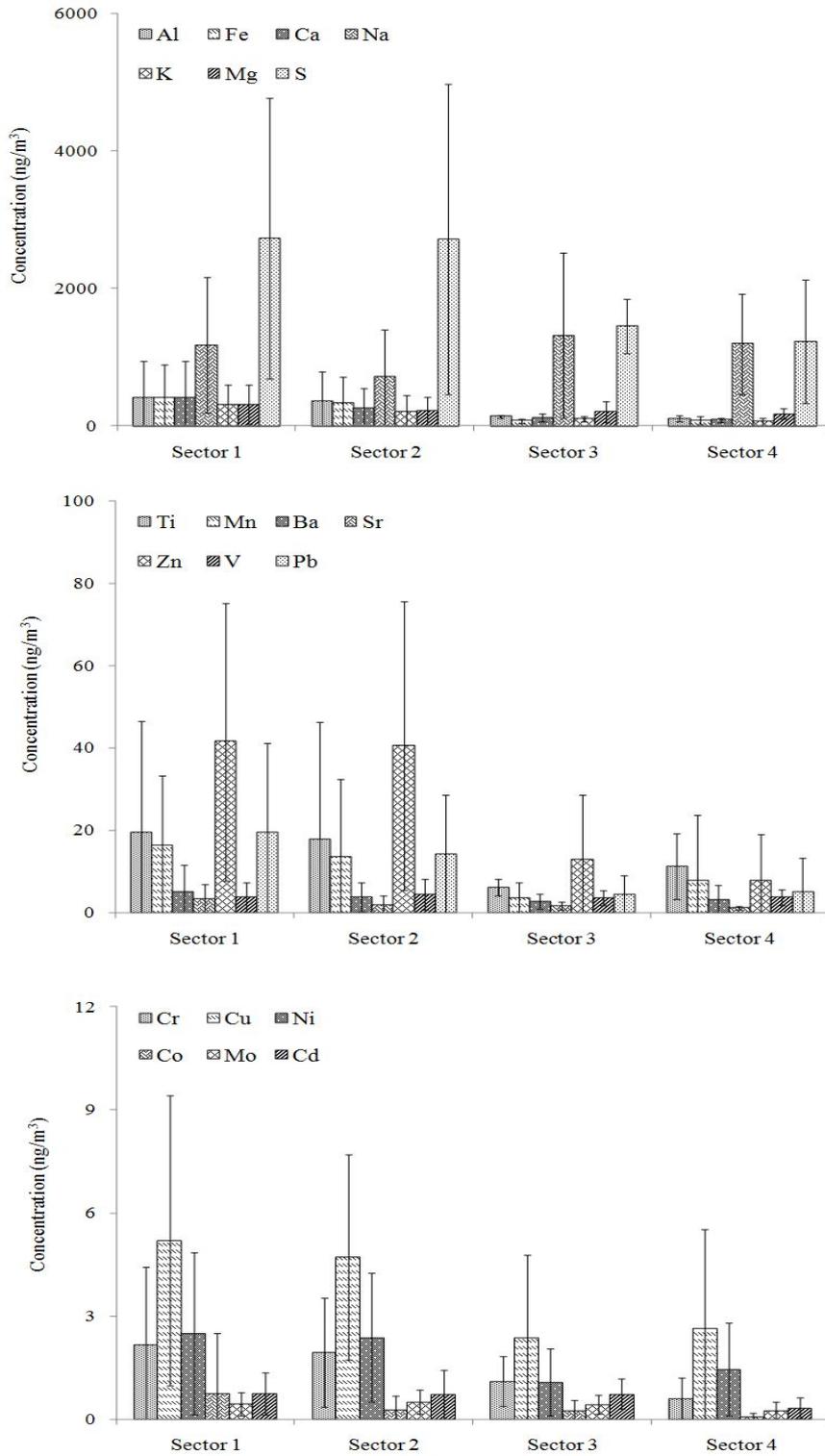
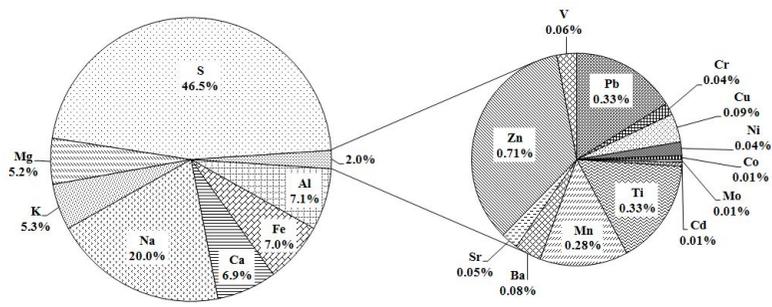
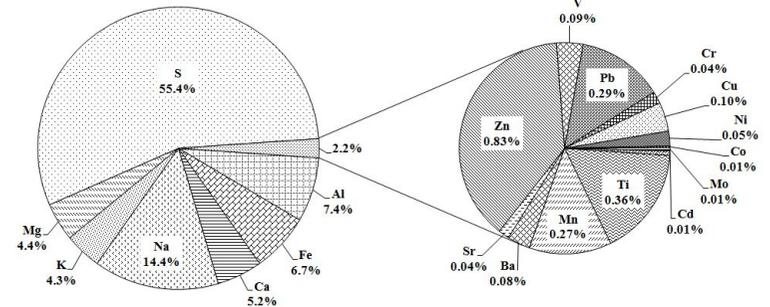


