

## 한라산 1100 고지 총부유분진(TSP)의 조성 및 오염 특성

김원형 · 강창희\* · 정덕상 · 고희정 · 이 원<sup>1</sup>

제주대학교 기초과학연구소 · 화학과, <sup>1</sup>경희대학교 화학과  
(2008. 6. 9. 접수, 2008. 8. 5. 승인)

### Compositions and pollution characteristics of total suspended particles (TSP) at 1100 Site of Mt. Halla

Won-Hyung Kim, Chang-Hee Kang\*, Duk-Sang Jung and Won Lee<sup>1</sup>

Research Institute for Basic Sciences and Department of Chemistry,  
Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Kyung Hee University, Seoul 130-701, Korea

(Received June 9, 2008; Accepted August 5, 2008)

**요 약:** 한라산 1100 고지에서 채취한 대기 부유분진의 조성은 인위적 기원의 성분들이 가장 높고, 다음으로 해양 기원 성분과 토양 기원 성분들이 높은 함량을 나타내었다. 계절별로는 봄철에 토양 성분인 nss-Ca<sup>2+</sup>, Al, Fe, Ca 성분의 농도가 크게 증가하였고, 인위적 기원의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 6월에 가장 높은 농도를 보였다. 반면에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 봄철에 nss-Ca<sup>2+</sup>과 함께 농도가 상승하였고, 이는 중국으로부터 장거리 이동에 의한 영향으로 추정된다. 황사와 비황사 때의 농도를 비교해 본 결과, 황사 때에 nss-Ca<sup>2+</sup>, Al, Ca, Fe 농도가 7.2~9.5배 증가하였고, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 각각 1.3, 3.8배 정도 더 증가한 것으로 확인되었다. 요인분석법으로 분진성분의 발생기원을 조사해 본 결과, 한라산 1100 고지 부유분진은 토양의 영향을 가장 많이 받고, 다음으로 인위적 영향과 해양 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다. 역궤적 분석에 의해 분진 성분의 유입경로를 조사한 결과, 공기덩어리가 중국대륙을 거쳐 제주지역으로 이동한 북서풍 계열의 풍향일 때 주요 인위적 기원의 성분과 토양 성분의 농도가 상승하고, 공기가 북태평양을 거쳐 제주지역으로 유입되었을 때 이들 성분들의 농도가 상대적으로 감소하는 경향을 보였다

**Abstract:** The total suspended particles (TSP) collected at the 1100 site of Mt. Halla have shown higher compositions for the anthropogenic components followed by marine and soil originated ones. The concentrations of the soil originated nss-Ca<sup>2+</sup>, Al, Fe, Ca components have been increased in spring, and the anthropogenic NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> components showed high concentrations in June. Meanwhile, the concentration of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> as same as nss-Ca<sup>2+</sup> was higher in spring. It's likely due to the influence of its long-range transport from China. Compared to the non-Asian Dust periods, the concentrations of nss-Ca<sup>2+</sup>, Al, Ca, and Fe have been increased 7.2~9.5 times in Asian Dust storm periods, and those of nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> were 1.3 and 3.8 times, respectively. From the factor analysis, the TSP compositions were influenced mainly by anthropogenic emission sources, followed by oceanic and soil sources. The backward trajectory analysis has shown that the concentrations of

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)64-754-3545 Fax : +82-(0)64-756-3561

E-mail : changhee@cheju.ac.kr

the anthropogenic and soil components were increased when the air parcels had been moved into Jeju island via China in a northwesterly wind.

**Key words :** TSP (total suspended particles), 1100 site of Mt. Halla, pollution characteristics, asian dust, factor analysis, backward trajectory analysis

## 1. 서 론

대기 중의 입자상 물질은 입자크기가 크고 쉽게 침적되는 강하분진과 비교적 오래 대기 중에 떠 있는 부유분진으로 구분된다. 대기 부유분진은 먼지, 매연, 검댕, 액적 등의 고체상 또는 액체상 물질로 구성되어 있고, 성분·조성이나 입자 크기에 따라 인간의 건강이나 식물의 생육에 크게 영향을 미친다. 그리고 발생기원에 따라 입자의 크기, 밀도, 흡습성 등 물리적 특성이 다르고, 중금속이나 수용성 성분의 함량 등 화학적 조성이 다른 특징을 나타낸다. 또 빛의 산란, 흡수 등 지구의 복사평형에 영향을 주기 때문에 기후 변화에도 큰 영향을 미친다.<sup>1</sup>

