

제주도 대기 분진 중 미량금속의 농도 특성

Trace Metals in Airborne Particulates Collected at Cheju Island, Korea

최 만 식 · 박 은 주¹⁾

기초과학지원연구소 동위원소분석팀

¹⁾기초과학지원연구소 서울분소 정밀분석연구팀

(1999년 7월 19일 접수, 1999년 11월 10일 채택)

Man Sik Choi and Eunjoon Barg¹⁾

Isotope Research Lab., Korea Basic Science Institute

¹⁾Seoul Branch, Korea Basic Science Institute

(Received 19 July 1999; accepted 10 November 1999)

Abstract

Total 76 aerosol samples were collected at Sungsan in Cheju Island by high volume air sampler for 1 year, from May 1995 to April 1996, and were analyzed for major elements (Na, Mg, Ca, Al, Fe) and trace elements (Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, U) by ICP/AES and ICP/MS. This study aims to determine the concentrations of trace metals and their seasonal variations in the atmosphere of Cheju Island, where is the remote area from pollution sources and also is the midway of transport of Asian continental materials into the western North Pacific.

The concentrations of Na and Mg contributed by sea-salt aerosols were similar to those in the western part of Cheju island (Kosan) and in the western coast of Korea (Mallipo). They showed the highest value in summer and the lowest in spring and winter. Crustal metals (Al, Fe, Ca, Mn, Co, U) were 2~3 times lower than those of Mallipo. These metals showed the lowest values in summer and the highest in spring. Pollution-derived metals (Zn, Cd and Pb) were 2~4 times lower than those in Mallipo.

Some elemental ratios in aerosols grouped by three wind directions (north-northwest, east, and south-southwest) such as Fe/Al and Pb/Zn are presented as useful tracers indicating source areas, and their differentiation may be explained by geology and fuel types of source areas.

Key words : airborne particulates, trace metals, natural sources, seasonal variations

1. 서 론

대양 뿐만 아니라 연안 해역의 물질 수지에 대기를 통한 유입이 매우 중요한 역할을 한다. 특히 동

아시아 대륙은 태평양으로 유입하는 육상 기원물질의 주요 근원지가 되며 이들 물질의 이동이 주로 대기를 통해 이루어진다. 또한 대기를 통한 장거리 수송으로 대기 중 금속들의 화학적 성질이 변화하여 근원지와는 다른 상태로 해양으로 유입되므로

근원지 부근에서의 대기 중 화학적 특성 연구는 해양의 물질 수지 연구에 필수적이다.

제주도는 동아시아에서 대기를 통해 대양으로 물질이 이동되는 중간 지점으로 한반도와 100 km 이상, 중국과는 500 km 이상, 일본과는 250 km 이상 떨어져 있고 자체적인 오염원이 거의 없는 청정지역이기 때문에 이동되는 물질들의 화학적 특성을 파악하는데 좋은 위치가 된다. 특히 본 연구의 시료 채취 지점인 성산은 연 평균 강수량이 약 1900 mm (1991년부터 1995년까지 5년 평균)에 이르러 우리나라 대기질의 배경농도(background level)를 측정하기에 적합한 지역으로 판단된다.

대기 분진 중의 금속은 광역적인 분진의 근원지를 추적하는데 뿐만 아니라 그 금속의 강하량을 추정하는데 활용되고(Arimoto *et al.*, 1995; Duce *et al.*, 1991, 1983; Rahn and Lowenthal, 1984) 또한 대기 오염 수준의 지표로 활용된다. 대기 오염 정도를 평가하기 위해서는 비교군 즉 금속물질의 배경 값이 필요한데, 이러한 배경 값에는 일시적인 농도 수준보다는 계절적 변화에 대한 정보도 중요하다. 특히 동아시아 지역에서는 봄철에 황사현상이 있어 대기 중 먼지 농도가 높고, 여름에는 강우가 집중되어 먼지 농도가 낮아지는 계절적 변화를 보이므로 대기 중 금속 농도도 계절적으로 변화할 것이다.

광역적인 분진의 근원지를 추적하기 위해 분진의 화학적 성분과 기상 자료를 함께 이용하기도 하는데 주로 원소의 비율(Keeler and Samson, 1989; Rahn and Lowenthal, 1985, 1984)이나 동위원소 비율(Mukai *et al.*, 1994; Hopper *et al.*, 1991; Sturges and Barrie, 1987)을 사용한다. 동아시아권에서 근원지별 화학적 신호로 이용된 경우는 As/Sb, Se/Sb, non-crustal V/Sb의 값으로 중국과 러시아 기원의 분진을 구분하였고(Rahn *et al.*, 1989), Pb/Zn 비율 및 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 와 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 비율로 부터 일본과 중국 및 한국 기원의 분진을 구분할 수 있었다(Mukai *et al.*, 1994, 1990).

본 연구는 주변의 오염원이 비교적 적고 연 강수량이 매우 커서 한반도의 배경 대기라 할 수 있는 제주도 성산 대기 중 입자성 금속의 농도 수준, 계절적 변화 및 화학적 조성과 기상 자료에 의한 근원지를 나타낼 수 있는 금속 비율을 제시하고자 한다.

2. 시료 포집 및 분석 방법

2.1 시료 포집

제주도는 한반도 남해 연안에서 약 100 km 정도 남쪽에 위치하고 해발 1950 m의 한라산이 완만하게 해안까지 영향을 주며 단축 41 km 장축 73 km인 타원형의 섬이다(그림 1). 지형 형태로 보면 고도 200 m 이하의 해안지대가 섬 전체 면적의 55.3%를 차지하며 주거지를 비롯하여 농경지 및 과수원으로 이용되고 있고 해발 200~500 m의 중산간 지대는 목장을 비롯하여 관광지와 유흥지가 되고 있다. 또 해발 500~1000 m의 산지는 산림 및 목야지로 이용되고 1000 m 이상은 한라산 국립공원으로 지정 보호되고 있다. 본 연구의 시료채취 장소는 제주도의 동쪽 단의 해안에 위치하며 시료는 성산포 기상 관측소 노장에서 채취하였다. 시료채취 장소 주변은 바다 쪽으로는 바위들로 이루어진 해변이 있고 약간의 경작지와 낮은 수풀로 이루어진 야산으로 둘러 싸여 있다.

시료 채취 지역인 제주도 성산은 월 평균 기온이 3~27°C 범위이고, 월 평균 상대습도는 63~85% 범

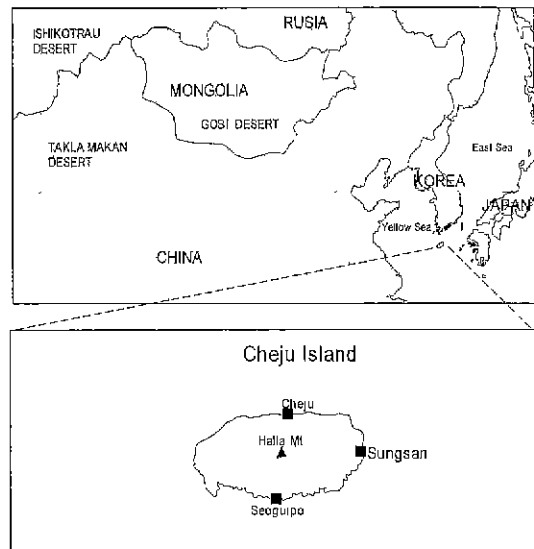


Fig. 1. Map showing the sampling position (Sungsan) of this study. Cheju Island is located on the line of transport path of continental materials into the ocean.

Table 1. Meteorological parameters at Sungsan in Cheju Island, Korea.