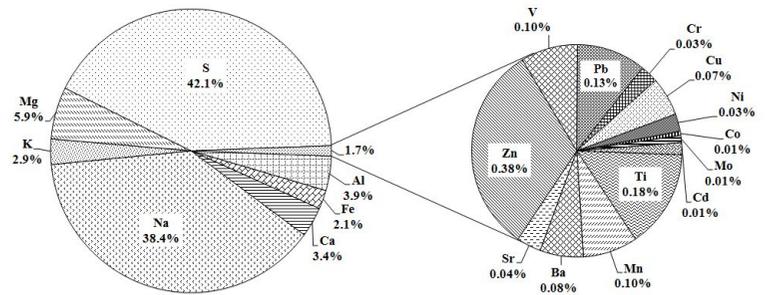
Figure 35. Sectional concentration comparison of elemental components in TSP aerosols.



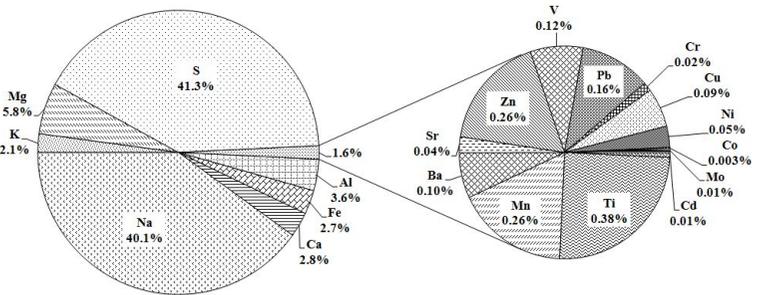
Sector I



Sector II



Sector III



Sector IV

Figure 36. Sectional composition ratios of elemental components in TSP aerosols.