총 부유분진(TSP)은 대기 중에 부유된 입자상 물질의 총량을 의미하며 대체적으로 50  $\mu\text{m}$  이하의 입자들이 주류를 이루고 있고, 0.001~10  $\mu\text{m}$  직경의 미세입자들은 환경오염 측면에서 중요한 의미를 갖는다. 그리고 TSP 중에서 비교적 입경이 큰 조대입자는 비산된 토양입자, 해염 등과 같이 기계적 분쇄과정을 거쳐 생성되며 대부분 자연적 발생원에 의해 생성된다. 그러나 조대입자는 일반적으로 대기 중에서의 체류시간이 짧고, 호흡할 때 비강에서 걸러지기 때문에 인체에 대한 피해는 상대적으로 적은 편이다. 반면에 2.5  $\mu\text{m}$  이하의 미세입자는 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 의해 생성된 물질과 기체상 물질이 입자상으로 전환된 2차 오염물질로 구성되어 있다. 이러한 미세입자들의 화학 성분은 주로  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , 유기탄소, 원소탄소 등으로, 이 중에서도  $\text{SO}_4^{2-}$ 과 유기탄소의 농도가 높은 것으로 보고되고 있다. 특히 이러한 미세입자는 기체상 물질인  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , CO, VOCs (volatile organic compounds) 등과 반응성이 크고, 폐포 모세혈관으로 유입되어 간, 골수, 심장 등으로 이동하여 기관장애를 일으키는 원인이 되기도 한다.<sup>2</sup> 또한 시정장애 현상 역시 입경 분포와 조성에 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다. 특히 0.1~2.0  $\mu\text{m}$ 의 미세입자에 포함된 황산암모늄염, 질산암모늄염 등은 빛의 산란, 흡수를 일으켜 시정장애

에 영향을 미치고, 빛의 산란, 흡수, 방출을 통해 지구 복사 수지에 영향을 주기도 한다. 더욱이 미세입자는 대기 중에 장기간 체류하기 때문에 발생원으로부터 수백~수천 km까지 장거리 이동(long-range transport)이 가능하다. 따라서 국지적인 오염이 주변지역으로 넓게 광역화되는 경향을 보인다.<sup>3</sup>

동북아시아 지역은 최근에 급속한 산업발달과 더불어 많은 양의 대기오염물질을 배출하고 있고, 산성 대기오염물질의 강하량이 크게 증가하고 있는 것으로 조사되고 있다.<sup>4,5</sup> 특히 우리나라는 중국에서도 공업화가 가장 빠른 북동부 해안 공업지대와 가까운 거리에 있고 편서풍 풍하 지역에 위치하고 있어서 중국 공업화 영향을 가장 직접적으로 받고 있다.<sup>6,9</sup> 2004년 10월에 중국 샤먼에서 제7차 한·중·일 장거리이동 대기오염물질 공동연구사업(LTP, Long-range Transboundary Air Pollutants in Northeast Asia)에 대한 발표가 있었다. 이 사업에서는 중국 대련, 일본 오키섬, 한국 제주도 고산 등 3국이 합의된 8개 배경지역을 중심으로 다양한 대기오염물질들을 측정하였고, 이 결과를 토대로 1998년 한 해 동안 우리나라에 침적된 전체 황산화물(46만5천톤) 중 약 20% 정도가 중국으로부터 이동된 것으로 발표되었다.<sup>10,11</sup> 이처럼 우리나라는 편서풍의 풍상에 위치한 아시아 대륙은 물론 중국에서 배출되는 1차 오염물질과 이로부터 변환·생성되는 2차 오염물질의 영향을 크게 받고 있는 것으로 나타나고 있다.

이러한 동아시아 지역의 대기오염물질 장거리 이동 현상을 규명하기 위한 지상 측정소로는 대만의 Kenting, 홍콩의 Kato-Crooked Island, 중국의 Waliguang Mountain, 일본의 Okinawa 등과 함께 우리나라에서는 제주도가 적합한 곳으로 꼽히고 있다.<sup>12,13</sup> 제주도는 한반도와 약 100 km, 중국 상하이와는 500 km, 일본 규수와는 250 km 정도 떨어져 있고 자체적인 오염원이 거의 없는 청정지역이다. 그리고 오염물질이 동아시아 대륙에서 대기를 통해 대양으로 이동하는 중간 지점이기 때문에 장거리 이동 오염물질들의 화학적 특성을 파악하기에 좋은 위치에 있다. 특히 본 연구를 수행한 한라산 1100 고지는 해발 1100 m에 위치하고 있어서,

대기 경계층(PBL) 상층부를 통해 이동되는 대기오염 물질의 거동을 비교적 수월하게 관찰할 수 있는 지역이다.<sup>14-16</sup>

본 연구는 이러한 한라산 1100 m 고지대에서 1996년부터 2006 사이에 총 부유분진(TSP)을 채취하여 그 조성을 분석하고, 이로부터 분진 조성의 계절별 변화, 발생기원, 오염 특성, 대기오염물질의 유입경로 등을 조사한 결과이다. 이러한 연구는 한반도의 대기오염 배경농도 측정은 물론 장거리 이동에 의해 주변국가로부터 유입된 오염물질의 영향을 효과적으로 평가하고 한반도에 영향을 미칠 수 있는 대기오염원과 그 이동 경로를 규명하는데 중요한 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 대기부유분진 시료의 채취