	Wind speed (m/sec)	Wind direction	T. (°C)	R.H (%)	Prec (mm)
May-95	2.7	NNW, S	15.9	66	256
Jun -95	2.7	N-NNW SE	19.3	74	205
Jul -95	3.0	WSW, SW, NNW	24.3	81	779
Aug -95	2.7	WSW, SW	27.2	77	243
Sep -95	3.0	WSW, NE, SE	21.5	70	132
Oct -95	3.1	NNW, E	17.8	69	61
Nov -95	3.3	N-NNW	11.0	63	58
Dec -95	3.5	NNW	5.5	69	32
Jan -96	3.7	NNW, S	4.6	70	50
Feb -96	4.0	NNW	3.5	69	39
Mar -96	3.8	NNW, SSE	8.0	67	264
Apr -96	3.2	NNW S	11.0	63	84

T temperature
R H relative humidity
Prec. precipitation

위로 여름철에 다습하고 겨울철에 건조하다. 지상의 월 평균 풍속은 2.3~4.0 m/s로 겨울철에 비교적 강하고 여름철에 약하다 또한 풍향도 겨울철에는 주로 북-북북서 계열이고 여름철에는 남서, 서남서풍이 우세하며 봄과 가을철에는 남동 및 북동 계열의 바람도 있다(표 1). 그리고 강수량은 여름철에 집중되며(연 총강수량의 60~70%) 봄철 3월에도 약 10%의 강수량을 보인다. 연 총 강수량은 최근 5년 동안 평균 1900 mm로 본 연구 지역은 한반도에서 강수량이 최대인 지역 중의 한 곳이라 할 수 있다.

분진 시료는 미국 Andersen사의 high volume air sampler를 이용하였고 사용한 여지는 셀룰로즈 재질의 Whatman 41이었다. 분진은 95년 5월부터 96년 4월까지 총 76개를 매월 6~8개씩 맑은 날을 선택하여 60 m³/hr 유량으로 24시간 단위로 포집하였으며 포집동안 변화하는 유량은 자동 유량 보정기를 이용하여 모터의 속도를 조정하여 유량을 유지하였다. 시료 포집기는 외부 및 내부 재질이 코팅된 알루미늄이었으나 여지가 닫는 부분은 스테인레스 재질이어서 여지 받침대는 아크릴과 테플론 망으로 제작하여 포집기에 의한 금속 오염을 최소화하였다. 시료의 바탕값(blank)은 모터를 가동하지 않은 채 시료 포집기와 동일하게 24시간동안 방치한 여지를 시료와 같은 방법으로 금속을 분석하여 얻었으며, 시료 분석값에서 이를 보정하였다. 또한 포집된 분진에 주변 토양의 영향을 평가하기 위하여 연

구 기간 중 토양 시료를 3개 채취하여 금속 성분을 분석하였다.

2. 2 시료 전처리 및 분석 방법

포집한 분진 시료는 두 번 접어 비닐백에 넣어 분석 시까지 상온에서 보관하였다. 토양시료는 건조 오븐에서 60°C로 건조시킨 후 아게이트 모르타르에서 곱게 빻아 200 mesh 나일론 채로 걸러서 분석 시까지 보관하였다.

분진 시료의 산분해 및 분석 방법은 최만식 외(1995)의 방법과 같은데 이를 간단히 요약하면 다음과 같다. 즉, 포집한 분진의 약 10분의 1을 세라믹 가위로 잘라 혼합산(불산: 질산: 과염소산=4:4:1) 5 ml와 테플론 가압용기를 사용하여 산분해하였다. 그리고 토양 시료는 산 분해시 혼합산(불산: 질산: 과염소산=4:4:1)을 두 번 처리한 것을 제외하면 분진 시료와 동일하다. 산 분해한 분진 및 토양 시료에 대해 Na, Mg, Al, Ca, Fe, Mn은 ICP/AES (SHIMADZU ICPS1000-III model)로 그리고 Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, U은 ICP/MS (FISON PQ3 STE model)로 분석하였다. 본 연구에서 사용한 여지에는 Cu 및 Zn가 많이 포함되어 있었는데 Cu의 경우 시료와 유사한 수준이었고 Zn는 시료의 약 10% 정도 이어서 Cu 자료는 제외하였다. 시료 분석의 정밀도와 정확도를 보기 위하여 NIST의 표준물질 1646과 USGS의 해양 퇴적물 표준물질 MAG-1을 3회 분석하여 기준값과 비교하였는데, 분석 오차는 원소에 따라 달랐지만 대개 10~20% 수준이었다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 제주도 대기 중 금속 농도

포집한 분진의 금속 성분 및 포집시 주 풍향을 표 2에 요약하였다. 시료 포집시 풍향은 계절에 따라 뚜렷한 변화를 보였는데 여름철인 7, 8월에는 주로 S, SW, SSW, WSW 등의 남서풍 계열이, 겨울철인 11, 12, 1, 2월에는 주로 N, NNW 계열의 바람이 불었다. 연구 기간동안 대기 중 금속들의 농도 범위는 원소에 따라 다양했으며 최대값과 최소값의 비율은 약 20배(Fe, Mn, Co, Ni, Pb, U)에서 최대 200배(Cd)까지 큰 변화를 보였다. 대기 중 금속의 농도는 근원지의 차이에 의해 변화할 수도 있지만 시료

Table 2. Data of major and trace elements in airborne particulates collected at Sungsan in Cheju island from May 1995 to April 1996.

