한국대기환경학회지 제 23 권 제 5 호
J. KOSAE Vol. 23, No. 5 (2007) pp. 612~624
Journal of Korean Society for Atmospheric Environment

제주도 고산지역의 라돈 및 TSP 에어로졸 농도 특성: 2001~2004년 측정

Radon and TSP Concentrations in the Ambient Air of Gosan Area, Jeju Island between 2001 and 2004

강창희* · 고희정 · Wlodek Zahorowski[1)]
제주대학교 기초과학연구소 · 화학과, [1)]호주핵과학기술기구

(2007년 8월 14일 접수, 2007년 10월 18일 채택)

Chang-Hee Kang*, Hee-Jung Ko and Wlodek Zahorowski[1)]
Research Institute for Basic Sciences and Department of Chemistry, Cheju National University,
[1)]*Environmental Division, Australian Nuclear Science and Technology Organisation*

(Received 14 August 2007, accepted 18 October 2007)

Abstract

The real-time monitoring of radon (^{222}Rn) concentrations has been carried out to evaluate its ambient background concentration levels in Gosan site, Jeju Island between January 2001 and December 2004. In addition, the atmospheric TSP aerosols have been sampled, and their ionic and metallic components were analyzed to understand the characteristics of air pollution. The mean concentration of radon was 3,121 ± 1,627 mBq/m^3, and the seasonal mean concentrations for spring, summer, fall and winter seasons were 2,898, 2,398, 3,571 and 3,646 mBq/m^3, respectively. The hourly concentrations have shown the highest value at 7 a.m. and the lowest value at 2 p.m. From the backward trajectory analyses, the radon concentrations have increased, when the air parcels were moved from the Chinese continent to Jeju area. On the other hand, they have decreased, when the air parcels from the North Pacific Ocean. In the analytical results of ionic species and metal elements of TSP aerosols, the concentrations of nss-SO_4^{2-} and S were higher in June and March. Meanwhile, the concentrations of other anthropogenic species as well as soil components were mostly higher in March and April. On the basis of factor analysis, the TSP aerosols at Gosan area were largely influenced by soil sources, followed by anthropogenic sources and marine sources. From the result of backward trajectory analyses, the concentrations of nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, Al and Ca were mostly higher, when the air parcels moved from Chinese continent to Jeju area. On the other hand, their concentrations were lower, when the air parcels drifted from the North Pacific Ocean.

Key words : Radon, TSP aerosol, Ionic species, Metal elements, Factor analysis, Backward trajectory analysis

1. 서 론

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)64-754-3545, E-mail : changhee@cheju.ac.kr

라돈(^{222}Rn)은 자연계에 널리 분포하는 자연 방사

성 물질로 주로 암석이나 토양 등에 존재하는 우라늄(^{238}U), 라듐(^{226}Ra) 등의 붕괴과정에서 발생된다. 불활성 기체인 라돈은 반응성이 거의 없지만 α붕괴에 의해 3.82일의 반감기로 붕괴한다. 또 기체상으로 존재하기 때문에 대기 중에서 기류를 타고 멀리 이동할 수 있다. 그리고 발생기원이 지각물질이기 때문에 해양에서 이동한 공기에 비해 대륙에서 생성된 공기에서 더 높은 농도를 나타낸다. 특히 ^{222}Rn은 NO_x, SO_2, CO, O_3 등의 대기오염물질들과 비슷한 수명을 나타내고, 대기에어로졸의 체류시간과도 유사한 수명을 보인다. 따라서 ^{222}Rn은 대기오염물질의 이동경로를 확인하기 위한 추적자(tracer)로 활용되기도 한다(Zahorowski *et al.*, 2005, 2004).

대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하기 위한 연구는 주로 인접 국가들 간의 월경성(transboundary) 대기오염물질 영향 평가 및 관리를 위해 수행되고 있다. 이러한 연구로는 1980년대에 미국과 캐나다간의 산성비 절감을 목적으로 수행한 NAPAP, 1980년대 말에 유럽에서 수행한 EUROTRAC 등이 대표적이다. 또 1990년대에 들어서는 태평양 연안으로 이동하는 오염물질의 영향을 평가하기 위한 NASA의 PEM(Pacific Exploratory Mission)과 IGAC의 APARE(East Asia/North Pacific Regional Experiment), 2000년대에는 복사 강제력과 기후변화에 대한 대기 에어로졸의 영향을 평가하기 위한 ACE(Aerosol Characterization Experiment)와 ABC(Atmospheric Brown Clouds) 프로젝트 등이 이러한 대기오염물질 장거리 이동 연구를 목적으로 이루어졌다(Atmospheric Brown Clouds Gosan Campaign, 2007; 문광주 등, 2006; Kim *et al.*, 2005; Huebert *et al.*, 2003; Tu *et al.*, 2003; Bates *et al.*, 2002).

최근에 이러한 월경성 대기오염물질의 관측 및 평가를 위해, 우리나라에서도 중국, 일본과 함께 동북아시아 지역에서의 장거리 이동오염물질에 대한 연구를 활발히 진행하고 있다(Hatakeyama *et al.*, 2001, 1997). 한·중·일 장거리 이동 대기오염물질 공동연구사업(LTP, Long-range Transboundary Air Pollutants in Northeast Asia)은 동북아지역에서 대기오염물질 장거리 이동현상을 규명하고, 이를 공동으로 관리하기 위한 목적으로 수행하고 있다. 2004년 10월에 중국 샤먼에서 개최한 제7차 회의에서는 중국의 대련, 일본의 오키, 한국의 제주도 고산 등 3국이 합의한 8개 지점에서 지표 및 상층의 대기오염물질(SO_2, NO_2, O_3, PM_{10}, $PM_{2.5}$)들을 공동으로 측정한 결과를 발표하였다. 이에 따르면 1998년 한 해 동안 우리나라에 침적되는 전체 황산화물 465,000톤 중 약 20%에 해당하는 93,500톤 정도가 중국으로부터 이동한 것으로 추정하고 있다(국립환경연구원, 2004).

동아시아 지역에서 대기오염물질의 장거리 이동현상을 규명하기 위한 지상관측소로 국내에서는 여러 면으로 제주도가 적합한 것으로 평가되고 있다. 그 이유는 제주도가 자체 오염원의 방해가 없는 국내 청정지역이라서 순수하게 장거리 이동되는 오염물질의 양을 측정하기에 적합하기 때문이다. 특히 중국과 일본의 중앙에 위치하고 있어서 동북아지역에서 장거리 이동되는 대기오염물질의 영향을 평가하는데 아주 유리한 조건을 갖추고 있다(Zhang *et al.*, 2004; Carmichael *et al.*, 1997). 최근 제주도 지역에서 대기오염물질의 장거리 이동과 관련해서 수행된 국제공동연구로는 1991년 9월의 PEM-West A, 1994년 2월의 PEM-West B, 2001년에 수행된 ACE-Asia 등이 있다(ACE-Asia Project Prospectus, 2001). 또 2005년 3월부터는 남아시아 지역에서 발생하는 대기오염물질의 장거리 이동을 연구하기 위한 ABC 프로젝트가 UNEP의 주관 하에 진행 중에 있다(Atmospheric Brown Clouds Gosan Campaign, 2007; 송미정 등, 2006).

본 연구에서는 국내의 대표적 배경농도 측정 지점인 제주도 고산 지역에서 라돈(^{222}Rn) 농도를 실시간으로 모니터링하고, 동시에 TSP 에어로졸을 채취, 분석하였다. 그리고 그 결과로부터 라돈과 TSP 에어로졸 성분의 농도 변화 특성을 조사하고, 라돈과 대기에어로졸 성분의 발생기원 및 유입 경로를 조사하였다.