IV. 결론

국내 배경지역인 제주도 고산측정소에서 2008~2011년에 TSP, PM_{2.5} 대기 에어로졸을 채취하여 주요 성분을 분석하였다. 그리고 분석 결과로부터 대기 에어로졸의 계절별 화학조성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 수용성 이온성분의 이온수지를 비교한 결과, 양이온과 음이온 당량농도 합 간의 상관관계수(r)가 TSP과 PM_{2.5} 에어로졸에서 각각 0.996, 0.992로 양호한 상관성을 나타내었다.
- 2) TSP 에어로졸의 이온성분은 2차 오염물질인 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻이 높은 농도를 나타내었고 그 조성은 74.1%이었다. 그리고 해염성분(Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺)은 20.1%, 토양성분(nss-Ca²⁺)은 2.2%의 조성을 나타내었다. 또 원소성분은 S가 가장 높고 다음으로 Al, Fe, Ca 등이 높은 농도를 나타내었다. 원소성분은 인위 성분(S, Zn, Pb)이 53.3%, 해염 성분(Na, Mg) 22.5%, 토양 성분(Al, Fe, Mg)이 18.3%의 조성비를 나타내었다.
- 3) PM_{2.5} 에어로졸의 수용성 이온성분 농도는 nss-SO₄²⁻가 가장 높고, 다음으로 NH₄⁺, NO₃⁻ 등이 높은 농도를 나타내었다. 그리고 조성은 인위 성분(nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻) 88.6%, 해염 성분(Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺) 6.2%, 토양 성분(nss-Ca²⁺) 0.9%의 조성을 나타내었다.
- 4) 에어로졸 성분들의 PM_{2.5}/TSP 농도비는 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, K⁺이 각각 0.83, 0.77, 0.65로 이들 성분들은 대체적으로 미세입자에 분포하였다. 반면에 해염기원의 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺은 PM_{2.5}/TSP 농도비가 각각 0.23, 0.21, 0.29, 토양 기원의 nss-Ca²⁺은 0.31로 이들 성분들은 조대입자 영역에 분포하였다.
- 5) 계절별 농도는 TSP 에어로졸에서 nss-SO₄²⁻이 봄과 여름철, NO₃⁻과, NH₄⁺은 봄철에 높은 농도를 나타내었고, 대부분의 원소성분은 봄철에 높은 경향을 보였다. PM_{2.5}에서는 대부분이 봄철에 높은 농도를 나타내었고, nss-SO₄²⁻만 여름철에 농도가 다소 증가하는 경향을 보였다. 월별로는 TSP 에어로졸에서

nss-SO₄²⁻는 5월에 높고, NO₃⁻은 3월, NH₄⁺은 4월에 높은 농도를 나타내었다. PM_{2.5} 에어로졸에서는 nss-SO₄²⁻는 6월, NO₃⁻과 NH₄⁺은 4월에 가장 높은 농도를 나타내었다.

- 6) NH₃에 의한 중화율은 TSP과 PM_{2.5} 에어로졸에서 각각 59.8, 76.5%, CaCO₃에 의한 중화율은 각각 10.5, 5.5%이었다. 계절별로는 TSP에서 NH₃ 중화율은 여름철, CaCO₃에 의한 중화율은 봄철에 증가하였고, PM_{2.5}에서는 계절별로 큰 차이를 보이지 않았다.
- 7) 기상조건에 따라 비교한 결과에서 TSP는 nss-Ca²⁺, Al, Fe, Ca의 황사/비현상일 농도비가 각각 8.4, 13.3, 11.9, 10.6로 황사 시에 현저하게 증가하였다. 반면에 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 연무/비현상일 농도비는 각각 2.6, 2.3, 2.9이고, 안개-박무/비현상일은 1.7, 1.1, 1.7로 연무 시에 높은 농도를 나타내었다. 또한 PM_{2.5}에서 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 연무/비현상일 농도비는 각각 2.7, 3.4, 3.1 이었고, 안개-박무/비현상일은 1.5, 1.3, 1.6으로 연무 시에 인위적 기원 성분의 농도가 크게 증가하였다.
- 8) 요인분석법으로 발생기원을 조사해본 결과, TSP 에어로졸은 토양 영향이 가장 크고, 다음으로 해염, 인위 영향을 받고 있는 것으로 조사되었다. 반면에 PM_{2.5} 에어로졸은 인위적 요인이 가장 크고, 다음으로 해염, 그리고 토양 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.
- 9) 역궤적 분석법에 의해 에어로졸 성분의 농도를 유입경로별로 비교해 본 결과, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, S, Pb, Zn 등은 대체적으로 기류가 중국 대륙으로부터 유입 되었을 때 농도가 높고, 상대적으로 북태평양이나 동해를 통과 했을 때 낮은 경향을 보였다. 특히 토양기원의 nss-Ca²⁺, Al, Fe, Ca 성분들은 기류가 중국으로부터 유입되었을 때 높은 농도를 나타내었다.