Sampling Date	Wind direction	Na ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mg ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Al ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ca ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fe ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mn (ng/m^3)	Zn (ng/m^3)	Co (ng/m^3)	Ni (ng/m^3)	Cd (ng/m^3)	Pb (ng/m^3)	U (ng/m^3)
26-May-95	SW	1.03	0.73	3.45	1.83	2.01	48.3	48.7	0.81	3.57	1.42	34.8	0.221
5-Jun	N	0.54	0.26	0.93	0.50	0.71	25.0	58.4	0.38	3.32	1.90	71.2	0.237
16-Jun	SE	0.59	0.20	0.93	0.48	0.71	18.8	29.9	0.38	3.37	0.71	28.0	0.079
19-Jun	WSW	2.21	0.57	1.85	1.43	1.15	48.0	102	0.62	3.24	1.03	85.5	0.235
22-Jun	SE	7.76	0.84	0.39	0.36	0.32	7.4	10.1	0.14	1.34	0.27	5.2	0.073
26-Jun	N	0.97	0.28	0.95	0.57	0.60	25.1	71.6	0.39	2.00	5.27	38.6	0.119
27-Jun	NNW	1.14	0.25	0.84	0.43	0.47	17.9	49.2	0.30	1.91	4.69	32.2	0.242
3-Jul	SW	2.75	0.45	0.65	0.41	0.47	15.1	52.8	0.24	2.09	0.60	80.9	0.044
8-Jul	SE	1.57	0.22	0.16	0.22	0.13	7.4	15.5	0.06	1.20	0.06	2.0	0.005
10-Jul	SW	6.02	0.64	0.21	0.35	0.17	6.5	5.2	0.26	1.44	0.04	1.4	0.035
12-Jul	SW	7.00	0.71	0.23	0.47	0.18	4.6	4.9	0.09	0.80	0.10	1.7	0.009
17-Jul	SW	0.79	0.40	1.34	1.06	1.01	32.1	42.7	0.54	4.65	1.51	48.6	0.129
21-Jul	W	11.2	1.13	0.54	0.69	0.40	8.7	5.4	0.19	2.37	0.13	7.5	0.027
27-Jul	SSW	1.85	0.25	0.18	0.14	0.18	5.4	4.4	0.10	2.11	0.06	2.4	0.011
29-Jul	S	0.94	0.18	0.39	0.25	0.33	9.2	16.7	0.18	2.65	0.82	8.1	0.021
1-Aug	SSW	7.72	1.04	0.37	0.56	0.38	8.0	2.4	0.21	1.05	0.09	2.0	0.018
3-Aug	SW	3.64	0.53	0.50	0.47	0.35	7.5	8.6	0.27	1.00	0.14	6.3	0.017
7-Aug	SW	2.07	0.32	0.42	0.29	0.35	8.1	3.9	0.21	0.99	0.06	1.5	0.020
10-Aug	WSW	2.76	0.42	0.45	0.38	0.38	9.6	18.6	0.23	1.30	0.15	5.2	0.024
15-Aug	SSW	0.78	0.15	0.30	0.20	0.28	8.3	9.5	0.16	1.63	0.10	3.7	0.017
18-Aug	SSW	2.91	0.47	0.74	0.39	0.64	13.2	6.5	0.32	1.36	0.35	3.8	0.009
22-Aug	WNW	2.53	0.34	0.14	0.20	0.15	3.5	2.4	0.07	0.50	0.04	1.1	0.013
24-Aug	S	24.4	2.94	0.19	1.16	0.19	4.3	1.2	0.18	0.88	0.02	0.8	0.025
28-Aug	S	1.07	0.33	0.90	0.50	0.74	26.5	56.1	0.37	2.91	2.16	66.0	0.050
31-Aug	SW	4.25	0.58	0.50	0.38	0.42	10.3	20.3	0.19	1.48	0.36	62.3	0.022
5-Sep	NNW	1.23	0.48	0.88	0.66	0.86	45.9	61.3	0.45	2.92	2.86	57.2	0.032
7-Sep	SW	1.52	0.25	0.39	0.38	0.29	9.7	29.1	0.19	1.51	0.49	15.4	0.026
11-Sep	NNW	2.96	0.53	0.84	0.66	0.57	19.6	17.9	0.42	1.85	0.27	16.3	0.059
14-Sep	NNW	0.95	0.26	0.77	0.61	0.53	21.7	65.3	0.53	5.13	1.32	80.8	0.082
18-Sep	NE	1.69	0.24	0.22	0.20	0.19	6.1	13.5	0.10	0.89	0.15	5.0	0.016
21-Sep-95	NE	4.56	0.57	0.17	0.28	0.17	5.3	20.2	0.12	1.68	0.28	7.1	0.015
25-Sep	NNW	1.44	0.45	1.51	1.25	0.89	29.6	75.2	0.72	2.57	2.31	57.8	0.080
28-Sep	NNW	1.35	0.26	0.51	0.42	0.41	13.3	37.7	0.28	1.60	0.76	27.2	0.043
2-Oct	E	0.74	0.21	0.54	0.40	0.43	18.5	48.7	0.30	3.71	0.84	31.0	0.041
6-Oct	NNW	1.40	0.32	0.85	0.47	0.68	24.4	42.9	0.33	3.24	0.89	23.4	0.028
9-Oct	NNW	1.13	0.54	2.32	1.73	1.28	61.7	121	0.76	4.04	2.45	125	0.157
12-Oct	NE	1.08	0.33	1.03	0.75	0.80	35.9	94.6	0.50	6.35	1.21	51.9	0.072
16-Oct	SSW	2.85	0.42	0.24	0.29	0.29	9.3	13.1	0.16	1.12	0.35	12.1	0.023
20-Oct	E	6.24	0.80	0.48	0.51	0.39	16.6	36.9	0.25	2.28	0.33	14.7	0.042
23-Oct	NNE	1.47	0.23	0.40	0.26	0.31	9.5	23.5	0.20	2.31	0.33	12.5	0.036
2-Nov	NNW	2.31	0.44	0.86	0.82	0.54	21.0	36.9	0.33	1.70	0.38	37.5	0.055
6-Nov	NW	0.51	0.22	0.75	0.53	0.56	17.7	34.6	0.35	2.21	0.74	38.2	0.028
9-Nov	NNW	0.62	0.24	0.88	0.80	0.51	17.7	27.7	0.31	1.15	0.52	23.4	0.046
13-Nov	SW	1.05	0.20	0.40	0.28	0.32	7.8	15.6	0.16	0.84	0.43	11.1	0.034
16-Nov	N	0.57	0.18	0.58	0.35	0.48	12.9	34.5	0.21	1.53	0.48	17.7	0.015
20-Nov	NNW	1.05	0.18	0.28	0.20	0.22	5.7	7.1	0.13	0.70	0.20	9.7	0.022
24-Nov	NNW	2.98	0.71	1.80	1.73	1.00	31.1	32.7	0.57	2.18	0.66	38.6	0.089
27-Nov	NNW	1.43	0.30	0.83	0.45	0.53	13.8	29.8	0.34	2.44	0.40	50.8	0.027
30-Nov	NNW	2.73	0.59	1.31	0.93	0.81	34.5	78.1	0.57	3.20	1.95	79.0	0.106
4-Dec	NNW	0.86	0.13	0.16	0.14	0.11	4.1	8.4	0.08	0.54	0.21	9.1	0.017
7-Dec	NNW	1.76	0.27	0.28	0.18	0.20	7.2	8.6	0.14	0.95	0.34	15.5	0.029
11-Dec	NNW	0.83	0.23	0.82	0.52	0.56	18.1	44.4	0.32	2.41	0.74	44.0	0.049

Table 2. Continued.

Sampling Date	Wind direction	Na ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mg ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Al ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ca ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fe ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mn (ng/m^3)	Zn (ng/m^3)	Co (ng/m^3)	Ni (ng/m^3)	Cd (ng/m^3)	Pb (ng/m^3)	U (ng/m^3)
14-Dec	NNW	0.32	0.13	0.42	0.33	0.28	9.1	12.5	0.18	0.93	0.26	15.5	0.025
18-Dec	NNW	1.27	0.35	0.86	0.60	0.57	18.5	33.1	0.39	2.00	1.85	44.4	0.053
21-Dec	NNW	0.44	0.14	0.25	0.15	0.20	8.7	15.8	0.12	0.99	1.08	13.6	0.032
26-Dec	NNW	1.74	0.28	0.41	0.26	0.30	12.9	19.7	0.21	1.64	0.50	27.1	0.037
29-Dec	NNW	3.05	0.50	0.66	0.59	0.40	12.5	20.5	0.28	1.12	0.48	21.6	0.035
2-Jan-96	NNW	4.33	1.44	4.95	3.79	2.77	83.6	114	1.44	5.34	1.84	133	0.309
5-Jan	NNW	2.57	0.80	2.05	1.78	1.20	33.3	40.5	0.76	2.70	0.80	57.1	0.097
9-Jan	NNW	0.64	0.11	0.22	0.18	0.12	4.2	8.8	0.10	0.61	0.10	9.4	0.029
11-Jan	NNW	0.47	0.15	0.43	0.25	0.33	14.5	20.7	0.20	1.94	0.57	13.6	0.048
16-Jan	NNW	1.51	0.26	0.51	0.28	0.36	10.2	19.2	0.20	1.26	0.52	15.1	0.045
19-Jan	NNW	1.25	0.28	0.61	0.39	0.41	16.9	32.5	0.29	1.89	0.93	42.2	0.040
23-Jan	NNW	1.07	0.31	0.80	0.54	0.48	16.2	26.0	0.27	1.49	0.72	24.7	0.054
25-Jan	NNW	0.37	0.07	0.11	0.05	0.12	3.2	1.6	0.07	0.28	0.18	3.0	0.002
29-Jan	NW	2.98	1.04	2.67	4.19	1.70	47.7	82.0	0.87	3.41	1.05	31.3	0.136
2-Feb	NNW	1.14	0.18	0.31	0.18	0.21	5.8	5.2	0.12	0.62	0.30	6.0	0.024
6-Feb	NNW	1.41	0.23	0.47	0.23	0.32	10.2	18.2	0.26	1.83	0.53	22.3	0.047
9-Feb	NNW	1.78	0.31	0.78	0.27	0.55	11.3	10.3	0.32	1.48	0.26	13.9	0.030
15-Feb	NNW	4.21	0.72	1.52	0.83	0.94	22.8	17.6	0.49	2.34	0.36	30.0	0.044
1-Mar	NNW	3.98	0.88	2.59	1.48	1.56	38.1	18.5	0.76	2.59	1.00	12.9	0.092
10-Mar	NNW	1.59	0.42	1.17	0.82	0.75	22.6	30.4	0.40	1.98	1.44	34.7	0.050
31-Mar	NNW	1.54	0.53	2.08	0.85	1.09	26.9	15.9	0.52	2.74	0.28	14.1	0.061
3-Apr	N	1.53	0.61	2.80	1.51	1.52	36.7	23.7	0.69	2.47	0.41	26.0	0.104
8-Apr	N	0.21	0.07	0.26	0.13	0.17	4.4	4.6	0.58	0.54	0.15	5.8	0.017
11-Apr	N	0.45	0.17	0.68	0.37	0.42	11.4	7.5	0.35	1.57	0.55	15.4	0.065
Geo Mean		1.60	0.35	0.61	0.46	0.44	13.8	19.7	0.27	1.71	0.45	16.3	0.039
Min		0.21	0.07	0.11	0.05	0.11	3.21	1.17	0.06	0.28	0.02	0.80	0.002
Max		24.4	2.94	4.95	4.19	2.77	83.6	121	1.44	6.35	5.27	133	0.309