총 부유분진 시료는 한라산 중턱의 해발고도 1100 m 지점(33° 21' 23"N, 126° 27' 46"E)에 측정소를 설치하여 채취하였다. 측정소는 제주도 한라산 제2횡단도로변에서 서쪽으로 약 500 m 떨어져 있고, 실내 면적이 10 m<sup>2</sup> 정도인 소형 컨테이너와 5 kW 전원, Average Voltage Regulator(AVR), 에어컨, 제습기 등의 설비를 갖추고 있다. 시료는 high volume tape sampler(KIMOTO Electric, 모델 195A)와 롤테입형 필터(PTFE 재질, 100 mm×10 m)를 사용하여 자동으로 채취하였다. Sampler는 컨테이너 내부에 탑재하고 공기 흡입관(길이 6 m, 내경 38 mm)을 지상 약 5 m 높이로 고정시켰다.<sup>14</sup> 시료는 1996년 8월부터 2006년 11월까지 비정기적으로 총 873개를 채취하였다. 시료 채취 시에 공기의 유속은 대략 160~170 L/min이 되도록 조절하였으며, 채취 시간은 24시간 단위이다.

### 2.2. 대기부유분진 성분의 분석

#### 2.2.1. 수용성 성분 분석

PTFE 필터는 분진 시료가 채취된 부분을 원형으로 잘라낸 뒤 이를 이등분하여 한개는 수용성 성분, 나머지 한개는 금속원소 분석에 이용하였다. 이등분한 시료 필터에 에탄올 소량을 가한 후 초순수 50 mL를 가하

여 초음파 세척기에서 30분간 용출 후, 다시 진탕기에서 1시간 흔들어서 수용성 성분들을 용출시켰다. 용출액은 0.45 µm 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 및 음이온 분석용 시료로 이용하였다. 연구 초기에는 Na, K, Ca, Mg은 원자흡광 광도법(GBC, 모델 Avanta-P)으로, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 자외-가시광선 분광광도법(Kontron, 모델 Uvikon 860)을 이용하여 인도페놀(indophenol)법으로 분석하였다. 그리고 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> 음이온은 IC(Dionex, 모델 DX-500)법으로 동시에 분석하였고, 분리조건은 시료주입량 : 25 µL, 용리액 : 2.4 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/2.25 mM NaHCO<sub>3</sub>, 분리관 IonPac AG4A-SC 및 IonPac AS4A-SC이다. 그러나 2001년 이후에는 2대의 Metrohm Modula IC와 auto-sampler를 연결시킨 시스템으로 양이온과 음이온을 동시에 분석하였다. 이 때 양이온은 Metrohm Modula IC (907 IC pump, 732 IC detector)를 사용하여 Metrohm Metrosep Cation C2-150 컬럼, 1.0 mL/min 유속, 100 µL 주입량, 2.0 mM nitricacid 용리액의 조건으로 분석하였다. 또 음이온은 Metrohm Modula IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 컬럼, 0.7 mL/min 유속, 100 µL 주입량, 1.8 mM NaHCO<sub>3</sub>/1.7 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용리액, 0.2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 억압용액의 조건으로 분석하였다.<sup>17</sup> 이 때 수용성 이온성분을 분석하기 위한 IC의 평균 검출한계(MDL, µg/L)와 상대표준편차(RSD, %)는 Table 1과 같다.

#### 2.2.2. 금속 및 황 성분 분석

대기 부유분진 시료가 채취된 필터는 지퍼백에 밀봉하여 -20°C 냉동고에 보관하였고, 대략 3개월 간격으로 분석하였다. 에어로졸의 금속 및 황 성분은 EPA 방법(Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air: Method IO-3)에 따라 마이크로파 분해 장치를 사용하여 용출하였다.<sup>18</sup> 시료가 채취된 필터를 테프론(PFA, poly fluoroalkoxy) 용기에 넣고 5.55% HNO<sub>3</sub>/16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가한 후 마이크로파를 조사(1200 W)하였다. 이 때 온도는 10분 동안 180°C로 상승하였고, 이 온도에서 10분간 유지시킨 후, 서서히 상온으로 냉각하였다. 마이크로파 분해를 거친 용액은 0.45 µm 주사기필터로

Table 1. Method detection limit (MDL) and relative standard deviation (RSD) for IC analysis (n=5)

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
MDL (µg/L)	2.4	1.8	7.8	4.8	8.8	9.6	10.5	4.8
RSD (%)	4.3	1.6	5.4	0.9	1.4	4.9	1.6	3.8

Table 2. Instrumental conditions and method detection limits for ICP-AES analysis