V. 참 고 문 헌

- 1) 강공언, 오인교, 김희강 (1999) 익산지역 강수의 계절별 산성도와 화학현상, 한국대기환경학회지, 15(4), 393-402.
- 2) 강병욱 (1998) 수용모델을 이용한 $PM_{2.5}$ 의 배출원 추정-청주지역을 중심으로, 건국대학교 박사학위 청구논문.
- 3) 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주(2003) 1997~2001년 제주도 고산지역 $PM_{2.5}$ 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
- 4) 고희정 (2010) 제주도 고산지역 대기 총부유분진의 화학조성에 미치는 영향인자 연구, 제주대학교 박사학위 청구 논문.
- 5) 국립환경과학원 (2004) 차세대 핵심환경기술개발사업미량독성 유해물질의 장거리 이동 특성분석과 영향평가 기술(II) - 에어로솔 및 유해물질 측정 분석
- 6) 국립환경과학원 (2007) 장거리이동 입자상물질의 화학적 특성과 거동에 관한 연구(III).
- 7) 김광래, 김영두, 차영섭, 윤중섭, 김민영, 이재영, 김신도 (2003) 서울지역의 TSP, PM_{10} , $PM_{2.5}$ 의 농도변화에 관한 연구, 대기환경학회 추계학술대회논문집, 343-344.
- 8) 김광래, 김영두, 유인철, 차영섭, 박찬구, 이상철, 어수미, 윤중섭, 김민영 (2002) 서울지역의 부유먼지 중 중금속 농도에 관한 연구 -양재동 지역-, 서울특별시보건환경연구원보 제38호, 340-347.
- 9) 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003) 고산에서 측정한 $PM_{2.5}$ 이온 농도 특성: 1998~2002년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(3), 333-343.
- 10) 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2004) 고산에서 측정한 입자상 질산염 농도 특성; 1998~2002년 $PM_{2.5}$ 와 TSP 측정자료, 한국 대기환경학회지, 20(1), 119-128.
- 11) 김성천, 강달선, 차영희 (2000) 대기 부유분진의 입경별 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 26(2), 108-115.

- 12) 김영두, 안미진, 최용석, 엄정훈, 김광래, 윤중섭, 김민영 (2003) 서울지역 부유먼지 중 중금속 농도에 관한 연구-양재동지역, 보건환경연구원 2003, 39, 376-384.
- 13) 김영덕, 오홍석 (2002) 동해안 지역의 $PM_{2.5}$ 특성에 관한 연구-강원도 양양을 중심으로, 한국풍공학회지, 6(1), 76-83.
- 14) 김영성 (2003) 대기 중 잔류성 유기오염물질로가 중금속의 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 26(2), 113-132.
- 15) 김용표, 김성주, 진현철, 백남준, 이종훈, 김진영, 심상규, 강창희, 허철구 (1996) 제주도 고산에서의 1994년 여름 측정 : (I) 입자 이온 조성, 한국대기보전학회지, 12(3), 297-306.
- 16) 김운수 (1997) 서울시 미세먼지 저감 및 관리방안, 서울시정개발연구원, 178.
- 17) 김원형, 강창희, 정덕상, 고희정, 이원 (2008) 한라산 1100고지 총부유분진 (TSP)의 조성 및 오염 특성, Analytical Science & Technology, 21(4), 304-315.
- 18) 김행범 (2011) 제주도 고산지역과 한라산 1100고지 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 에어로졸 성분의 배경농도 비교, 제주대학교 석사학위 청구 논문
- 19) 김현재, 안준영, 문광주, 김종춘, 김정수, 이민도, 이석조, 전하은, 오준, 최진수, 박승명, 박종성, 이상욱, Arun Kumer Reddy Loka, 신은상 (2010) $PM_{2.5}$ 의 물리·화학적 특성에 관한 연구, 환경관리학회지, 16(2), 81-88.
- 20) 나덕재, 이병규 (2000) 산업도시 대기 중 PM_{10} 의 농도 및 금속원소 성분의 특성연구, 16(1), 23-35.
- 21) 문길주 (1999) '동북아 대기오염 장거리이동과 환경보전협력방안에 관한 조사 (IV)', 국립환경연구원 연구보고서.
- 22) 문광주, 한진석, 공부주, 정일록, Steven S. Cliff, Thomas A. Cahill, Kelvin D. Perry (2006) PMF 분석을 이용한 ACE-Asia 측정기간 중 제주도 고산지역 입자상 물질의 입경별 발생원 추정, 한국대기환경학회지, 22(5), 590-603.
- 23) 박기철 (2009) 1994년 이후 사천공항 안개의 특성변화와 예측에 관한 연구, 부경대학교 석사학위 청구 논문.
- 24) 박민하, 김용표, 강창희 (2001) 황사/비황사의 입자 조성 변화: 1993~1996년