포집시의 기상 조건과 밀접한 관계가 있다. 또한 기상 조건의 변화는 일 단위의 변화 뿐만 아니라 계절적인 변화도 금속의 농도를 결정하는데 중요하다. 예를 들면 강수가 집중되는 7, 8월에 Na, Mg를 제외한 모든 금속들의 농도가 매우 낮았는데 이는 대기 중의 입자들이 강수에 의해 제거되었기 때문이다(표 2).

대기 중의 금속들은 기원에 따라 몇가지로 구분이 된다. 특히 해양 대기분진은 해염, 토양 및 오염 기원 입자들로 나눌 수 있다(Duce *et al.*, 1983). 그리고 이들 입자들 각각은 특징적인 입경 분포와 금속조합을 보인다(Chester, 1990). 한 금속이 어떤 기원 입자에 속하는지를 판단하는 방법은 각 기원의 지시금속과 그 금속의 비율을 이용한 농축 인자(enrichment factor, E.F.)를 계산하여 각 기원(해염 혹은 토양)에 대해 상대적인 농축 정도를 갖고 판단하는 것이다. 그리고 각 기원의 지시원소와의 상

관 계수를 살펴봄으로써 가능하다. 그림 2에는 해수와 토양 입자에서의 금속 조성을 이용하여 아래식으로부터 계산한 농축인자를 도시하였다.

$$E.F._{crust} = (X/Al)_{aerosol} / (X/Al)_{crust}$$

$$E.F._{seawater} = (X/Na)_{aerosol} / (X/Na)_{seawater}$$

여기서 $(X/Na)_{seawater}$ 는 해수의 평균 조성(Martin and Whitfield, 1983)을, $(X/Al)_{crust}$ 는 지각의 평균 조성(Taylor, 1964)을 이용하여 계산하였다. Na 및 Mg는 해수의 조성과 유사하며 Ca와 U는 미약하나마 해수의 영향을 받음을 알 수 있다. 그외의 다른 금속들은 해수에 비하여 농축되어 있다. Al, Mn, Fe, Co 및 Ni은 지각 구성물질의 조성비와 거의 유사한 값을 보였으나 Zn, Cd, Pb는 더 큰 값을 나타내었다. 금속 성분들 간의 상관관계를 조사하여 표 3에 요약하였다. 해염 입자의 지표 원소인 Na와 양호한 상관성을 보이는 금속은 Mg 뿐이었으며, 토양의 지

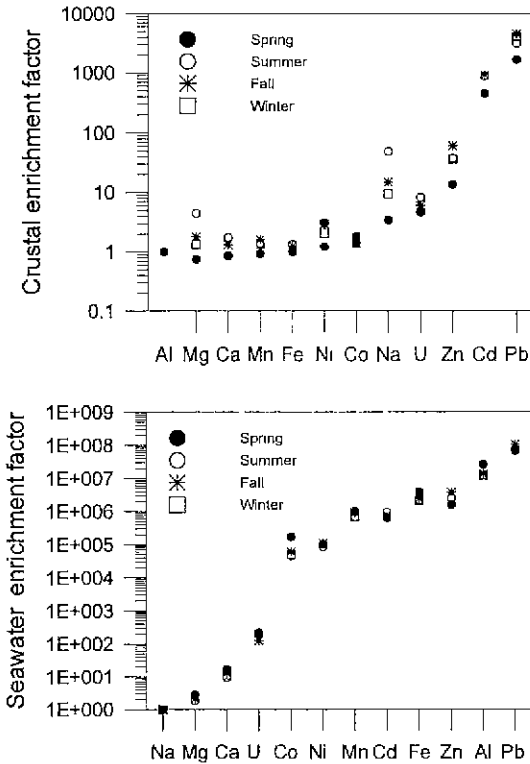


Fig. 2. The crustal enrichment factors (a) and seawater enrichment factors (b).

표 성분인 Al과는 Ca, Fe, Mn, Co가 높은 상관성을 보였고, 그리고 Zn, Cd, Pb의 상관성도 비교적 크게 나타났다. Ni와 U는 Al 및 Fe 뿐만 아니라 Zn 및 Pb와도 양호한 상관 관계를 보였으며 Zn 및 Pb는 Al 및 Fe와도 밀접한 상관성을 보였다.

Table 4. Varimax rotated factor loadings.

Elements	1	2	3	Communality
Na	-0.08	-0.13	0.98	0.99
Mg	0.31	0.00	0.95	0.99
Al	0.95	0.25	0.05	0.96
Ca	0.88	0.21	0.28	0.89
Fe	0.94	0.29	0.06	0.97
Mn	0.82	0.53	0.02	0.96
Co	0.89	0.36	0.05	0.93
Ni	0.55	0.61	-0.03	0.67
Zn	0.48	0.82	-0.06	0.90
Cd	0.08	0.86	-0.08	0.76
Pb	0.46	0.76	-0.05	0.79
U	0.61	0.60	0.05	0.74
Na	-0.08	-0.13	0.98	0.99
Fraction of total variance	0.62	0.18	0.08	0.88
Possible sources	Crustal particles	Contaminants	Sea salts	

대기 분진 중 금속들의 기원을 추정하고 원소들을 발생 기원이 동일한 그룹으로 분류시키기 위하여 요인 분석(factor analysis)이 이용된다(최만식의, 1995, 1989; Gaarenstroom *et al.*, 1977). 제주도 분진 중 금속 자료에 대하여 요인 분석을 실시하고 그 결과를 표 4에 요약하였다. 요인분석 결과 제주도 대기 분진은 Ca, Al, Fe, Mn, Co 및 U가 포함된 지각 구성 물질 군과 Na 및 Mg로 구성된 해염 입자 그리고 Ni, Zn, Cd, Pb를 구성원으로 하는 오염 입자로 대별된다. 이들이 전 원소의 변이 중 88%를 설명할 수 있었다. 여기서 Ni, Zn, Pb, U는 위에서 주로 포함되는 인자 이외에 다른 인자에도 포함되어 시기에 따라 기원을 달리하거나 입경이 다른 입자들이 한 시료에 함께 포함될 가능성을 나타낸다.

Table 3. Correlation matrix for major and trace elements in airborne particulates collected at Sungsan in Cheju Island.

	Na	Mg	Al	Ca	Fe	Mn	Co	Ni	Zn	Cd	Pb
Mg	0.90										
Al	-0.06	0.35									
Ca	0.16	0.53	0.87								
Fe	-0.06	0.35	0.99	0.88							
Mn	-0.12	0.28	0.91	0.82	0.93						
Co	-0.07	0.33	0.93	0.85	0.94	0.91					
Ni	-0.13	0.14	0.62	0.54	0.68	0.77	0.69				
Zn	-0.20	0.09	0.62	0.61	0.65	0.84	0.38	0.78			
Cd	-0.22	-0.05	0.35	0.26	0.37	0.52	0.41	0.43	0.65		
Pb	-0.17	0.10	0.61	0.52	0.62	0.78	0.68	0.70	0.88	0.54	
U	-0.08	0.22	0.76	0.66	0.75	0.78	0.74	0.61	0.71	0.60	0.67

Table 5. Comparison of metal concentrations and crustal enrichment factors in airborne particulates in various remote sites of Korea.