2. 연구 방법

2.1 라돈 농도 모니터링

라돈 검출기는 배경농도 측정을 위한 고감도 장비로 호주 ANSTO(Australian Nuclear Science and Technology Organisation)에서 자체적으로 설계, 제작하였다. 이 라돈 검출기의 감도는 0.21 counts · sec^{-1}/Bqm^{-3}이고, 저검출한계(LDL)는 90 mBq/m^3이다. 라돈 농도는

2001년 1월부터 2004년 12월까지 총 4년간, 라돈 검출기에 컴퓨터를 연결하여 30분 간격으로 실시간으로 모니터링하였다. 이렇게 측정한 데이터는 28일 간격으로 측정한 표준물질의 농도와 연 1회(2~3일 정도) 측정한 배경농도를 이용하여 검정 후 최종 농도로 환산하였다(Zahorowski *et al.*, 2005, 2004; Whittlestone and Zahorowski, 1998).

2.2 TSP 에어로졸 채취

대기에어로졸 시료는 일본 KIMOTO Electric사에서 제작한 high volume tape sampler(모델I 195A)와 PTFE (roll tape, 100 mm × 10 m) 필터를 사용하여 자동으로 채취하였다. High volume tape sampler는 측정소의 컨테이너 내부에 탑재하여 흡입관(길이 7 m, 내경 38 mm인 flexible hose)은 컨테이너의 측면을 관통시켜 지상 약 6 m 높이에서 에어로졸을 채취할 수 있도록 설치하였다. 대기에어로졸 시료는 2001년 1월부터 2004년 12월까지 4년간 총 547개를 채취하였다. 24시간 단위로 실시한 상시 측정의 경우 3일 간격으로, 봄철 집중측정 시에는 매일 채취하였다. 시료 채취 시 공기의 유속은 대략 170 L/min이 되도록 조절하였으며, 총 공기 유량은 기록계의 유속 및 시간을 대조하여 계산하였다(Kang *et al.*, 2003).

2.3 대기에어로졸 분석

TSP 에어로졸 시료를 채취한 필터를 원형으로 잘라낸 뒤, 이를 2등분하여 한 개는 수용성 성분, 나머지 한 개는 금속 성분의 분석에 이용하였다. 수용성 성분 분석용 필터는 에탄올 0.2 mL로 침적시킨 후 초순수 50 mL를 가하여 초음파 세척기에서 30분간, 또 shaker에서 1시간 동안 진탕하여 수용성 성분들을 용출시켰다. 이때 용기는 125 mL 용량의 Nalgene사의 HDPE병을 사용하였다. 용출액은 0.45 μm 필터로 불용성 입자를 거른 후 여액을 이온성분 분석용 시료로 이용하였다(김원형 등, 2003). 수용성 성분은 두 대의 이온크로마토그래프(Metrohm, 모델 Modula IC)를 결합시킨 시스템을 사용하여 NH_4^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^- 성분들을 동시에 분석하였다. 이때 양이온 분석에는 Metrosep Cation 1-2-6 분리관, 4.0 mM tartaric acid/1.0 mM pyridine-2,6-dicarboxylic acid 용리액을 사용하였고, 음이온 분석에는 Metrosep A-SUPP-4 분리관, 1.8 mM Na_2CO_3/1.7 mM Na_2CO_3 용리액, 0.1% H_2SO_4 suppressor 용액을 사용하였다.

금속 및 황 성분은 ICP-AES (ThermoJarrell Ash, 모델 IRIS-DUO) 법으로 분석하였다. 먼저 에어로졸 시료를 채취한 필터에 혼산 용액(질산 9 mL/염산 3 mL)을 가한 후 EPA Method 3051A 방법에 의해 마이크로파 분해 장치(CEM, 모델 MARS-5)로 전처리하였다. 마이크로파 분해는 5.5분 동안 온도를 175°C로 올리고, 다시 이 온도에서 4.5분간 유지시킨 후 10분간 서서히 온도를 떨어뜨려 각 성분들을 용출시켰다. 마이크로파 분해를 거친 용액은 0.45 μm 필터로 여과하여 불용성 입자를 거른 후 최종적으로 초순수를 사용하여 용량플라스크에서 25 mL로 묽혔다. 그리고 이 용액을 시료로 S, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na,

Table 1. Method detection limit (MDL), relative standard deviation (RSD) and recovery (RV) for the analysis of TSP-bound elements by ICP-AES (n=5).

	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	S
MDL (μg/mL)	~0.005	~0.005	~0.001	~0.014	~0.024	~0.004	~0.042
RSD (%)	3.6	1.3	–	1.1	2.2	3.1	2.0
RV (%)	53.2	104.5	–	101.6	97.4	76.8	98.7
	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Cr
MDL (μg/mL)	~0.009	~0.0003	~0.004	~0.003	~0.002	~0.006	~0.005
RSD (%)	2.6	0.6	6.2	–	3.4	2.4	6.2
RV (%)	47.6	82.8	100.7	–	93.5	80.8	37.4
	Pb	Cu	Ni	Co	Mo	Cd	–
MDL (μg/mL)	~0.015	~0.003	~0.008	~0.003	~0.004	~0.003	–
RSD (%)	2.5	3.4	2.3	2.4	–	1.4	–
RV (%)	91.3	104.3	98.9	107.8	–	95.6	–

Zn, Pb, Mn, Ti, Ba, Cu, Sr, V, Ni, Cr, Mo, Cd, Co 등의 성분을 ICP-AES법으로 분석하였다. 이때 ICP-AES의 기기분석 조건은 1150W RF power, 40.68 MHz RF 주파수, 16.0 L/min (outer) 및 0.5 L/min (inner) Ar 유속 등이다. 또 검출한계는 검정곡선 작성에 사용한 최소농도 표준용액을 시료로 각 성분의 특성 파장에서 5회 반복 분석 후 표준편차를 3배 한 값 (3σ)으로 측정하였다. 그리고 분석 데이터의 정밀도와 정확도는 NIST의 인증물질인 SRM 1648 (Urban Particulate Matter)을 5회 반복하여 분석하고, 분석 데이터의 상대표준편차와 회수율을 구하여 측정하였다(표 1 참조).

3. 결과 및 고찰

3.1 라돈 농도의 시계열 변동 특성

2001년 1월부터 2004년 12월까지 4년간 라돈농도를 실시간으로 모니터링한 연도별 평균 농도를 표 2에 수록하였다. 또 이 시기의 라돈 농도를 계절별, 월별, 시간별로 비교하여, 그림 1~3에 나타내었다. 먼저 4년간의 고산지역 전체 평균농도를 보면 3,121±1,627 mBq/m^3 (0.084 pCi/L)로 비교적 낮은 배경농도를 나타내는 것으로 조사되었다. 이를 2001년에 외국의 청정지역에서 측정한 홍콩 Hok Tsui의 5,065±4,640 mBq/m^3, 하와이 Mauna Loa의 146±97 mBq/m^{3}와 비교해 보면, Hok Tsui보다는 1.6배 정도 낮으나 Mauna Loa보다는 21.4배 정도 높은 값이다(Zahorowski *et al.*, 2005). 그러나 Mauna Loa 관측소의 경우, 3,397 m 고도에 위치하고 있고, 대륙으로부터 멀리 떨어진 청정지역이기 때문에 고산 측정소와 단순히 농도만을 비교하기는 어려운 조건이다. 또 측정기간의 라돈 농도를 계절별로 비교해본 결과(그림 1), 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 2,898±1,269, 2,398±1,741, 3,571±1,554, 3,646±1,582 mBq/m^{3}로 4계절 중에도 겨울에 가장 높고, 다음으로 가을, 봄 순이었으며, 여름에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 그림 2에서 보듯이 월별 농도 Nov.>Oct.>Dec.>Jan.>Feb.>Mar.>Sep.>Apr.> Aug.>Jun.>May>Jul. 순으로 높은 농도를 보였다. 특히 11월에 3,788 mBq/m^{3}로 가장 높은 반면 7월에 1,771 mBq/m^{3}로 가장 낮은 값을 나타내는 것으로 조사되었다.