- 봄철고산 측정자료, 한국대기환경학회지, 17(6), 487-492.
- 25) 박정호, 최금찬 (1996) 강수에 의한 대기 에어로졸 입자의 세정 특성, 한국대기보전학회지, 12(2), 159-165.
- 26) 신은상 (2002) 서울지역의 PM₁₀ 중 미량원소의 특성 평가, 한국대기환경학회지, 18(5), 363-372.
- 27) 신훈중, 이태정, 김동술 (1996) 대기부유분진 중 미량 금속원소의 입경별 농도 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 12(1), 66-77.
- 28) 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기환경학회지, 10(2), 98-104.
- 29) 오미석, 이태정, 김동술 (2009) 수원지역 분진의 입경별 이온성분 분포특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 25(1), 45-56.
- 30) 윤마병, 정용승 (1995) 청주-청원 지역에서 관측한 안개와 박무의 특성 연구, 한국대기보건학회지, 12(1), 15-21.
- 31) 이동원 (2010) 배경지역(백령도)에서의 대기오염물질 특성 연구(Ⅲ), 국립환경과학원 보고서
- 32) 이순봉 (2008) 2005~2006년 고산지역 PM_{2.5}, TSP 에어로졸 성분의 발생기원, 제주대학교 석사학위 청구논문.
- 33) 이순봉 (2010) 제주도 고산지역 TSP, PM_{2.5} 대기에어로졸의 조성 및 오염 특성, Analytical Science & Technology, 23(4), 371-382.
- 34) 이승복, 배귀남, 김용표, 진현철, 윤용석, 문길주 (2002) 황해상 덕적도의 대기에어로졸 특성, 한국대기환경학회지, 18(4), 305-316.
- 35) 이종태 (2003) 미세먼지 건강영향에 대한 국내 역학 연구 사례, 한국환경독성학회 춘계학술대회, 129-142.
- 36) 이찬형 (2003) 대구지역 총 부유분진 중 중금속, 한국환경위생학회지, 29(1), 67-73.
- 37) 이혜문, 김동술, 이진홍 (1996) PM-10 내 중금속의 장기간 평균농도 및 위해도 평가, 한국대기보건학회지, 12(5), 555-63.
- 38) 임주연, 진영신, 조경미, 이상삼, 신혜정 (2004) 2003년 5월의 연무 관측 시 에어로졸의 기상·물리·화학 특성, 한국대기환경학회지, 20(5), 697-711.