Elements	Units	This study ¹		Mt. Soback ²		Rural coast ³		Cheju Island ⁴	
		Conc. ⁵	E.F. ⁶	Conc.	E.F.	Conc.	E.F.	Conc.	E.F.
Na	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.60	26.9	0.22	1.02	1.77	10.2	1.7	
Mg	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.35	2.6	0.14	0.85	0.44	1.1	0.3	
Al	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.61	1	0.64	1	1.77	1		
Ca	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.46	2.1	0.65	2.87	1.11	1.7	0.5	
Fe	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.44	1.9	0.37	0.94	0.80	1.2		
Mn	(ng/m^3)	13.8	2.2	14.1	1.33	25.4	1.4		
Co	(ng/m^3)	0.27	2.0	0.25	1.1	0.39	1.0		
Ni	(ng/m^3)	1.71	4.1	1.98	2.5	3.14	2.6		
Zn	(ng/m^3)	19.7	62	30.4	50	59.9	64		
Cd	(ng/m^3)	0.45	1156	0.64	827	0.81	714		
Pb	(ng/m^3)	16.3	621	40.9	675	69.0	901		
U	(ng/m^3)	0.04	5.9						

¹ Geometric mean concentration and enrichment factor of 76 samples
² Choi *et al.* (1995), Mt. Soback. Geometric mean conc. and E.F. of 22 samples
³ Choi *et al.* (1999) Mallipo. Geometric mean conc. and E.F. of 134 samples
⁴ Carmichael *et al.* (1996), Annual average of daily samples during 15 months at Kosan
⁵ Conc. = Concentration
⁶ E.F. = Enrichment Factor = $(X/Al)_{\text{air}} / (X/Al)_{\text{crust}}$

이상에서 제주도 대기 분진 중 금속들을 기원에 따라 나누어 보았는데 대기 중 입자상 금속의 농도와 기원을 다른 지역과 비교하기 위하여 농도 및 농축인자의 기하평균값들을 서해안 및 소백산과 비교하였다. 또한 제주도 중 서쪽 지역에서 채취한 시료 중 금속 농도와도 비교하였다(표 5). 먼저 본 연구 지역에서의 Na, Mg의 연 평균 농도는 제주도 서쪽 지역(고산)과 서해안 만리포에서의 연평균 농도와 거의 유사하였다. 즉, 해염 입자들의 농도는 해안에서는 거의 유사한 농도로 분포한다고 할 수 있다. 그러나 이들 금속들의 농도는 해염 입자의 영향을 거의 받지 않는 내륙 고산지역보다는 매우 높았다. 토양의 지표 성분인 Al은 서해안 만리포보다 3배 정도 낮고 내륙 고산지역인 소백산 대기에서와 유사하였다. 따라서, 본 연구 지역 대기의 먼지 수준은 한반도에서 가장 낮은 곳 중의 하나라고 할 수 있다. 그런데 다른 토양 성분들(Ca, Fe, Mn, Co)의 농도는 Al보다는 상대적으로 높은 것을 알 수 있는데 이는 지각 구성 물질에 대한 농축 인자에서 잘 나타난다. 즉, 다른 지역에서 이들 원소들의 농축 인자는 대개 1에 가까운 반면 본 연구 지역에서는 2에 가깝다. 이는 같은 지각구성물질에 속하는 원소들이 지역에 따라 달라 채취한 시료에 주변 토양의

Table 6. Contents of major and trace elements in soils of Cheju island.

Elements	Unit	Mean ^a	S.D. ^{b,c}	E.F. ^d
Na	(%)	0.38	0.03	0.2
Mg	(%)	1.20	0.31	0.4
Al	(%)	7.51	0.36	1
Fe	(%)	8.10	1.11	2.1
K	(%)	1.00	0.06	1.2
Ca	(%)	0.66	0.04	0.1
Mn	($\mu\text{g}/\text{g}$)	1446	51	1.2
Co	($\mu\text{g}/\text{g}$)	48	7.8	1.8
Ni	($\mu\text{g}/\text{g}$)	139	36	1.5
Cu	($\mu\text{g}/\text{g}$)	48	5.7	0.7
Zn	($\mu\text{g}/\text{g}$)	117	18	1.6
Cd	($\mu\text{g}/\text{g}$)	0.85	0.22	9.5
Pb	($\mu\text{g}/\text{g}$)	25	5.2	3.5

^a Mean, mean of 3 samples
^b S.D. standard deviation (n=3)
^c E.F. enrichment factor

영향이 있었거나 연구 지역의 북쪽과는 다른 지각 물질 조성을 갖는 근원지가 있음을 의미한다. 표 6에 본 연구의 시료 채취 지점인 성산 주변 토양 중 금속 함량과 평균 지각물질에 대한 농축 인자를 나타내었다. 그리고 제주도 북쪽 지역의 대표적인 토양 입자의 근원지가 되는 중국의 황토(Loess)의 성분(Tungsheng, 1985)과 제주도 토양 성분을 Al, Fe,

Co에 대해서 채취한 대기 분진과 비교하였다(그림 3). 지각구성물질에 속하는 원소들에 대한 제주도 토양 성분은 평균값과 비교할 때 농축인자가 2에 가까웠으나(Fe 2.1과, Co 1.8), 대기 중 Al이 1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상인 시료에 대해서는 중국 황토의 성분과 거의 유사하였다 또한 그 이하의 농도를 보이는 시료에 대해서는 두 종류의 토양 성분이 절반씩 혼합된 관계를 보인다(그림 3). 따라서 본 연구에서 채취한 대기 분진에는 주변 토양에서 비산된 토양 입

자와 장거리 수송에 의해 이동된 토양 입자들이 모두 포함된 것으로 사료된다

오염기원 금속들의 농도는 서해안 만리포보다는 2~3배 낮은 수준을 나타냈으며, 특히 Pb는 4배 이상 낮은 농도를 보였다. 소백산과 비교하면 약 70% 정도의 농도를 보였으나 Pb는 절반 이하의 농도를 나타내었다. 또한 오염기원 금속들의 농축인자를 비교한 결과 Zn은 새 지역이 비슷한 수준이고 Cd가 가장 높은 반면 Pb는 가장 낮은 값을 보였다. 이러한 결과로 보아 제주도 성산 지역 대기분진은 서해안 과 내륙에 비해 Pb 농도는 낮고 반면에 Zn, Cd 농도는 상대적으로 높은 입자들이 혼합되어 있음을 알 수 있었다.

대기 중 금속들의 계절적인 변화를 보기 위하여 각 계절별 평균 농도와 농축인자의 평균값을 표 7에 요약하였다. 해염의 지표성분인 Na는 여름철에 최대 농도를 보이고 봄과 겨울철에 최소 농도를 보인다. 이는 계절적인 바람의 방향 변화와 관련 있는 것으로 이 지역에는 여름철에 주로 남풍 계열의 바람이, 봄과 겨울철에 북서풍 계열의 바람이 주로 불기 때문에 해염 성분이 계절적 변화를 나타내고 있는 것으로 보인다. 그러나 서해안 만리포에서는 Na의 농도가 가을과 겨울철에 최대였고 여름철에 최소였다(Choi *et al.*, 1999). 이러한 상반된 계절적 변화는 두 지역의 시료 채취 지점에서 바다 쪽 방향이 서로 다르다는 점에서 이해될 수 있다. 즉, 만리포의 경우 바다쪽이 서-북서쪽이고 제주 성산의 경우 남-남서쪽이다. 그리고 바람 방향의 계절적인 변화는 두 지역에서 유사하므로 여름철에 주로 부는 남풍 계열의 바람에 의해 제주 성산 지역은 해염 입자가 많이 공급되고 만리포에서는 상대적으로 적으며 겨울철에 주로 부는 북서풍에 의해 만리포에는 많은 양의 해염 입자가 공급되며 제주 성산에는 상대적으로 적은 양이 공급되기 때문이다.