RF power: 1150 W RF Frequency: 40.68 MHz Ar Flow rate: Coolant = 16.0 L/min, Auxiliary = 1.5 L/min, Nebulizer = 28~32 psi Pump Rate: 100 rpm Operation Mode: Simultaneous or Sequential Mode Nebulizer: Ultrasonic Nebulizer (CETAC Tech., U-5000AT)					
Element	WL (nm) <sup>1)</sup>	MDL (µg/mL) <sup>2)</sup>	Element	WL (nm) <sup>1)</sup>	MDL (µg/mL) <sup>2)</sup>
Al	396.152	~0.0015	Fe	259.940	~0.0012
Ca	396.847	~0.0006	Na	588.995	~0.0012
K	766.490	~0.0033	Mg	279.553	~0.0006
Ti	334.941	~0.0006	Mn	257.610	~0.0009
Ba	455.403	~0.0006	Sr	346.446	~0.0006
Zn	202.548	~0.0018	V	309.311	~0.0009
Cr	267.716	~0.0003	Pb	220.353	~0.0009
Cu	324.754	~0.0009	Ni	231.604	~0.0009
Co	237.862	~0.0006	Mo	202.030	~0.0006
Cd	226.502	~0.0003	S	180.731	~0.0042

<sup>1)</sup>WL: Detection Wavelength, <sup>2)</sup>MDL(Method Detection Limit)

불용성 입자를 거른 후 초순수를 사용하여 부피플라스틱에서 25 mL가 되도록 희석하였다. 전처리를 거친 후 19종의 금속과 황 성분들은 ICP-AES (Thermo Jarrel Ash, 모델 IRIS-DUO)로 분석하였다. ICP 분석 시 표준용액은 AccuStandard사의 ICP용 1,000 µg/mL 용액을 초순수와 혼산 용액으로 희석하여 조제하였다. 이 때 희석용액은 매트릭스 효과를 최소화시키기 위하여 시료의 전처리 과정과 동일한 비율로 HNO<sub>3</sub>과 HCl을 혼합한 용액을 사용하였다. 검정곡선 작성에 사용한 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.01~5.0 µg/mL, 저 농도 성분들은 0.01~1.0 µg/mL 범위로 조제하였다. 이 때 19종의 금속 성분과 황을 분석하기 위한 ICP-AES의 조건 및 검출한계는 Table 2와 같다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 분진 성분 분석 결과

1996년 8월부터 2006년 11월까지 한라산 1100 고지에서 채취한 873개의 분진 시료들에 대해 주요 수용성 성분과 금속 성분들을 분석한 결과를 Table 3에 수록하였다. 표에서 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 비해염(non-sea salt) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도로, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 총 농도에서 해염에서 기원한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도를 뺀, '[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]=[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]-[Na<sup>+</sup>] $\times$ 0.251'의 식에 의해 계산하였다. 또 nss-Ca<sup>2+</sup> 역시 비해염 Ca<sup>2+</sup>의 농도로, '[nss-Ca<sup>2+</sup>]=[Ca<sup>2+</sup>]-[Na<sup>+</sup>] $\times$ 0.04'의 식에 의해

계산하였다.<sup>19,20</sup> 분진 입자는 지역별, 입경별로 차이가 있지만 약 50% 정도가 수용성 성분으로 구성되어 있다. 먼저 수용성 성분의 농도를 보면, 평균농도는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Na<sup>+</sup>>nss-Ca<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>>Cl<sup>-</sup>>Mg<sup>2+</sup>순으로, 이 중 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도(4.73±4.34 µg/m<sup>3</sup>)가 가장 높았다. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>성분은 대부분 화석연료의 연소에 의해 발생한 SO<sub>2</sub>가 대기 중에서 화학반응을 통해 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>형태로 산화되며, 일사량 및 유기 산화물, 탄소, 암모니아 등의 타 오염물질의 농도에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>21</sup> 또 대기 중으로 방출된 황 화합물은 황산염으로 변환되어 산성우와 건성침적 등의 형태로 주변지역의 생태계와 자연환경, 인체 건강에 해로운 영향을 미치고, 대기 분진 생성에 중요한 역할을 한다. 또한 황산염은 입자상 에어로졸 상태로 존재하여 직접적으로 빛을 산란 혹은 흡수시키고, 간접적으로는 구름의 응결핵으로 작용하여 지구복사에 영향을 미친다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 역시 1차 오염물질인 NO<sub>x</sub>가 산화과정을 거쳐 생성된 2차 오염물질로 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 마찬가지로 대부분 인위적 요인에 의해 발생된다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 발생은 대부분 화석 연료의 사용과 관련이 크고, 난방, 자동차, 산업 활동 등의 영향으로 발생하는 대표적인 인위적인 오염물질이다.<sup>22-24</sup> 동아시아 지역에서 1995년부터 2000년 사이에 이들 두 성분의 배출량을 보면, 여전히 SO<sub>2</sub>의 배출량이 많지만 NO<sub>x</sub>는 6.5% 증가한 반면 SO<sub>2</sub>는 오히려 19% 감소한 것으로 나타나고 있다. 본 연구기간에 한라산 1100 고지에서 측정된 TSP

Table 3. Concentrations of the TSP components at the 1100 site of Mt. Halla over the period of August 1996 to November 2006 (n = 873)