일간 라돈 농도를 시간별로 비교해 본 결과, 그림 3과 같이 오전 7시에 3,560 mBq/m^{3}로 하루 중 가장 높은 농도를 보였고, 오후 2시경에 2,688 mBq/m^{3}로 가장 낮은 농도를 보였다. 그리고 전체적으로는 대체로 야간에 높고 낮 시간에 낮은 농도를 나타내는 것

Table 2. Yearly mean concentrations of ^{222}Rn at Gosan site (2001~2004).

Year	Concentration (mBq/m^3)			
	Mean±SD	Median	Min.	Max.
2001[a]	2,862±1,511	2,669	1	13,839
2002	3,081±1,567	2,909	79	17,176
2003	3,212±1,609	3,056	16	11,136
2004	3,305±1,767	3,082	23	17,052
All	3,121±1,627	2,938	1	17,176

[a]5,065±4,640 mBq/m^3 at Hok Tsui, Hong Kong in 2001; 146±97 mBq/m^3 at Mauna Loa, Hawaii in 2001.

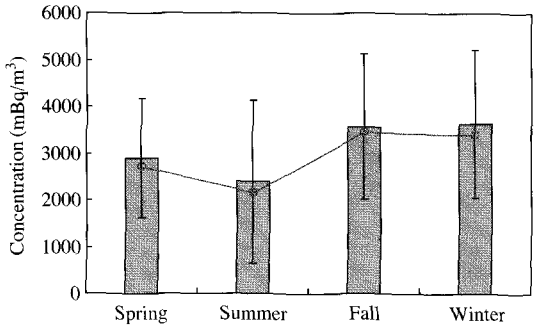

Fig. 1. Seasonal variation of ^{222}Rn concentrations at Gosan site between 2001 and 2004; The bars represent mean values, and the circles represent median values derived using all hourly concentrations.

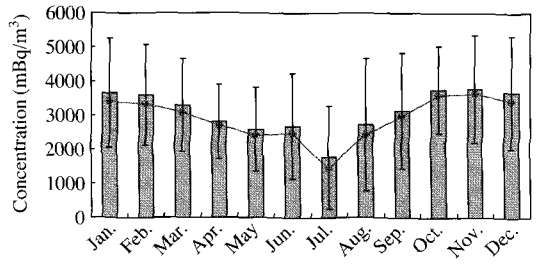

Fig. 2. Monthly variation of radon concentrations at Gosan site; The bars represent mean values, and the circles represent median values derived using all hourly concentrations.

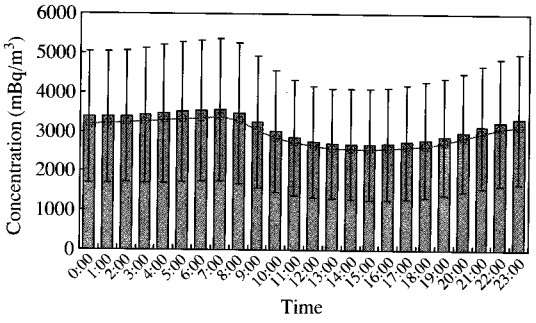

Fig. 3. Hourly variation of radon concentrations at Gosan site; The bars represent mean values, and the circles represent median values derived using all hourly concentrations.

으로 확인되었다. 그 경향을 보면 아침 시간부터 서서히 농도가 낮아지기 시작하여 오후 2시경까지 감소하다가 다시 저녁시간에 농도가 상승하기 시작하여 밤이 되면 점차로 농도가 상승하는 추세를 보였다. 이러한 결과는 야간에 차가워진 공기가 낮 시간에 기온이 상승하면 활발한 대류의 이동에 의해 대기확산현상이 나타나고, 지표면의 공기가 이동하면서 주로 지표면에 존재하던 라돈이 확산되기 때문인 것으로 추측된다(김윤신 등, 2004, 2000).

3. 2 공기 궤적에 따른 라돈 농도 변화

라돈(^{222}Rn)은 기체상으로 존재하기 때문에 기류를 타고 멀리 이동할 수 있다. 또 발생은 지각물질에 기인하기 때문에 해양의 공기 덩어리(air parcel)가 이동할 때보다 대륙에서 발생한 공기에서 농도가 더 높게 나타나는 경향을 보인다. 그리고 NO_x, SO_2, CO, O_3 등과 비슷한 수명을 유지하기 때문에, 대기오염물질의 이동경로를 확인하기 위한 추적자로 활용할 수도 있다. 2001년 1월부터 2004년 12월까지 측정한 라돈 데이터를 이용하여, 농도가 높은 상위 10%(146개)와 상대적으로 농도가 낮은 하위 10%(146개)를 선택한 후 이 시점들을 기준으로 역궤적 분석을 실시하였다. 일평균 라돈농도의 상위와 하위 각 10%를 선정하여, 이 시기에 공기 덩어리의 이동 궤적을 추적함으로써, 고농도와 저농도 시에 발원지로부터 유입되는 기류의 경로를 상호 비교하였다. 그리고 이 일자를 기준으로 한 역궤적 분석(backward trajectory analysis) 결과를 그림 4에 나타내었다.

역궤적 분석은 미국해양대기국(NOAA)에서 제공하는 HYSPLT4 모델을 이용하였고, 풍향, 풍속 자료 역시 NOAA의 북반구 FNL 자료를 이용하였다. 이때 출발점 고도는 850 mb면인 1,500 m로 설정하였고, 출발시간은 해당 날짜의 매 00UTC로 하였다. 또 공기 궤적의 연속 추적이 가능한 물질 면인 등온위면을 선택 조건으로 하여 역궤적 분석을 실시하였다. 또 중국 대륙에서 발생한 대기오염물질의 경우, 대략 4일 이내에 한반도에 도달하고 있음을 감안하여 역궤적 분석의 모사시간은 5일(120시간)로 설정하였다(선우영 등, 2005).

결과에서 보듯이 라돈 농도는 전체적으로 공기 덩

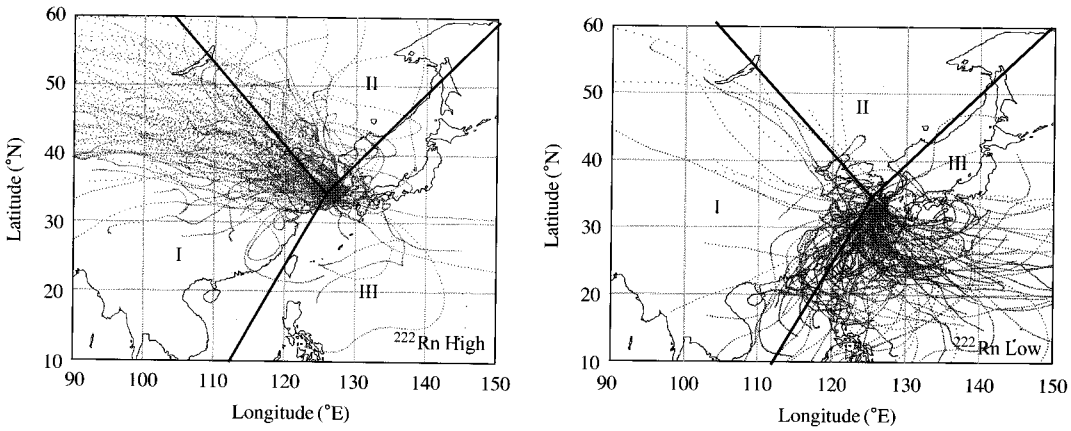

Fig. 4. Five-day backward trajectories corresponding to upper 10% (left) and lower 10% (right) of radon concentration data.