토양의 지표 성분인 Al은 봄철에 최대 농도를 여름철에 최소 농도를 보인다. 봄철에 먼지의 농도가 큰 것은 중국 대륙으로부터 기원하는 황사 현상과도 관계되나 이 계절에 주로 있는 북서 내지 북풍의 영향이 큰 것으로 생각된다. 여름철의 최소 농도는 집중되는 강수의 영향으로 생각할 수 있다. 또한 여름철 바람의 주 방향인 남 내지 남서풍 계열에서는 먼지의 근원이 거의 없는 것과도 어느 정도 관

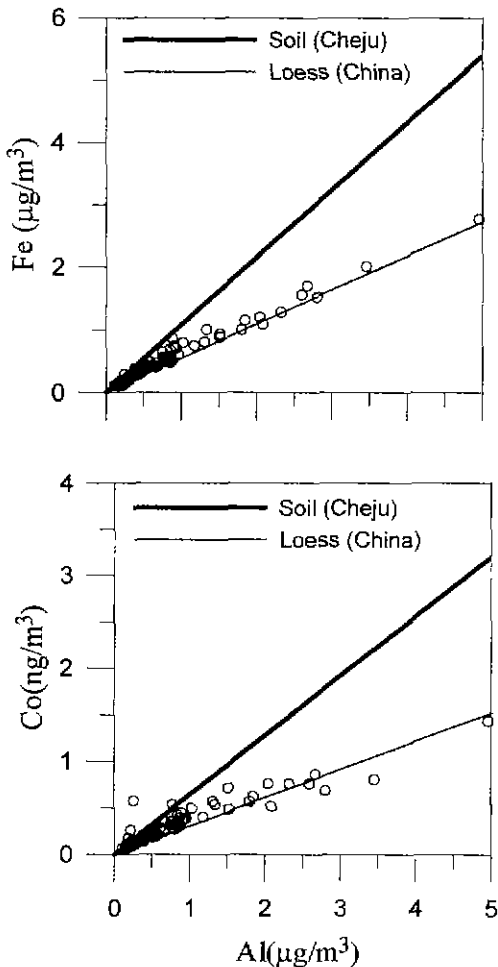


Fig. 3. The relationships between Al and Fe (a) or Co (b) in airborne particulates collected at Sungsan in Cheju Island. The ratios of Fe/Al and Co/Al in both local soils and loess are also depicted with thick and thin lines, respectively.

Table 7. Seasonal variation of concentrations (ng/m³) and crustal enrichment factors of elements in airborne particulates.

	N [#]	Na	Mg	Al	Ca	Fe	Mn
Concentrations							
Winter	n=24	1620(1181) ^{*)}	378(347)	918(1123)	750(1140)	578(635)	17.7(18.3)
Spring	n=6	1549(1335)	447(294)	1598(1047)	860(562)	917(570)	23.4(13.5)
Summer	n=25	3937(5081)	569(559)	702(702)	548(408)	509(410)	15.1(12.6)
Fall	n=21	1827(1350)	373(177)	785(522)	622(427)	544(280)	20.4(13.8)
Enrichment factor							
Winter		9.5(5.8)	1.34(0.48)		1.11(0.39)	1.14(0.19)	1.35(0.36)
Spring		3.4(1.5)	0.75(0.14)		0.86(0.15)	1.00(0.09)	0.93(0.15)
Summer		48.8(94.0)	4.45(7.97)		1.75(1.78)	1.34(0.21)	1.40(0.38)
Fall		14.8(21.1)	1.79(1.79)		1.32(0.37)	1.26(0.25)	1.61(0.47)

	N [#]	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	U
Concentrations							
Winter	n=24	26.6(26.7)	0.34(0.33)	1.70(1.15)	0.65(0.49)	28.2(27.9)	0.06(0.06)
Spring	n=6	16.8(9.7)	0.55(0.16)	1.98(0.83)	0.64(0.49)	18.1(10.4)	0.06(0.03)
Summer	n=25	25.9(26.9)	0.28(0.18)	1.97(1.05)	0.88(1.38)	24.0(28.8)	0.07(0.08)
Fall	n=21	41.6(28.1)	0.34(0.19)	2.38(1.38)	0.86(0.77)	35.2(29.1)	0.05(0.03)
Enrichment factor							
Winter		36.4(15.5)	1.26(0.25)	2.06(0.80)	917(730)	4069(1753)	6.7(2.9)
Spring		13.6(7.8)	1.85(2.22)	1.23(0.46)	454(351)	1671(1071)	4.6(2.3)
Summer		37.6(26.4)	1.39(0.60)	3.09(1.81)	889(1238)	3157(3659)	8.3(6.3)
Fall		60.6(25.5)	1.37(0.29)	2.95(1.68)	924(520)	4573(1985)	6.1(2.0)

[#] N Number of samples
 *) () standard deviation

계할 것이다. 이러한 먼지의 계절적인 차이는 서해 연안이나 내륙의 고산지역에서도 관측되었으며 (Choi *et al.*, 1999; 최만식 외, 1995) 한반도 전역에서 관측될 수 있는 현상으로 계절풍의 차이에 기인한다.

오염기원의 Zn과 Pb는 모두 가을과 겨울철에 높은 농도를, 봄철에 최소 농도를 보인다. 이와 달리 Cd는 봄과 겨울에 농도가 낮고 여름과 가을에 높은 농도를 보인다. 그리고 이들 세 금속 모두의 농축 인자는 봄철에 최소값을, 가을철에 최대값을 보인다. 봄철에 세 금속 모두의 농축 인자가 최소인 것은 서해안과 소백산에서도 관측된 바 있으며, 이는 이들 금속들이 적게 함유되어 있는 토양 입자들에 의한 희석 효과로 설명된다. 그러나 Zn, Pb, Cd의 농도가 강수량이 큰 여름철에 최소가 아니고 봄철에 최소이며 강수량이 가장 적고 연료 소비량이 가장 클 것으로 예상되는 겨울철에 최대가 아니고 가을철 (Zn, Pb)이나 여름철 (Cd)에 최대인 점은 위의 두 장소와는 다른 결과이다. Cd가 강수량이 큰 여름철에 높은 농도를 보이고 봄철에 최소 농도를 보

이는 것은 95년 6월 26일과 27일 시료에서 매우 높은 농도 (5.27 ng/m³와 4.69 ng/m³)를 보였기 때문이고 이 두 시료를 제외하면 여름철 평균값이 0.52 ng/m³가 되어 다른 계절에 비해 가장 낮은 값이 된다. 따라서 Cd가 여름철에 높은 농도를 보인 것은 계절적인 변화는 아니고 일시적인 주변 오염원의 영향으로 판단된다. Zn과 Pb의 경우도 봄철보다 여름철에 농도가 높은 것은 일시적인 주변 오염원의 영향으로 생각할 수 있으나, Cd처럼 농도가 뚜렷이 차이가 나는 시료가 없어 단정하기는 어렵다. 왜냐하면 본 연구 기간 중 봄철의 강수량이 여름철의 절반 수준에 가깝게 크고 (표 1), 봄철에 이들 금속들이 적게 함유되어 있는 토양 입자들이 주로 공급되며, 봄철에 남풍 계열의 바람도 있기 때문에 여름철보다 봄철에 낮은 농도를 보일 가능성도 있기 때문이다.