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , $\text{ng}/\text{m}^3$ ) <sup>1)</sup>			
	Mean	Median	S.D.	Max
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.29	0.954	1.27	13.9
Na <sup>+</sup>	0.367	0.225	0.408	3.07
K <sup>+</sup>	0.247	0.141	0.290	1.63
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.359	0.096	0.808	12.2
Mg <sup>2+</sup>	0.106	0.061	0.154	1.57
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.73	3.57	4.34	44.9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.807	0.346	1.33	15.0
Cl <sup>-</sup>	0.172	0.063	0.271	2.47
Al	0.366	0.096	0.868	9.08
Fe	0.291	0.094	0.633	8.07
Ca	0.393	0.107	0.802	6.89
Mg	0.221	0.064	0.419	3.83
Na	0.255	0.164	0.288	2.12
K	0.267	0.155	0.329	2.14
S	1.12	0.706	1.21	7.80
Ti	13.1	4.61	25.0	214
Mn	11.7	4.05	24.0	233
Ba	4.89	1.69	8.57	69.6
Sr	3.85	1.73	6.58	53.6
Zn	38.2	25.8	38.8	301
V	5.35	1.42	11.0	126
Cr	2.04	1.20	2.99	37.9
Pb	27.7	17.0	39.3	550
Cu	4.99	1.80	9.42	113
Ni	6.54	3.64	7.02	37.8
Co	1.01	0.478	1.64	21.9
Mo	1.93	1.09	2.26	15.8
Cd	0.704	0.569	0.691	6.22

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

분진의 수용성 성분들은 인위적 기원의 성분(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)들이 84.5%로 가장 높은 조성비를 나타내었다. 그리고 다음으로는 해염 기원의 성분(Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>)들이 8.0%, 토양 기원 성분(nss-Ca<sup>2+</sup>)이 4.4%의 함량을 보였다. 이러한 결과로 보아 1100 고지 에어로졸은 인위적 오염원의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

또한 분진 중 금속원소 성분들의 발생기원을 보면, 일반적으로 Al, Ca, Fe, Zn, Mn, Mg 등은 주로 토양의 비산에 의해 대기분진에 유입된다. 그리고 Ni, V 등은 연료의 연소 과정, Pb는 자동차의 배출가스, Cu,

Cd, Zn, Cr 등은 소각 과정, Na, K, Mg 등은 해염에 의해 많이 발생하는 것으로 알려져 있다.<sup>25-27</sup> 이 중에서 Cu는 생물체내의 미량 성분으로 자연계에 널리 분포되고 있고, 토양, 천연수, 해수, 생물기원인 석탄, 석유 등에도 농축되어 있다. 또한 Cd은 특히 섬아연광(ZnS) 및 맥아연광(ZnCO<sub>3</sub>)에 많이 함유되어 있다.<sup>28</sup> 그리고 Cr은 지각 중에 0.01% 정도로 함유되어 있고, 자연계에는 주로 크롬철광(FeOCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)으로 존재한다. 이러한 금속 및 황 성분의 농도를 보면, 평균농도는 S > Ca > Al > Fe > K > Na > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn > Ni > V > Cu > Ba > Sr > Cr > Mo > Co > Cd의 순이었다. 그리고 주로 인위적 발생기원을 나타내는 S의 농도가 가장 높고, 다음으로 Al, Fe, Ca 등의 토양 성분, 그리고 Mg, Na 등의 해염 성분들이 대체적으로 높은 농도를 보였다. 또한 이들 중 주성분 원소의 조성은 대표적인 인위적 기원 성분(S, Pb, Zn) 39.1%, 토양기원 성분(Al, Fe, Ca) 34.6%, 해염 기원성분(Na, Mg) 15.7% 정도의 조성비를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 한라산 1100 고지 에어로졸은 주로 인위적 기원 성분, 토양 성분, 해염 성분들로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 계절별 농도 비교

한라산 1100 고지에서 주요 대기분진 성분의 농도를 계절별로 비교하여 Fig. 1에 나타내었다. 먼지 수용성 양이온의 농도를 비교해 보면, 봄철에는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > Mg<sup>2+</sup>, 나머지 계절에는 대체적으로 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Cl<sup>-</sup> > Mg<sup>2+</sup> 순으로 높은 농도를 나타내어 봄철에 nss-Ca<sup>2+</sup>의 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 그리고 대부분 성분들의 농도가 봄철에 가장 높고 우기인 여름에 가장 낮으며, 이후 가을, 겨울에 다시 증가하는 추세를 보이는 것으로 조사되었다. 이 중 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 5.45, 4.68, 4.39, 3.86  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 농도가 가장 높고, 다음으로 여름, 가을, 겨울의 순이었다. 또 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 1.38, 0.24 0.57, 0.73  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄철에 가장 높고, 다음으로 겨울, 가을, 여름의 순으로 높은 농도를 보였다. 특히 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 6월에 농도가 가장 높고, nss-Ca<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 성분은 봄철에 현저하게 높은 농도를 보였다. 6월에 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도가 상승하는 것은 광화학 반응과 미세입자의 월경(trans-boundary)성 장거리 이동과 관련이 큰 것으로 추정된다.<sup>29</sup> 일반적으로 여름철에 산화

제의 농도가 높기 때문에 SO<sub>2</sub>에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>로의 광화학 반응이 다른 계절에 비해 빠르게 일어난다. 또 봄과 여름철에는 NH<sub>3</sub>의 배출이 증가하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 과의 반응으로 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 등의 염을 많이 생성하는 것으로 조사되고 있다. 본 연구에서 도시지역과 달리 여름철에 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 상승하는 것은 이러한 광화학 반응의 영향에 기인하는 것으로 추정된다.