- 39) 전병일, 황용식, 이혁우, 양아름, 김현성, 설재환, 강영진, 김택훈, 장현석 (2005) 2004년 부산 지역 미세먼지 (PM_{10} , $PM_{2.5}$) 중의 금속 농도 특성, Jour. Korean Earth Society, V. 26, no. 6, 573-583, August 2005.
- 40) 전영신, 임주연, 최병철 (2003) 황사현상과 연무현상에 따른 서울의 봄철 에어로졸 특성, 한국기상학회지, 39, 459-474.
- 41) 전해리, 최수현, 임지영, 박희진, 홍은주, 손부순 (2012) 대기 중 $PM_{2.5}$ 의 중금속 성분의 화학적 특성, 한국환경보건학회지, 38(3), 233-240.
- 42) 조은경 (2009) 2006~2007년 국내 배경지역 봄철 대기 에어로졸의 이온성분 특성, 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, PA43, 416-418.
- 43) 조은경 (2010) 2008년 국내 배경지역 PM_{10} 및 $PM_{2.5}$ 미세먼지의 화학 조성 분석, 제주대학교 석사학위 청구 논문.
- 44) 주재희, 황인조 (2011) 통계학적 해석을 통한 강하분진의 화학적 특성과 약과 공간분포에 관한 연구, 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, 265-265.
- 45) 최금찬, 박정호, 임경택 (1994) 대기 에어로졸 중 음이온 성분에 대한 입경분포의 변화특성, 한국대기보전학회지, 10(2), 124-129.
- 46) 최순호, 최용주, 김영성, 군집분석을 이용한 1997~2005년 7개 도시 황사일의 역계적 분석(2009), 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, 633-634.
- 47) 최은경, 설경, 오시온, 김용표 (2005) 대기 중 이온성분 변화에 의한 서울의 입자질량농도 변화 특성, 서울도시연구 6(1), 59-69.
- 48) 허용수, Herlian Eriska Purta, Dam Duy Hung, 박기홍 (2008) 크기에 따른 대기 중 중금속 입자 측정 연구, 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, 488-489.
- 49) 황길영 (2008) 이어도 해양과학기지에서 관측된 $PM_{2.5}$ 농도와 이온조성, 한국대기환경학회지, 24(5), 501-511.
- 50) A. G. Allen, E. Nemitz, J. P. Shi, R. M. Harrison, and J. C. Greenwood (2001) Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom, Atmospheric Environment 35(27), 4581-4591.
- 51) Alloway (1995) Heavy Metals in Soils.
- 52) Andreae, T. W., M. O. Andreae, and G. Schebeske (1994) Biogenic sulfur

- emissions and aerosols over the tropical South Atlantic, 1. DMS in seawater and in the atmospheric boundary layer. *Journal of Geophysical Research*, 1994.99: 22819-22829.
- 53) Anna Avila (1996) Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in Northeastern Spain for the period 1983 - 1994, *Atmospheric Environment*, 30(9), 1363-1373.
- 54) 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, *Journal of Geophysical Research*, 101(D1), 2011-2023.
- 55) A. Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, N. Kaneyasu, S. Kato, Y. Kajii and S. Hatakeyama, (2007) Transport of anthropogenic aerosols from Asia and subsequent chemical transformation, *Journal of Geophysical Research*, 112(D22S31), doi: 10.1029 / 2006 JD008120, 1-11.
- 56) Bates, T.S., B.K. Lamb, A. Guenther, J. Dignon, and R.E. Stoiber (1992) Sulfur emissions to the atmosphere from natural source. *J. Atmos. Chem.*, 14, 315-337.
- 57) Carmichael G.R., M.S. Hong, H. Ueda, L.L. Chen, K. Murano, J.K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shin (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Journal of Geophysical Research*, 102(D5), 6047-6053.
- 58) Cecilia Arsene, Romeo Iulian Olariu, Pavlos Zampas, Maria Kanakidou, Nikolaos Mihalopoulos (2011) Ion composition of coarse and fine particles in Iasi, north-eastern Romania; Implications for aerosols chemistry in the area, *Atmospheric Environment*, 45(4), 906-916.
- 59) EPA (1982) Air Quality Criteria for Particulate Matter and Sulfur Oxides, Environmental Protection Agency Publ. No. EPA-600/8-82-029.
- 60) 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.