3. 2 풍향에 따른 금속 비율의 변화

분진 중 금속성분들의 조성비를 비교하면 분진의

근원지를 추적할 수 있다 분진 중 금속성분들의 조성은 발생기원에 따라 그 비율을 달리하기 때문에 이를 이용하면 발원지 추적이 가능하고 이러한 목적으로 As, Sb, Se, V, Zn, Mn, Pb 등의 성분들이 이용되고 있다(Rahn *et al.*, 1989; Lowenthal and Rhan, 1988, 1985). 본 연구 지역은 계절적으로 풍향이 비교적 일정하여 본 연구에서 채취한 대기 분진을 풍향에 따라 구분해 보는 것은 의미가 있다. 그런데 본 연구의 시료는 풍향에 구분없이 채취되었으므로 모든 시료를 이용하기는 어렵다. 따라서 시료를 선택할 필요가 있는데, 그 기준을 시료 채취일과 그 전 1일 동안 일정한 풍향을 보이는 시료로 한정하였다. 이럴 경우 이 지역의 평균 풍속 3m/s를 기준하여 생각할 때 약 518km를 이동해 온 대기 분진이라고 생각할 수 있다.

바람이 비교적 일정하였던 시료는 총 76개 중 50개 시료로 이들을 크게 세 방향으로 나누면 동풍 계열이 5개, 북 내지 북서풍 계열이 33개, 그리고 남 내지 남서풍 계열이 12개였다. 여기서 동풍 계열은 NE-SE사이 90° 범위에고 북풍 계열은 N-NW사이 45° 범위이며 남풍 계열은 S-SW사이 45° 범위이다. 토양, 해염 및 오염 기원 금속들의 비율(Fe/Al, Mg/Na, Pb/Zn)을 각각 바람 방향 별로 구분하여 평균 값과 표준편차를 표 8에 요약하였다. 먼저 Fe/Al 비율은 동풍과 남풍에서는 거의 차이가 없었고 이들과 북풍일 때의 비율과는 차이가 있었다. 동풍 및 남풍 계열의 Fe/Al 비율은 0.84~0.86으로 시료 채취지점 부근 토양에서의 비율인 1.08(표 6)에 근접하며 섬열도 현무암(istland arc basalt)의 비율인 0.88(Wilson, 1989)에 가깝다. 또한 북풍 계열의 Fe/Al 비율인 0.68은 중국 황토(Loess)의 Fe/Al 비율인 0.60에 근접하고 있으며 평균 세일의 Fe/Al 비율인 0.59(Turkian and Wedepohl, 1961)와도 가까운 값이다. 실제로 제주도 북쪽 대륙의 지질은 대부분 화강암질이고 제주도 및 일본은 현무암질이어서 이러한 암석에서 만들어진 토양 입자들의 성분은 암석들의 지질을 반영할 것이다. 그래서 대기로 이동되는 토양입자들의 조성도 풍향에 따라 두 가지로 분류될 수 있다.

해염의 지표물질인 Na와 Mg는 토양 입자에도 주성분으로 함유되어 있다. 그러나 해염과 토양 입자에서의 Mg/Na 비율은 각각 0.119와 1.56으로 그

Table 8. Elemental ratios in airborne particulates grouped by wind directions.

Wind direction	Fe/Al	Mg/Na	Pb/Zn	N ¹
E, NE, SE	0.84 (0.08) ^{1,2}	0.17 (0.08)	0.43 (0.20)	5
N, NNW, NW	0.68 (0.12)	0.27 (0.09)	1.10 (0.39)	33
S, SSW, SW	0.86 (0.16)	0.21 (0.18)	0.60 (0.28)	13

¹ N number of samples

^{1,2} () standard deviations

차이가 매우 크다. 동풍과 남풍 계열에서 이 비율은 0.17~0.21이고 북풍 계열에서는 0.27로 모두 약간의 토양 입자의 영향을 받고 있는 것으로 보인다. 실제 분진 중의 해염 입자 비율을 토양 및 해염 입자에서의 두 금속의 평균 비율(0.119와 1.56)을 이용하여 계산한 결과, 동풍과 남풍 계열일 때 94~96%, 북풍 계열일 때 90%가 해염 입자이었으므로 북풍일 때 토양 입자의 비율이 상대적으로 약간 높았던 것으로 판단된다.

오염기원 입자에 포함되는 Pb와 Zn의 비율은 바람 방향에 따라 가장 뚜렷한 차이를 보였다. 즉 동풍일 때 Pb/Zn의 비율이 가장 낮은 0.43(±0.2)이고 남풍 계열일 때 0.60(±0.2)이며 북풍일 때는 1.10(±0.4)으로 가장 큰 값을 보였다. 이 값들은 주변 토양의 비율인 0.21(표 6)보다는 모두 큰 값으로 토양보다 분진에서 Pb가 더 농축되어 있음을 알 수 있다. 북풍 계열의 Pb/Zn 비율은 만리포에서의 평균 비율인 1.15와 소백산에서의 1.35(표 2)에 근접하는 값으로 북쪽 기원의 오염 물질을 나타내는 값이다. 북풍 계열에 비하여 동풍 및 남풍 계열의 Pb/Zn 비율은 매우 낮은 값을 보인다. 이 비율의 크기는 각 금속의 상대적인 사용정도에 따라 달리 나타날 것이므로 북쪽은 Zn보다는 Pb의 배출이 동쪽은 Pb보다는 Zn의 배출이 많음을 나타낸다. Mukai 등(1990)은 분진 중 Pb/Zn의 비율이 일본 기원이나 아시아 기원의 대기를 지시한다고 제안하였다. 또한 동해에서 관측한 일본 기원 및 한국 기원의 분진 중 Pb/Zn 비율은 각각 0.53(±0.14)과 1.16(±0.28)으로 매우 달랐다(Mukai *et al.*, 1994). 대기 중 Pb는 주로 유연 휘발류의 연소에 의해 배출되는 것으로 알려져 있으며 일본의 경우 1980년대에 유연 휘발류의 사용을 금지하였고, 한국에서는 1988년부터 사용량이 줄기 시작하여 1992년부터는 거의 사용되지 않고 있으며(에너지 기술 연보, 1997) 반면에 중

국의 경우 아직 유연 휘발류를 사용하고 있다. 국내에서 유연 휘발류 사용 금지에 따른 대기 중 Pb 농도 감소는 서울에서 이미 관측되었다(이동수 외, 1994). 따라서 대기 중 Pb의 농도 수준은 연료 사용량에 비례할 것이므로 위의 Pb/Zn 비율의 변화가 주변국들의 유연 휘발류 금지 조치와 밀접한 관련이 있는 것으로 보인다. 이러한 결과로 일본 기원 분진에서는 이 비율이 매우 낮고 또한 Mukai 등(1994)이 제시한 비율 0.53은 1985년부터 1991년까지 채취된 시료들에 대한 값이므로 본 연구기간인 1995년부터 1996년 사이에 그 값이 약간 작아졌다고 해석된다. 그리고 북풍일 때의 비율 1.10은 Mukai 등(1994)이 제시한 한국과 중국(북한 포함)의 평균값에 비하여 약간 작은 값으로 점차 Pb의 영향이 감소하고 있음을 나타낸다. 이상에서 분진 중 Fe/Al 및 Pb/Zn의 비율을 이용하여 토양 기원 입자들과 오염 기원 입자들의 유입경로를 추정할 수 있었다.

한편 전체 분진의 기원을 북쪽과 동 및 남쪽으로 구분할 경우 토양 기원은 북쪽이 75.9%, 동 및 남쪽이 24.1%이나 오염 기원은 북쪽이 50.5%, 동 및 남쪽이 49.6%로 토양 기원은 양 방향에 대해 큰 차이를 보이나 오염 기원은 유사한 경향을 보이는 것으로 나타났다. 여기서 동 및 남쪽의 Fe/Al과 Pb/Zn 비율은 동쪽 계열과 남쪽 계열 풍향일 때의 비율을 평균한 값(0.85 및 0.55)을 사용하였다. 위에서 계산한 결과는 단순한 접근이긴 하지만 동 및 남쪽과 남서쪽에서 유입되고 있는 분진도 상당 부분 제주도 대기 오염에 영향을 주는 것을 나타내므로 이에 대한 세밀한 검토가 이루어져야 할 것으로 보인다.