어리가 대륙에서부터 제주지역으로 이동했을 때 높은 농도를 보였다. 반면에 북태평양으로부터 제주지역으로 이동할 때 상대적으로 낮은 농도를 나타내고 있다. 또한 제주도를 중심으로 주변 지역을 임의로 I (중국대륙), II (한반도 및 시베리아), III (북태평양 및 일본)의 세 구역으로 나누고, 역궤적 분석 결과를 이용하여 발원지의 영향을 조사하였다. 그림에서 보듯이 측정 기간 동안의 공기 이동 궤적을 보면, 대부분의 경우 중국대륙을 거쳐 북서풍을 타고 한반도로 이동하였음을 알 수 있다. 그리고 농도가 높은 상위 10%일 때, 약 85%가 중국대륙에서 발원한 공기가 제주도 고산지역으로 유입되었다. 반면에 농도가 낮은 하위 10%의 경우에는 23% 정도가 중국대륙으로부터 유입되었고, 나머지 77% 정도가 북태평양에서 발원한 공기가 제주도 고산지역으로 유입된 것으로 나타났다. 이러한 현상은 계절별로 분류하여 역궤적 분석을 실시했을 때 더 뚜렷한 차이를 보였다. 특히 남동풍의 빈도가 큰 여름철에 가장 두드러진 차이를 나타낸 반면, 주로 북서풍이 우세한 겨울철에는 상대적으로 그 차이가 적게 나타나는 경향을 보였다. 이러한 결과에서 보듯이 4년간의 측정에서 라돈은 공기의 유입 경로에 따라 뚜렷한 농도 차이를 나타내었다. 특히 중국 대륙으로부터 공기가 유입될 때 농도가 증가하고, 해양으로부터 제주 지역으로 공기가 유입될 때는 훨씬 낮은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다.

3. 3 TSP 대기에어로졸 성분의 농도특성

연구기간 동안 총 547개의 TSP 에어로졸 시료를 채취하여 주요 수용성 및 금속 성분들을 분석하였고, 그 결과를 표 3에 수록하였다. 이 기간의 수용성 성분 농도는 nss-SO_4^{2-} > Na^+ > NO_3^- > Cl^- > NH_4^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+} 순으로, nss-SO_4^{2-}이 가장 높은 5.42 μg/m³의 농도를 나타내었다. 또 황과 금속 원소의 농도는 S > Na > K > Al > Ca > Fe > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ba > Cu > Ni > Sr > Cr > Mo > Cd > Co의순으로, 인위적 발생기원을 나타내는 S의 농도가 가장 높았다. 그리고 다음으로 해염과 토양 성분들이 높은 농도를 보였다(Park *et al.*, 2004).

TSP 에어로졸 성분들의 월 평균농도(그림 5~6)를 비교해 본 결과, 수용성 성분 중 인위적 기원을 나타내는 nss-SO_4^{2-}의 농도는 Jun. > Mar. > Apr. > Jan. > Feb. > May > Dec. > Oct. > Sep. > Nov. > Aug. > Jul. 순으로, 6월에 가장 높았다. 그 다음으로 3월과 4월의 봄철에 높은 농도를 보인 반면, 7월에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 이처럼 6월에 nss-SO_4^{2-}이 높은 농도를 나타내는 것은 높은 온도와 활발한 광화학 반응에 의한 2차 오염물질의 생성에 기인하는 것으로 추정된다(Lee and Kang, 2001). 특히 NH_4^+ 역시 nss-SO_4^{2-}과 아주 유사한 월별 농도 추이를 보이는 것으로 보아 가스상의 NH_3와 황산의 반응에 의해 입자상 $(NH_4)_2SO_4$를 생성하여 에어로졸 입자에 포함된 것으로 보인다. 그러나 3월과 4월의 봄철에는 토양입자의 유입에 의해 nss-SO_4^{2-}의 상당 부분이 $CaSO_4$ 형태로 조대 입자인 토양성분과 결합하고 있

Table 3. Mean concentrations of TSP-bound components at Gosan site (2001~2004) (n=547).

Species	Concentration (μg/m³)			
	Mean	S.D.	Max.	Min.
NH_4^+	1.37	1.06	6.18	ND
Na^+	2.00	1.41	9.17	0.08_2
K^+	0.33	0.32	2.28	ND
Mg^{2+}	0.30	0.29	2.21	ND
NO_3^-	1.96	1.72	13.46	0.05_6
Cl^-	1.86	2.18	14.57	0.00_2
nss-Ca^{2+}	0.44	0.97	9.37	ND
nss-SO_4^{2-}	5.42	3.98	22.40	0.06_3
Al	0.67	2.11	25.97	0.01_1
Fe	0.54	1.77	23.36	0.00_3
Ca	0.63	1.86	22.82	0.00_2
Na	0.93	1.22	8.69	ND
K	0.80	0.87	9.21	ND
Mg	0.41	0.83	12.20	0.00_3
S	1.75	1.30	11.73	0.00_7
Species	Concentration (ng/m³)			
	Mean	S.D.	Max.	Min.
Ti	26.0	50.8	605.5	0.1_3
Mn	19.8	42.8	506.1	0.2_5
Ba	5.5	12.4	133.1	ND
Sr	3.9	7.3	104.5	ND
Zn	43.0	47.3	405.5	ND
V	6.6	13.5	177.0	ND
Pb	31.1	38.6	323.5	ND
Cr	2.3	4.2	48.7	ND
Cu	3.9	4.3	50.2	ND
Ni	3.9	3.7	34.1	ND
Co	0.5	1.0	11.6	ND
Mo	1.0	0.7	4.9	ND
Cd	0.8	0.8	5.6	ND

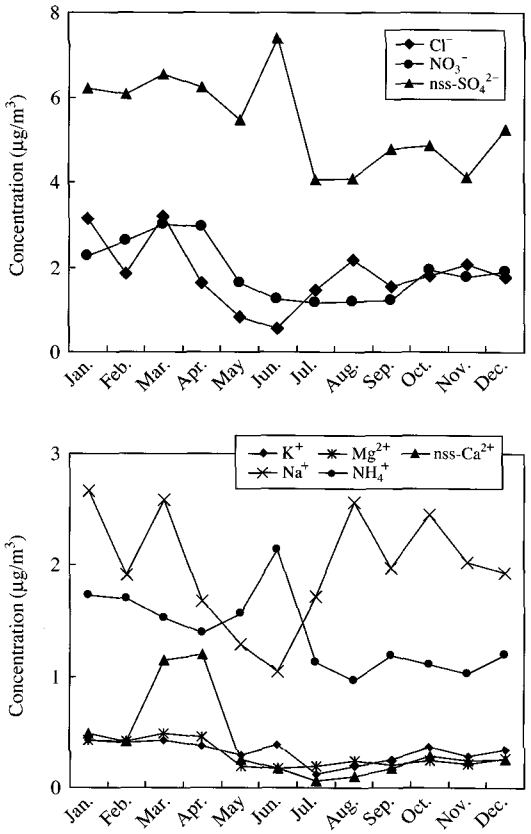

Fig. 5. Variations of monthly mean concentrations of water-soluble components.