- 61) Galloway, J. N., and W.C. Keene (1989) Processes controlling the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , HCOOH_T and CH_3COO_T in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427-443.
- 62) Gerhard W. and M. Trainer (2000) The influence of canadian forest fires on pollutant concentrations in the United States, *Science*, 288, 324-328.
- 63) Hoell, J.M., D.D. Davis, S.C. Liu, R. Newell, M. Shipham, H. Akimoto, R.J. McNeal, R.J. Bendura, and J.W. Drewry (1996) Pacific Exploratory Mission- West A (PEM-West A): September-October 1991, *J. Geophysical Research*, 101(D1), 1641-1653.
- 64) Huebert. B., T. Bates, P. Russell, J. Seinfeld, M. Wang, M. Uematsu, and Y. J. Kim(2003) An overview of ACE-Asia; Strategies for quantifying the relationships between Asian aerosols and their climatic impacts, *Journal of Geophysical Research*, 108, 18361-18370.
- 65) Ho, K.F., S.C. Lee, C.K. Chan, J.C. Yu, J.C. Chow, X.H. Yao (2003) Characterization of chemical species in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Hong-Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31-39.
- 66) Hopke, P.K. (1985) *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*, John Willy & Sons, New York.
- 67) Huang, X., I. Olmez, N. K. Aras and G. E. Gorden (1994) Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile, *Atmospheric Environment*, 28(8), 1385-1391.
- 68) Huebert (1998) Web page in <http://saga.pmel.noaa.gov/aceasia/prospecus122198.html>.
- 69) Husar, R.B., D.M. Tratt, B.A. Schichtel, S.R. Falke, F. Li, D. Jaffe, S. Gasso, T. Gill, N.S. Laulainen, F. Lu, M.C. Reheis, Y. Chun, D. Westphal, B.N. Holben, C. Gueymard, I. McKendry, N. Kuring, G.C. Feldman, C. McClain, R.J. Frouin, J. Merrill, D. DuBois, F. Vignola, T. Murayama, S. Nickovic, W.E. Wilson, K. Sassen, N. Sugimoto, W.C. Malm. (2001) Asian dust event of April 1998, *Journal of Geophysical Research*, 106(D16),

18317-18331.

- 70) Iwasaka Y., M. Yamato, R. Imasu, and A. Ono (1988) Transport of Asian dust (KOSA) particles; importance of weak KOSA events on the geochemical cycle of soil particle, *Tellus, Ser.*, 40B, 494-503.
- 71) J. S. Lighty, J. M. Veranth and A. F. Sarofim (2000) *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50(9), 1565-1618.
- 72) Kim, Y. J., K.W. Kim, B.K. Lee, and J.S. Han (2006) Fine particulate matter characteristics and its impact on visibility impairment at two urban sites in Korea : Seoul and Incheon. *Atmospheric Environment*, 40, 593-605.
- 73) Kleinman, M.T., B.S. Pasternake. M. Eisenbud. and T.J. Kneip (1980) Identifying and estimating the relative importance of sources of airborne particulates. *Environ. Sci. Technol*, 14, 62-65.
- 74) Kotamarthi V. R. and G. R. Carmicheal, (1993) A modeling study of the long-range transport of Kosa using particle trajectory methods, *Tellus*, 45B, 426-441.
- 75) Lee, Y. & Kang, S. (2001). A catalogue of the seaweeds in Korea. pp. [8], 1-662. Jeju: Cheju National University Press.
- 76) Liu, X. (2002) National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Beijing, China, personal communication.
- 77) McMurry, P.H., Shepherd, and J.S. Vickery (2004) *Particulate Matter Science for Policy Makers*, Cambridge University Press, 235-281.
- 78) Md. Firoz Khan, Yuichiro Shirasuna, Koichiro Hirano, Shigeki Masunaga (2010) Characterization of $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ and $PM_{>10}$ in ambient air, Yokohama, Japan, *Atmospheric Research*, 96, 159-172.
- 79) Möller, D. (1990) The Na/Cl ratio in rainwater and the sea salt chloride cycle, *Tellus*, 42B, 254-262.
- 80) Moon, K. C., S. G. Shim, Y. S. Ghim, Y. P. Kim, and S. D. Kim (1997) Air quality changes of the seoul metropolitan area from year 1985 to