또 봄철에 nss-Ca<sup>2+</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 높은 것은 이 시기에 자주 발생하는 황사의 영향과 대륙으로부터 유입되는 대기오염물질의 영향으로 판단된다.<sup>30</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 함께 대표적인 이차 생성 성분으로 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와는 달리 여름철에 온도가 높아짐에 따라 입자상으로 존재하기 보다는 주로 전구물질인 HNO<sub>3</sub> 가스상으로 이동하는 특성이 있다. Park 등은 1992년부터 2002년까지 장기간에 걸쳐 제주도 고산 지역에서 수행한 연구 결과를 기초로 3월의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도 증가가 편서풍이 지배적인 봄철에 대륙으로부터 이동한 대기오염물질의 영향이라고 추정하였다.<sup>14</sup> 이처럼 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>보다는 발생기원이 다른 nss-Ca<sup>2+</sup>과 유사한 농도 변화를 나타내는 것은 TSP에서의 질산염이 주로 토양성분과 NOx이 반응한 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 등의 염을 생성하기 때문인 것으로 추정 된다.<sup>22,31,32</sup>

또한 황과 금속 원소들의 농도를 비교해 본 결과, S 이 전 계절에 걸쳐 가장 높은 0.81~1.33 μg/m<sup>3</sup>의 농도 범위를 나타내었다. 계절별로는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 1.33, 0.92, 1.12, 0.81 μg/m<sup>3</sup>로, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 유사하게 봄철이 가장 높고 겨울에 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다. 그리고 그 다음으로는 주로 토양기원의 성분들이 높은 농도를 나타내었다. 대표적인 토양기원의 성분들 중에서는 Al과 Fe의 농도가 봄 > 가을 > 여름 > 겨울의 순으로, 겨울에 비해 봄에 두 성분이 각각 4.8, 3.7배 더 높은 농도를 나타내었다. 또 Ca은 봄 > 가을 > 겨울 > 여름의 순으로, 여름에 비해 봄에 4.8배 더 높은 농도를 보였다. 그리고 인위적 기원의 Pb, Zn 성분의 경우를 보면, Pb은 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 25.98, 18.58, 37.15, 33.55 ng/m<sup>3</sup>로 가을과 겨울철에 더 높은 농도를 나타내었다. 그리고 Zn은 계절별로 각각 43.18, 36.55, 35.20, 30.27 ng/m<sup>3</sup>로 Pb와 달리 봄철에 가장 높고 겨울철에 낮은 농도를 보였으며, 대략 1.4배의 농도차를 나타내었다. 또 위해성 중 금속 성분인 Cr, Cu의 농도는 Cr은 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 2.70, 1.59, 1.48, 1.75 ng/m<sup>3</sup>, Cu는 각각 8.85, 1.77, 3.19, 1.69 ng/m<sup>3</sup>로, 두 성분 모두 봄철에 가장 높게 나타났으며, 가을과 겨울철에 비해 각각

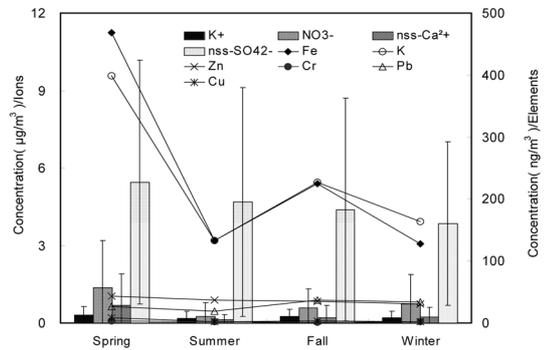


Fig. 1. Seasonal comparison of mean concentrations of major components in TSP aerosols.

1.8, 5.2배 더 높은 농도를 보였다.

### 3.3. 황사와 비황사 시의 조성 특성

우리나라에서 황사현상은 주로 3월과 5월 사이에 일어나며 전체 황사일 중에서 1/3~1/2 정도가 4월중에 발생하고 있고, 1990년대 말 이후에는 12월과 1월에도 황사가 자주 관측되고 있다. 황사 시에 지표면에서의 풍속은 12~20 m/s 정도이고, 40~50 m/s 제트기류도 황사를 운반하는데 크게 기여하고 있는 것으로 알려져 있다. 황사현상은 대개 1~3일 정도 지속된 후 양쯔강 부근에서 생긴 이동성 고기압이나 북태평양에서 확장된 고기압에 밀려 소멸된다.