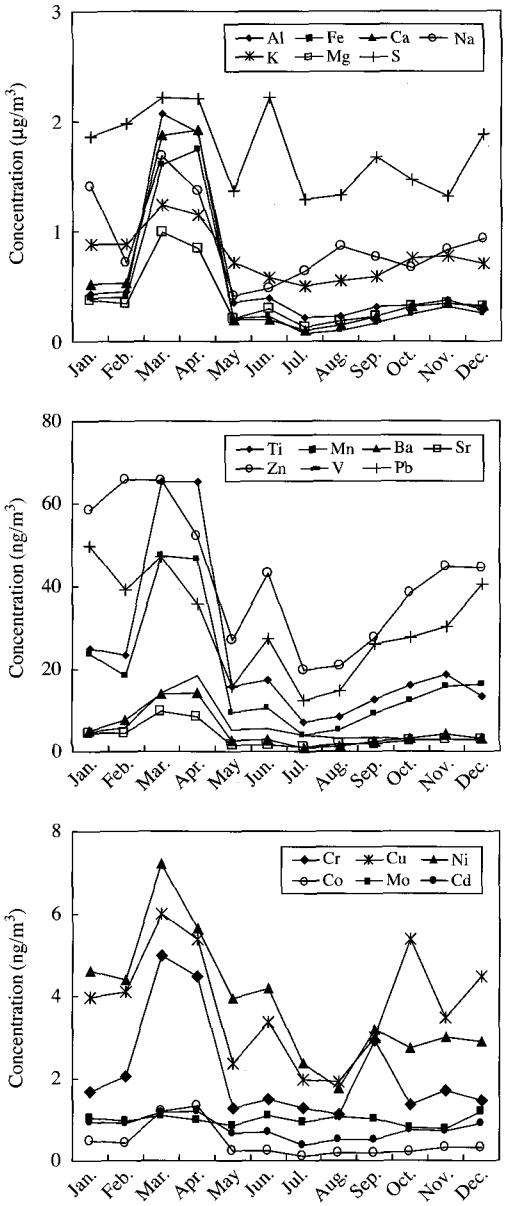

Fig. 6. Variations of monthly mean concentrations of sulfur and metal elements.

는 것으로 추정된다(Sirois and Fricke, 1992). 한편 6월 중 nss-SO_4^{2-} 농도를 연도별로 비교해 본 결과, 2001년에 6.72, 2002년에 9.32, 2003년에 6.74, 2004년에 6.92 μg/m^3로, 특히 2002년 6월에 가장 높은 농도를 나타내었다. 2002년 6월에 이처럼 nss-SO_4^{2-} 농도가 상승한 것은 이 기간에 심한 박무현상이 빈번히 나타났고, 이로 인해 국지적인 영향이 상당 부분 기여한 것으로 판단된다. 또한 S 성분의 농도 역시 Mar., Jun. > Apr. > Jan. > Dec. > Feb. > Sep. > Oct. > May > Aug., Nov. > Jul.의 순으로 6월과 3월에 약 2.22 μg/m^3로 가장 높은 농도를 보이고 7월에 가장 낮은 농도를 나타내어 nss-SO_4^{2-}과 비슷한 농도 변화를 보였다. 또 연도별 비교에서도 nss-SO_4^{2-}와 마찬가지로 2002년 6월에 가장 높은 농도를 보이고 있다. 또한 인위적 기원의 NO_3^-성분은 Mar. > Apr. > Jan. > Feb. > Oct. > Dec. > Nov. > May > Jun. > Sep. > Aug. > Jul. 순으로, 3월에 3.00 μg/m^3로 가장 높고, 7월에 1.15 μg/m^3로 가장 낮은 농도를 보였으며, 대체적으로 3월과 4월에 가장 높은 농도를 나타내어 nss-SO_4^{2-}과는 다소 다른 경향을 보인 것으로 조사되었

다. 또 비교적 인위적 발생기원의 특성이 큰 Pb, Ni, V, Cr, Cu 등의 경우, Pb는 1월, Ni, Cr, Cu는 3월, V은 4월에 가장 높은 농도를 보여, 이들 성분들 역시 대부분 봄 또는 겨울에 농도가 상승하는 추세를 보였다.

또한 토양기원 성분들의 농도를 보면, nss-Ca^{2+}의 월별 농도는 Apr.>Mar.>Jan.>Feb.>Oct.>Dec., May>Nov.>Sep.>Jun.>Aug.>Jul. 순으로 3월과 4월 봄철에 가장 높고 다음으로 겨울, 가을 순으로 높은 농도를 나타내었다. 그리고 Al, Fe, Ca, Ti, Ba, Sr 등의 토양기원 성분들 역시 3월과 4월에 가장 높고, 7월에 가장 낮은 농도를 나타내어, nss-Ca^{2+}과 거의 유사한 변동 추세를 보이고 있다. 특히 3월과 7월의 농도비를 보면, Al, Fe, Ca, Ti, Ba, Sr이 각각 9.8, 24.9, 21.3, 9.3, 19.6, 9.4배의 차이를 보여 봄철에 토양입자의 유입이 크게 증가한 것을 알 수 있다. 이러한 원인은 주로 봄철 황사의 영향에 기인하는 것으로 특히 봄철에 제주지역의 대기질이 중국의 오염원 영향을 많이 받고 있고, 황사가 다량으로 대기에어로졸에 유입되고 있음을 알 수 있다(Chun *et al.*, 2001; Husar *et al.*, 2001).

반면에 해양기원의 Na^+, Cl^-, Mg^{2+} 성분의 월평균 농도는 대체적으로 Jan.>Mar.>Aug.>Oct.>Nov.>Sep.>Dec.>Feb.>Jul.>Apr.>May>Jun. 순으로 겨울, 봄, 가을철에 농도가 상승하고 여름철에 농도가 감소하는 경향을 나타내었다.

Table 4. Results of factor analysis for TSP-bound components.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
NH_4^+	−0.056	0.841	−0.189	−0.125
Na^+	0.053	0.031	0.930	0.044
K^+	0.105	0.866	0.228	0.104
Mg^{2+}	0.380	0.277	0.617	−0.015
NO_3^-	0.347	0.498	0.412	0.096
Cl^-	0.163	−0.106	0.920	0.002
nss-Ca^{2+}	0.642	0.335	0.323	0.053
nss-SO_4^{2-}	0.077	0.916	−0.056	−0.066
Al	0.968	0.063	0.085	0.040
Fe	0.967	0.090	0.099	0.051
Ca	0.968	0.109	0.118	0.052
Na	0.526	0.178	0.541	−0.208
K	0.657	0.127	0.205	0.314
Mg	0.919	0.166	0.169	0.071
S	0.294	0.819	0.025	0.079
Ti	0.861	0.151	0.215	0.003
Mn	0.930	0.214	0.101	0.041
Ba	0.953	0.198	0.107	0.063
Sr	0.912	0.193	0.233	0.037
Zn	0.319	0.721	0.116	0.273
V	0.940	0.120	0.098	0.027
Pb	0.126	0.853	0.155	0.171
Cr	0.817	0.147	0.096	−0.057
Cu	0.541	0.524	0.045	0.201
Ni	0.653	0.424	0.164	−0.206
Co	0.932	0.126	0.110	0.014
Mo	0.033	0.221	−0.046	0.843
Cd	0.487	0.563	0.123	0.325
Eigenvalue	14.6	4.2	2.3	1.0
Variance (%)	52.2	14.9	8.2	3.6
Cumulative (%)	52.2	67.1	75.2	78.8