- 1995, Environmental Research Forum, 7, 45-50.
- 81) NARSTO (2003) Particulate Matter Science for Policy Makers: A NARSTO Assessment Chapter 3 (see <http://www.cgenv.com/Narsto/>).
- 82) Nguyen, B. C., B. Bonsang, and A. Gaudary(1983) The role of the ocean in the global atmospheric sulfur cycle. Journal of Geophysical Research, 88, 10903-10914.
- 83) Nishikawa, M., S. Kanamori, N. Kanamori, and T. Mozoguchi (1991) Kosa aerosol as eolian carrier of anthropogenic material. Science of The Total Environment, 107, 13-27.
- 84) Oravisjarvi, K., K. L. Timonen, T. Wiikinkoski, A. R. Ruuskanen, K. Heinanen and J. Ruuskanen, (2003) Source contributions to PM_{2.5} particles in the urban air of a town situated close to a steel works, Atmospheric Environment, 37(8), 1013-1022.
- 85) 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.
- 86) Ro C. U., K.Y. Oh, H.K. Kim, Y. Chun, J. Osan, J. Hoog, and R. Grieken (2001) Chemical speculation of individual atmospheric particles using low-Z electron probe X-ray microanalysis: characterizing Asian Dust deposited with rainwater in Seoul, Korea, Atmospheric Environment, 35, 4995-5005.
- 87) R. L. Arndt, G. R. Carmichael and J. M. Roorda (1998) Seasonal source : Receptor relationships in asia, Atmospheric Environment, 32(8), 1397-1406(1998).
- 88) Roscoe B. A., Hopke P. K., Dattner S. L. and Jenks J. M., (1982) The use of principal monponent factor analysis to interpret particulate compositional data sets, JAPCA, 32(6), 637-642.
- 89) Schwartz J. (1999) Air pollution and hospital admissions for heart disease in eight U.S. counties, Epidemiolog, 10(1), 17-22.

- 90) Seinfeld, J. H. and S.N. Pandis (1998) Atmospheric Chemistry and Physics; From air pollution to climate change, John Wiley & Sons Inc., 1326.
- 91) Simpson, R. W. and H. Xu (1994) Atmospheric lead pollution in an urban area-Brisbane, Australia, Atmospheric Environment, 28(19), 3073-3082.
- 92) Takamura T, N. Sugimoto, A. Shimizu, A. Uchiyama, A. Yamazaki, K. Aoki, T. Nakajima, B.J. Sohn, H. Takenaka (2007), Aerosol radiative characteristics at Gosan, Korea, during the Atmospheric Brown Cloud East Asian Regional Experiment 2005, Journal of Geophysical Research, 112(D22S36), doi: 10.1029/2007JD008506. 1-12.
- 93) Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen, and A. Zheng (2005a) The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing, Atmospheric Environment, 39(21), 3771-3784.
- 94) 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_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai, Atmospheric Environment, 40(16), 2935-2952.
- 95) Willison, M.J., A.G. Clarke, and E.M. Zeki (1985) Seasonal variation in atmospheric aerosol concentration and composition at urban and rural sites in Northern England, Atmospheric Environment, 19(7), 1081-1089.
- Pio C. A., M. A. Cerqueira, L. M. Castro, and M. L. Salgueiro (1999) Sulfur and nitrogen compounds variable in variable marine/continental air masses at the southwest European coast, Atmospheric Environment, 30(18), 3115-3127.
- 96) Zinder, B., T. Schumann and A. Waldvogel (1988) Aerosol and hydrometeor concentrations and their chemical composition during winter precipitation along a mountain slope-II, Atmospheric Environment, 22(12), 2741-2750.