최근에 지구 온난화로 인한 토양 수분 증발 가속화와 표토층 건조, 토지 사막화에 의한 생태계 파괴, 중국 서북과 화북 지역의 무분별한 삼림 벌채, 그리고 과도한 자원 개발과 방목 등으로 황사의 발생이 심화되고 있다. 또한 중국은 동북아시아에서 가장 높은 이산화황 배출량을 나타내고 있다.<sup>11,33</sup> 장거리 이동되는 황사의 성상은 발원지에서의 토양성분 이외에도 이동과정 중에서 가스상 물질인 이산화황이나 질소산화물이 입자표면에 흡착되어 황산염이나 질산염이 생성되는 것으로 조사되고 있다.<sup>34</sup> 이 중 에어로졸 생성에 중요한 역할을 하는 황 화합물은 대류권 하부에 주로 2일에서 1주일 정도 체류하며, 보통 수백에서 수천 km까지 이동이 가능한 것으로 알려져 있다. 대기 중에 배출된 SO<sub>2</sub>는 장거리이동 과정에서 황산염인 입자상으로 변환하여 에어로졸 상태로 존재하고, 지구복사 체계에 영향을 미친다. 이밖에도 SO<sub>2</sub>에서 황산염으로 변환된 에어로졸은 대기 중에 부유하여 몬순지역의 강우 패턴을 변화시키거나 농작물의 감소, 산성화된 미세 입자의 증가, 그리고 시정 장애현상 유발 등 다양

한 패턴으로 대류권 화학반응 메커니즘에 영향을 미치고 있는 것으로 보고되고 있다.<sup>15,22</sup>

본 연구에서는 이러한 황사의 영향을 조사하기 위하여, 황사(총 41개)와 비황사(총 832개) 대기분진 성분의 농도를 상호 비교하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 우선 수용성 성분의 농도를 비교한 결과, 황사 때에는  $nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > nss-Ca^{2+} > NH_4^+ > Na^+ > Cl^- > K^+ > Mg^{2+}$ 의 농도 순서를 보였다. 그러나 비황사 때에는  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Cl^- > Mg^{2+}$ 의 순서로, 황사 때에 상대적으로  $nss-Ca^{2+}$ 의 농도가 크게 증가(7.3배)하는 경향을 나타내었다. 또 가장 높은 농도를 보이고 있는  $nss-SO_4^{2-}$ 의 경우, 황사 때  $5.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사 때  $4.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사 때에 1.3배 더 높은 농도를 나타내었다. 다음으로  $NO_3^-$ 은 황사 때에  $2.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 비황사 때에  $0.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사 때에 3.8배 정도 더 증가한 것으로 확인되었다. 두 성분은 모두 인위적 발생기원의 성분으로  $nss-SO_4^{2-}$ 은 화석연료, 특히 석탄의 사용량과 관련이 크고,  $NO_3^-$ 은 에너지 사용량과 큰 관련이 있다. 이에 반해  $NH_4^+$ 은 황사/비황사 농도비가 0.8배로 황사의 영향을 거의 받지 않는 것으로 확인되었다.

또한 금속, 황 성분의 농도는 황사 때에  $Al > S >$

$Ca > Fe > Mg > K > Na > Zn > Ti > Pb > Mn > Ba > Sr > Cu > V > Ni > Cr > Co > Mo > Cd$ 의 농도 순을 보였다. 그리고 비황사 때에는  $S > Ca > K > Al > Na > Fe > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn > Ni > V > Cu > Ba > Sr > Mo > Cr > Co > Cd$ 의 순으로 높은 농도를 나타내었다. 먼저 S의 농도를 보면, 황사 시에  $2.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비황사 시의  $1.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 2.0배 더 높은 것으로 조사되었다. S은 토양기원과는 무관한 인위적 기원 성분으로 황사와는 발생기원이 다르다. 그러나 황사 때에 농도가 증가하는 것은 에어로졸에 흡착 또는 반응한 황산염이 황사와 함께 장거리 이동한 것으로 판단된다. 타 연구에서도 황사기간에 인위적 기원의  $NH_4^+$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , S 등의 농도가 조대입자(coarse particle) 영역에서 증가하는 것으로 나타나고 있다. 국내 다른 배경농도 지역인 서해안의 덕적도와 제주도 고산 지역에서의 연구 결과를 보면<sup>35</sup>,  $NH_4^+$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ , S 등이 황사기간에 조대입자 영역에서 농도가 증가하는 것으로 보고되고 있다. 이는 황사 때  $NH_3$ 가 조대입자에서 산성 물질과 반응을 일으키거나  $NH_4NO_3$ ,  $NH_4HSO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  등이 응고, 배기와 같은 물리적 과정을 통해 조대입자로 이동되기 때문인 것으로 추정된다.<sup>36</sup> 또 산성 물질이 토양입자 성분인