3. 4 에어로졸 성분의 발생 기원

고산지역 대기에어로졸 성분의 발생기원을 조사하기 위하여 통계 프로그램(SPSS)을 이용하여 요인분석(factor analysis)을 실시하였다. 요인분석은 변수들 간의 상관관계를 이용해 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대기에어로졸 성분의 기원을 분별하고 유추하는데 유용하게 이용되고 있다(김나경 등, 2004, 2003; 강창희 등, 2003). 본 연구에서는 Varimax 회전법에 의한 요인분석을 실시한 결과, 고유값 1 이상에서 4개의 인자가 추출되었고, 78.8%의 설명력을 보였다. 표 4의 결과와 같이 첫 번째 인자는 52.2%의 설명력을 보였고, nss-Ca^{2+}, Al, Fe, Ca, K, Mg, Ti, Mn, Ba, Sr, V, Cr, Ni, Co 등이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 대부분 토양입자의 구성성분들로 고산지역 대기 에어로졸이 토양성분들의 유입에 의해 크게 영향을 받고 있음을 의미한다. 두 번째 인자는 14.9%의 설명력을 보였고, NH_4^+, K^+, nss-SO_4^{2-}, S, Zn, Pb, Cu, Cd 등이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 모두 자동차, 난방 연료, 산업체, 비료 등 대부분이 인위적 오염기원의 성분들이다. 세 번째 인자는 8.2%의 비교적 낮은 설명력을 보였고, 해염 성분인 Na^+, Mg^{2+}, Cl^-, Na 만이 큰 적재값을 나타내어 해양의 영향에 기인한 것으로 판단된다. 마지막으로 네 번째 인자는 3.6%의 비교적 낮은 설명력을 보였고, Mo 만이 비교적 큰 적재값을 나타내어 뚜렷한 발생기원 추정이 어려웠다. 이상과 같은 인자분석 결과를 종합해 보면, 연구기간 동안 고산 지역의 TSP 대기에어로졸은 토양 영향을 가장 많이 받고, 다음으로 인위적인 오염, 해양 순으로 영

향을 받고 있는 것으로 추정된다.

3. 5 공기 궤적에 따른 에어로졸 성분의 농도 변화

본 연구에서 분석한 대기에어로졸 성분 중 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-}과 NO_3^-, 토양의 지표성분인 Al과 Ca의 네 성분을 대상으로 역궤적 분석을 실시하여 이들 성분들의 유입 경로를 추적하였다. 2001년부터 2004년까지 채취한 547개 시료의 분석 데이터 중에서 nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, Al, Ca, 네 성분의 농도가 큰 순서대로 상위 25%와 농도가 낮은 순서로 하위 25%를 선택하였다. 그리고 각각의 시료채취 시기를 기준으로 이에 대한 역궤적 분석을 실시하여, 공기 덩어리의 이동 궤적을 추적, 비교하였다. 이때 역궤적 분석은 라돈의 경우와 동일한 방법으로 설정하였다.

전체 547개 시료 중 네 성분 각각의 농도가 상대적으로 큰 상위 25% (137개)와 하위 25% (137개)의 채취 일자를 기준으로 역궤적 분석을 실시한 결과를 그림 7~10에 나타내었다. 결과에서 보듯이 nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, Al, Ca 네 성분 모두 대체적으로 공기 덩어리가 대륙으로부터 제주지역으로 이동할 때 더 높은 농도를 보였다. 반면에 북태평양으로부터 제주지역으로 이동할 때 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다.

제주도를 중심으로 주변지역을 임의로 I (중국대륙), II (한반도 및 시베리아), III (북태평양 및 일본)의

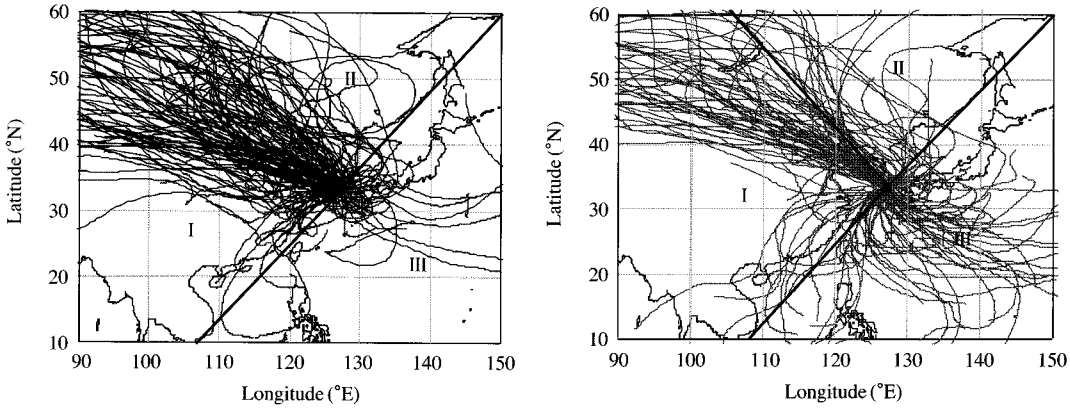

Fig. 7. Five-day backward trajectories corresponding to upper 25% (left) and lower 25% (right) of sulfate concentration data.

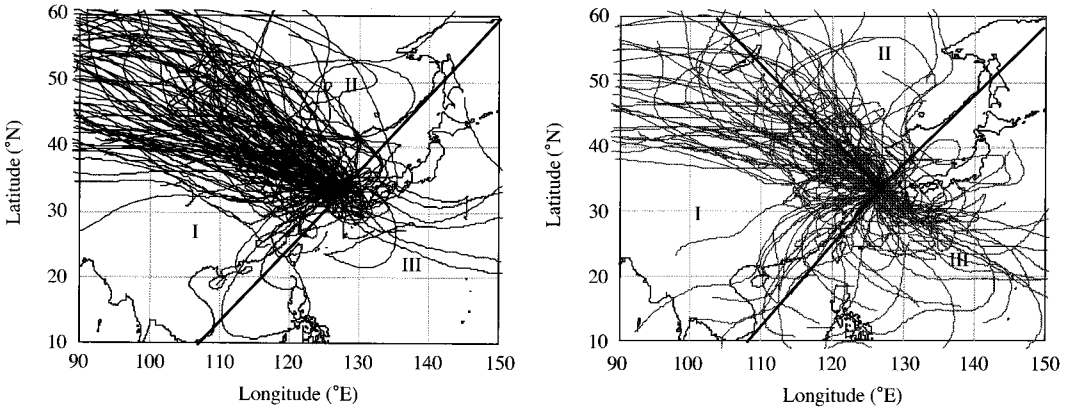

Fig. 8. Five-day backward trajectories corresponding to upper 25% (left) and lower 25% (right) of nitrate concentration data.

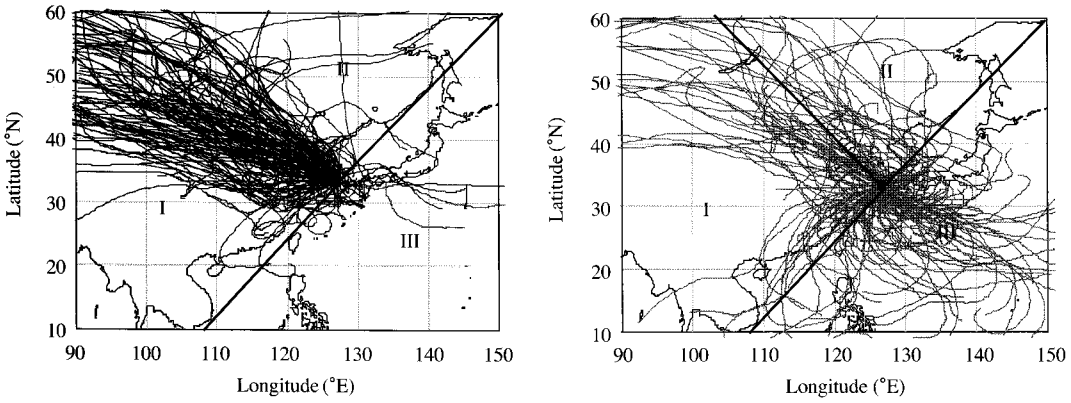

Fig. 9. Five-day backward trajectories corresponding to upper 25% (left) and lower 25% (right) of calcium concentration data.