4. 결 론

제주도 성산 지역에서 95년 5월부터 96년 4월까지 총 89개의 대기 분진 시료를 high volume air sampler로 채취하여 분진 중 미량 금속을 분석하였으며 대기 중 금속의 농도 수준과 계절적 변화 및 바람 방향에 따른 금속 비율의 변화를 살펴보았다.

성산에서의 대기 중 농도 수준은 Na, Mg의 경우 제주도 서쪽 및 서해안 만리포 지역과 거의 유사하여 해안에서 해염 입자의 대기 중 농도는 지역에 따라 차이가 없었고, 지각 구성 물질의 지표성분인

Al은 서해안 만리포보다 3배(Al의 농도) 정도 낮고 내륙 고산 지역인 소백산 대기에서와 유사하였다. 오염기원의 분진에는 서해안 및 내륙에 비해 Pb는 낮고 Zn 및 Cd는 상대적으로 높은 입자들이 혼합되어 있었으며 북쪽 대륙과는 다른 오염 기원 입자들이 혼합되어 있음을 알 수 있었다.

대기 중의 금속 농도 및 농축 인자는 계절적 변화를 나타내었고, 해염 성분의 농도는 남풍 계열 바람의 영향을 주로 받는 여름철에 최대값을, 북서계절풍의 영향을 주로 받는 봄과 겨울철에 최소값을 나타내었다. 반면에 토양 성분의 금속들은 해염 성분과는 반대로 봄철에 최대, 여름철에 최소 농도를 보였다. 오염기원 금속(Zn, Cd, Pb)들의 농축 인자는 봄철에 최소값, 가을과 겨울철에 최대값을 보였다.

봄철에 이들 금속들의 농축 인자가 최소인 것은 서해안과 소백산에서도 관측되었었는데 이는 오염기원 금속들이 적게 함유되어있는 토양 입자들에 의한 희석 효과로 설명되었다.

또한 금속성분들 간의 조성비는 풍향에 따라 변화하는 특징을 보였으며, 특히 Fe/Al 비율은 북쪽과 남 및 동쪽으로부터 유래된 토양 입자에서 큰 차이를 보였고 오염원의 종류에 따라 변화할 수 있는 Pb/Zn의 비율은 북풍 계열일 때 더 큰 값을 나타내었다.

사 사

이 연구는 과학기술부 국제공동연구과제 UCPN 00022-095-4의 지원으로 수행되었다. 본 논문을 면밀하게 검토해주신 두 분의 심사위원님들께 감사사를 드립니다. 그리고 시료 채취에 많은 도움을 주신 성산포 기상관측소 노성길, 신승익, 이영철, 허진호 씨께 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 이동수, 이용근, 허주원, 이상일, 손동현, 김만구(1994) 서울 대기중 납농도의 연도별 변화(1981~1993), 한국대기보전학회지, 10, 170-174.
- 에너지 기술 연보(1996) 한국 에너지 기술 연구소
- 최만식, 이선기, 최재천, 이민영(1995) 소백산 대기 중 입자상 물질의 화학적 특성에 관한 연구(II)- 금속 원소의 계절적인 변화와 기원을 중심으로. 한국

- 대기보전학회지, 11(2), 191-198
- 최만식, 조성록, 이동수 (1989) 서해안 대기 분진의 화학 조성 및 기원에 대한 연구(1), 한국대기보전학회지, 5(2), 72-83.
- Arimoto, R., R.A. Duce, B.J. Ray, W.G. Ellis Jr, J.D. Cullen, and J.T. Merrill (1995) Trace elements in the atmosphere over the North Atlantic. *J. Geophys. Res.*, 100(D1), 1199-1213.
- Carmichael, G.R., Y. Zhang, L. Chen, M.S. Hong, and H. Ueda (1996) Seasonal variation of aerosol concentration at Cheju Island, Korea. *Atmos. Environ.*, 30(13), 2407-2416.
- Chester, R. (1990) *Marine geochemistry*, Chapman & Hall, 698pp.
- Choi, M.S., C.B. Lee, and D.S. Lee (1999) Atmospheric trace metals over the western coast of Korea; their seasonal variations and fluxes into the Yellow Sea, in prep.
- Duce, R.A., R. Arimoto, B.J. Ray, C.K. Unni, and P.J. Harter (1983) Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll. *J. Geophys. Res.*, 88, 5321-5342.
- Duce, R.A., P.S. Liss, J.T. Merrill, E.L. Atlas, P. Buat-Menard, B.B. Hicks, J.M. Miller, J.M. Prospero, R. Arimoto, T.M. Church, W. Ellis, J.N. Galloway, L. Hansen, T.D. Jickells, A.H. Knap, K.H. Remhardt, B. Schneider, A. Soudine, J.J. Tokos, S. Tsunogai, R. Wollast, and M. Zhou (1991) The atmospheric input of trace species to the world ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 5, 193-259
- Gaarenstroom, P.D., S.P. Peone, and J.L. Moyers (1977) Application of pattern recognition and factor analysis for characterization of atmospheric particulate composition in southwest desert atmosphere, *Environ. Sci. & Technol.*, 11(8), 795-800.
- Hopper, J.F., H.B. Ross, W.T. Sturges, and L.A. Barne (1991) Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead, *Tellus*, 43b, 45-60
- Keeler, G.I. and P.J. Samson (1989) Spatial representativeness of trace element ratios, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1358-1364.
- Lowenthal, D.H. and K.A. Rahn (1985) Regional sources of pollution aerosols at Barrow, Alaska during winter 1979-1980 as deduced from elemental tracers, *Atmos. Environ.* 19(12), 2011-2024.
- Lowenthal, D.H. and K.A. Rahn (1988) Tests of regional elemental tracers of pollution aerosols 2. Sensitivity of signatures and apportionments to variations in operating parameters, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 420-426
- Martin, J.M. and M. Whitfield (1983) The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: *Trace metals in sea water* edited by Wong, C.S., E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton, and E.D. Goldberg. Plenum Press, New York and London, 920pp.
- Mukai, H., A. Tanaka, T. Fujii, and M. Nakao (1994) Lead isotope ratios of airborne particulate matter as tracers of long-range transport of air pollutants around Japan, *J. Geophys. Res.*, 99(D2), 3717-3726.
- Mukai, H., Y. Ambe, K. Shibata, T. Muku, K. Takeshita, T. Fukuma, J. Takahashi, and S. Mizota (1990) Long-term variation of chemical composition of atmospheric aerosol on the Okinawa Islands in the seas of Japan, *Atmos. Environ.*, 24, 1379-1390.
- Rahn, K.A., D.H. Lowenthal, and J.M. Harris (1989) Long-range transport of pollution aerosol from Asia and the Arctic to Okushiri Island, Japan. *Atmos. Environ.*, 23, 1-11
- Rahn, K.A. and D.H. Lowenthal (1984) Elemental tracers of distant regional pollution aerosols, *Science*, 223, 132-139.
- Rahn, K.A. and D.H. Lowenthal (1985) Pollution aerosol in the Northeast-Northeastern-Midwestern contributions. *Science*, 228, 275-284.
- Sturges, W.T. and L.A. Barne (1987) Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of the North America as tracers of US and Canadian emissions. *Nature*, 329, 144-146
- Taylor, S.R. (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1273-1285
- Tungshengm, L. (1985) *Loess in China* China Ocean Press Beijing, 224pp
- Turekian, K.K. and K.H. Wedepohl (1961) Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 72, 175-192.
- Wilson, M. (1989) *Igneous Petrogenesis*, Unwin Hyman, London 466pp.