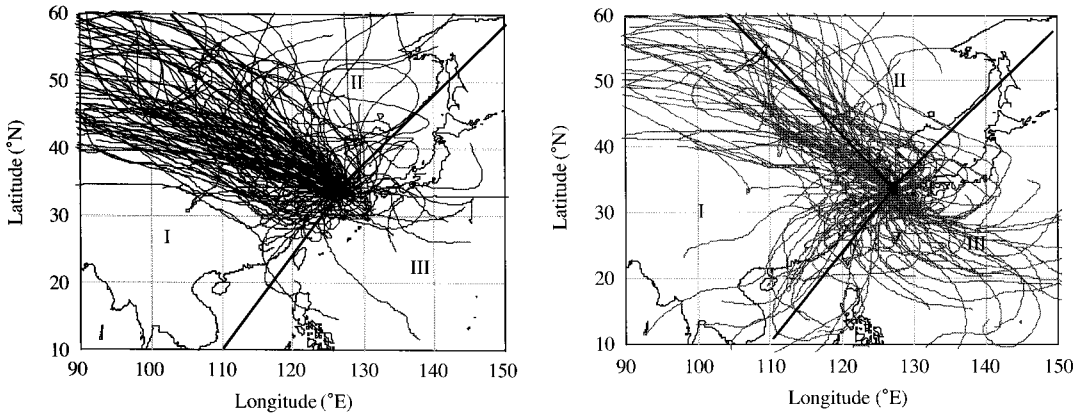

Fig. 10. Five-day backward trajectories corresponding to upper 25% (left) and lower 25% (right) of aluminum concentration data.

세 구역으로 나누고, 제주도로 이동한 공기의 궤적을 비교하였다. 먼저 nss-SO_4^{2-} 농도를 기준으로 상위 25%와 하위 25%에 해당하는 공기 덩어리의 이동 경로를 비교해 보면(그림 7), nss-SO_4^{2-}의 농도가 높을 때는 약 80.3%가 중국대륙에서 발원한 공기가 고산지역으로 유입되었지만, 농도가 낮을 때에는 65.0% 정도가 중국대륙에서, 나머지 25.5% 정도는 북태평양 및 일본 지역에서 발원한 공기 덩어리가 제주도 고산지역으로 유입된 것으로 나타났다. 또 그림 8의 NO_3^- 경우를 보면, 고농도 시 약 86.9% 정도가 중국대륙, 8.8%가 북태평양 및 일본, 4.4%가 한반도 및 시베리아 지역에서 발원하여 고산지역으로 이동하였다. 반면에 저농도 시에는 약 67.9%가 중국대륙, 20.4%가 북태평양 및 일본, 11.7%가 한반도 및 시베리아에서 고산지역으로 공기가 유입하였음을 알 수 있다. 또한 토양 기원의 Ca 역시 고농도 시에는 89.1% 정도가 중국대륙, 5.1%가 북태평양 및 일본, 5.8% 정도가 한반도 및 시베리아 지역으로부터 이동하였으나, 저농도 시에는 61.3% 정도가 중국대륙, 29.9%가 북태평양 및 일본, 8.8%가 한반도 및 시베리아 지역에서 발원하여 제주지역으로 유입하였음을 알 수 있다(그림 9). 이와 유사하게 Al도 고농도 시에는 79.6% 정도가 중국대륙, 9.5%가 북태평양 및 일본, 10.9%가 한반도 및 시베리아 지역으로부터 이

동하였고, 저농도 시에는 70.1% 정도가 중국대륙, 22.6%가 북태평양 및 일본, 7.3% 정도가 한반도 및 시베리아 지역에서 발원한 공기 덩어리가 고산지역으로 유입하였음을 알 수 있다(그림 10). 이러한 역궤적 분석 결과들을 종합적으로 비교해 보면, 대체적으로 인위적 오염원 성분과 토양 성분들은 공기가 중국대륙에서 제주지역으로 이동할 때 농도가 크게 증가하였다. 반면에 해양에서 제주지역으로 이동할 때 그 농도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 그리고 이러한 결과로부터 고산지역의 대기에어로졸 성분은 중국의 영향을 크게 받고 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

국내 배경농도 지점인 제주도 고산 지역에서 2001년 1월부터 2004년 12월까지 4년간 실시간으로 라돈(^{222}Rn) 농도를 모니터링하였다. 이와 동시에 TSP 에어로졸을 채취, 분석하여, 라돈과 TSP 에어로졸 성분의 농도변화 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

연구 기간의 라돈 농도는 3,121±1,627 mBq/m^{3}로 비교적 낮은 배경농도를 나타내었다. 계절별로는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 2,898±1,269, 2,398±1,741, 3,571±1,554, 3,646±1,582 mBq/m^{3}로 겨울에 가장 높은 농도를 나타내었다. 또 월별로는 11월에 가장 높고, 7월에 가장 낮은 농도를 나타내었고, 일간 농도는 오전 7시에 하루 중 가장 높은 농도를 보였고, 오후 14시경에 가장 낮은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다.

역궤적 분석 결과 라돈 농도는 공기의 유입 경로에 따라 뚜렷한 농도 차이를 보였다. 중국 대륙으로부터 공기가 유입될 때 농도가 증가하고, 해양으로부터 제주 지역으로 공기가 유입될 때는 훨씬 낮은 농도를 유지하였다. 또 계절별로 분리하여 역궤적 분석을 실시해 본 결과, 이러한 현상은 남동풍의 빈도가 큰 여름철에 가장 두드러진 경향을 보였다. 반면에 주로 북서풍이 우세한 겨울철에는 상대적으로 그 차이가 작은 것으로 조사되었다.

고산 지역 TSP 에어로졸의 수용성 성분은 nss-SO_4^{2-} > Na^+ > NO_3^- > Cl^- > NH_4^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+} 순으로, nss-SO_4^{2-}이 가장 높은 5.42 μg/m^3 농도를 나타내었다. 또 원소 성분의 농도는 S > Na > K > Al > Ca > Fe > Mg > Zn > Pb > Ti > V > Ba > Cu > Ni > Sr > Cr > Mo > Cd > Co의 순으로, 인위적 발생기원을 나타내는 S의 농도가 가장 높고, 그 다음으로 해염과 토양 성분들이 높은 농도를 보였다. 또 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-}과 S 성분은 6월과 3월에, NO_3^-은 3월과 4월에 가장 높은 농도를 나타내었다. 그리고 나머지 Pb, Ni, V, Cr, Cu 등은 3월과 4월, 또는 1월에 가장 높은 농도를 나타내었다. 그리고 nss-Ca^{2+}, Al, Fe, Ca, Ti, Ba, Sr 등의 토양기원 성분들은 모두 3월과 4월의 봄철에 농도가 크게 상승하는 경향을 나타내었다.

요인분석법으로 대기 에어로졸 성분의 발생기원을 조사하였다. 그 결과, 첫 번째 인자에는 nss-Ca^{2+}, Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Mn, Ba, Sr, V, Cr, Ni, Co, 두 번째 인자에는 NH_4^+, K^+, nss-SO_4^{2-}, S, Zn, Pb, Cu, Cd, 세 번째 인자에는 Na^+, Mg^{2+}, Cl^-, Na 등이 큰 적재값을 나타내었다. 따라서 고산 지역의 대기에어로졸은 토양 영향을 가장 많이 받고, 다음으로 인위적인 오염, 해양 순으로 영향을 받고 있는 것으로 추정된다.

nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, Al, Ca을 대상으로 고농도와 저농도 시에 역궤적 분석을 실시하여 이들 성분들의 유입 경로를 추적하였다. 그 결과, 공기 덩어리가 중국 대륙으로부터 고산지역으로 이동할 때 높은 농도를 보인 반면, 북태평양으로부터 유입되었을 때는 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 제주지역의 대기질은 대륙의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 제주대학교 발전기금 국외파견 연구지원계획에 의하여 연구되었다.

참 고 문 헌

강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주(2003) 1997~2001년 제주도 고산지역 $PM_{2.5}$ 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.

국립환경연구원 (2004) 우리나라에 침적되는 황산화물의 20%는 중국으로부터 도래, 국립환경연구원 보도

자료, 국립환경연구원 대기연구부.

김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003) 고산에서 측정한 $PM_{2.5}$ 이온 농도 특성: 1998～2002년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(3), 333-343.

김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2004) 고산에서 측정한 입자상 질산염 농도 특성: 1998～2002년 $PM_{2.5}$와 TSP 측정자료, 한국대기환경학회지, 20(1), 119-128.

김윤신, 이철민, 김현탁, 이홍석, 박태슬 (2000) 서울시 일부 대기 중 라돈농도의 분포에 관한 연고, 환경과 산업의학, 9(1), 49-53.

김윤신, 전형진, 이철민, 장은숙, Weihai ZHUO, Takao lida (2004) 서울시와 동해시 대기 중 라돈농도의 시계열적 특성에 관한 연구, 2004년 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, 479-480.

김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100고지 대기에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.

문광주, 한진석, 공부주, 정일록, Steven S. Cliff, Thomas A. Cahill, Kelvin D. Perry (2006) PMF 분석을 이용한 ACE-Asia 측정기간 중 제주 고산지역 입자상 물질의 입경별 발생원 추정, 한국대기환경학회지, 22(5), 590-603.

송미정, 이미혜, 문광주, 한진석, 김경렬, 이강웅 (2006) ABC-EAREX2005 미세 에어러솔의 화학적 특성, 한국대기환경학회지, 22(5), 604-613.

선우영, 정장표, 김종호, 김영덕, 강창희 (2005) 배경농도지역 장거리 이동 오염물질 집중 조사 V, 국립환경연구원 보고서, 301pp.

Atmospheric Brown Clouds (ABC) Gosan Campaign: East Asian Regional Experiment 2007 (2007) http://abc-gosan.snu.ac.kr.

Bates, T.S., D.J. Coffman, D.S. Covert, and P.Q. Patricia (2002) Regional marine boyndary layer aerosol size distributions in the Indian, Atlantic, and Pacific Oceans: A comparison of InDoEX measurements with ACE-1, ACE-2 and Aerosols 99, J. Geophys. Res., 107, INX 25-1-25-15.

Carmichael, G.R., M.S. Hong, H. Ueda. L.L. Chen, K. Murano, J.K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shin (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, J. Geophys. Res., 102(D5), 6047-6053.

Chun, Y., K.-O. Boo, J. Kim, S.-U. Park, and M. Lee (2001) Synopsis, transport, and physical characteristics of Asian dust in Korea, J. Geophys. Res., 106(D16), 18461-18469.

Hatakeyama, S., K. Murano, H. Mukai, F. Sakamaki, H. Bandow, I. Watanbe, M. Yamato, S. Tanaka, and H. Akimoto (1997) SO_2 and sulfate aerosols over the Seas between Japan and the Asian continent, J. Aerosol Res. Jpn., 12, 91-95.

Hatakeyama, S., K. Mukai, F. Sakamaki, H. Murano, H. Bandow, and Y. Komazaki (2001) Transport of atmospheric pollutants from East Asia, Water, Air and Soil Pollution, 130, 373-378.

Huebert, B.J., T. Bates, P.B. Russell, G. Shi, Y.J. Kim, K. Kawamura, G. Carmichael, and T. Nakajima (2003) An overview of ACE-Asia: Strategies for quantifying the relationships between Asian aerosols and their climatic impacts, J. Geophys. Res., 108(D23), 8633, doi:10.1029/2003JD003550.

Husar, R.B., D.M. Tratt, B.A. Schichtel, S.R. Falke, F. Li, D. Jaffe, S. Gassó, T. Gill, N.S. Laulainen, F. Lu, M.C. Reheis, Y. Chun, D. Westphal, B.N. Holben, C. Gueymard, I. McKendry, N. Kuring, G.C. Feldman, C. McClain, R.J. Frouin, J. Merrill, D. DuBois, F. Vignola, T. Murayama, S. Nickovic, W.E. Wilson, K. Sassen, N. Sugimoto, and W.C. Malm (2001) Asian dust event of April 1998, J. Grophys. Res., 106(D16), 18317-18330.

Kim, J., S.-C. Yoon, A. Jefferson, W. Zahorowski, and C.-H. Kang (2005) Air mass characterization and source region analysis for the Gosan super-site, Korea, during the ACE-Asia 2001 field campaign, Atmospheric Environment, 39(35), 6513-6523.

Kang, C.-H., W.-H. Kim, C.-G. Hu, Y.-P. Kim, S.-G. Shim, M.-S. Hong, and K.-H. Kim (2003) Composition and characteristics of ionic components of aerosols collected at Gosan site in Jeju island, Korea, J. KOSAE, 19(E4), 177-186.

Lee, H.S. and B.W. Kang (2001) Chemical characteristics of principal $PM_{2.5}$ species in Chongju, south Korea, Atmospheric Environment, 35, 739-746.

Park, M.H., Y.P. Kim, C.-H. Kang, and S.-G. Shim (2004) Aerosol composition change between 1992 and 2002 at Gosan, Korea, J. Geophys. Res., 109 (D19S13), 1-7

Sirois, A. and W. Fricke (1992) Regionally representative daily air concentration ofacid-related substancesin canada, Atmospheric Environment, 26A(4), 593-607.

Tu, F.H., D.C. Thornton, A.R. Bandy, M.S. Kim, G.R. Carmichael, Y. Tang, L. Thornhill, and G. Sachse (2003) Dynamics and transport of sulfur dioxide over the Yellow Sea during TRACE-P, Journal of Geophysical Research, 108, 8790.

Whittlestone, S. and W. Zahorowski (1998) Baseline radon detectors for shipboard use: Development and deployment in the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1), J. Geophys. Res., 103(D13), 16743-16751.

Zahorowski, W., S. Chambers, T. Wang, C.H. Kang, I. Uno, S. Poon, S.N. Oh, S. Werczynski, J. Kim, and A. Henderson-Sellers (2005) Radon-222 in boundary layer and free tropospheric continental outflow events at three ACE-Asia sites, Tellus B, 57(2), 124-140.

Zahorowski, W., S.D. Chambers, and A. Henderson-Sellers (2004) Ground based radon-222 observations and their application to atmospheric studies, Journal of Environmental Radioactivity, 76, 3-33.

Zhang, M., I. Uno, Y. Yoshida, Y. Xu, Z. Wang, H. Akimoto, T. Bates, T. Quinn, A. Bandy, and B. Blomquist (2004) Transport and transformation of sulfur compounds over East Asia during the TRACE-P and ACE-Asia campaigns, Atmospheric Environment, 38, 6947-6959.