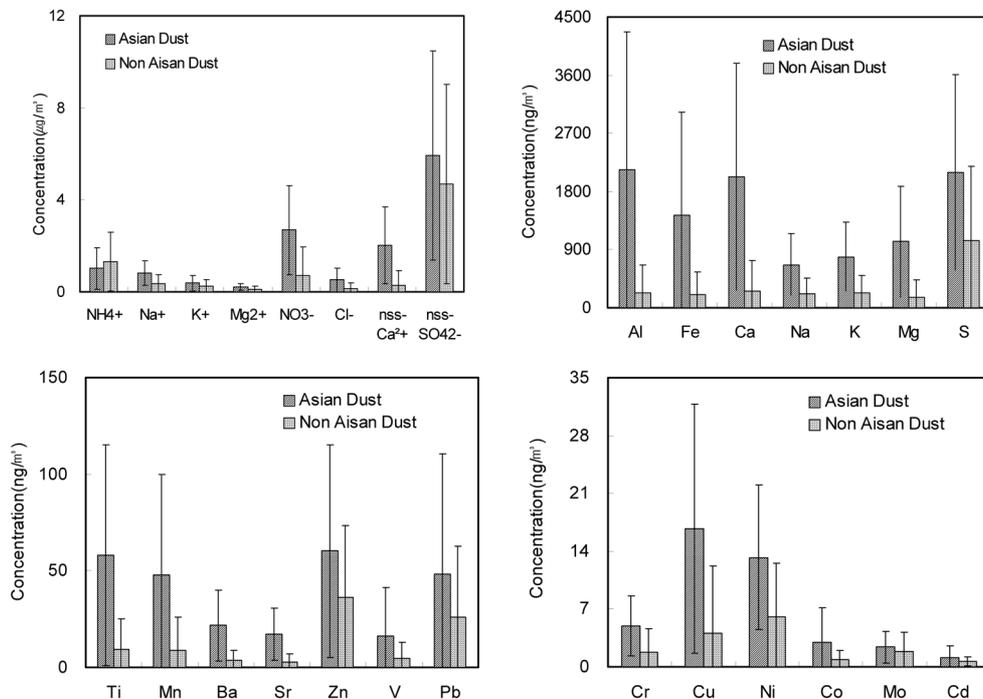


Fig. 2. Comparison of the concentrations of components in TSP aerosols between Asian Dust and Non-Asian Dust storm periods.

CaCO<sub>3</sub>과 반응하여 황산염 또는 질산염을 생성하기 때문에 황사입자에서는 토양 성분과 함께 조대입자에서 이들의 농도가 증가하는 것으로 보인다. 반면에 토양의 주성분인 Al, Ca, Fe는 황사 때 각각 2.13, 2.03, 1.43 µg/m<sup>3</sup>이고, 비황사 때에는 0.22, 0.26, 0.20 µg/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다. 이는 비황사 때에 비해 세 성분이 각각 9.5, 7.8, 7.2배 정도 더 높은 농도이다. 또한 해양과 토양의 동시 기원을 나타내는 Na과 Mg은 황사 때에 각각 0.66, 1.02 µg/m<sup>3</sup>, 비황사 때에는 각각 0.22, 0.16 µg/m<sup>3</sup>로 Na는 3.0배, Mg는 6.5배로 정도 증가하였다. 그리고 절대농도는 낮지만 주로 토양으로부터 유래되는 것으로 알려진 Ti, Mn, Ba, Sr 등은 황사 시에 각각 58.16, 47.74, 21.61, 17.31 ng/m<sup>3</sup>, 비황사 시에 각각 9.52, 8.82, 3.55, 2.77 ng/m<sup>3</sup>로 각각 6.1, 5.4, 6.1, 6.2배의 농도 증가를 보였다.

3.4. 분진 성분의 발생기원 조사

한라산 1100 고지 분진 성분의 발생기원을 확인하고, 그 특성을 조사하기 위하여 1993년 3월부터 2006년 11월까지 채취한 총 460개의 시료를 대상으로 SPSS 통계 프로그램을 이용하여 요인분석(factor analysis)을 실시하였다.<sup>37</sup> 요인분석에서 인자의 수는 고유값 1을 기준으로 모두 5개를 추출하였고, 이 경우 73.7%의 설명력을 보였다. 이렇게 최적인자를 구하고 varimax 회전법을 이용하여 산출한 요인분석 결과를 Table 4에 수록하였다.<sup>38</sup> 표의 결과와 같이 첫 번째 인자는 30.7%의 설명력을 보였고, nss-Ca<sup>2+</sup>, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, Mn, Ba, Sr 성분이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 대부분 토양 기원의 성분들로 한라산 1100고지 대기분진은 토양의 영향을 크게 받고 있음을 의미한다. 두 번째 인자와 세 번째 인자는 18.5%와 10.2%의 설명력을 보였고, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S, Zn, Pb와 V, Co, Cd 등의 성분들이 큰 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 대체적으로 인위적 오염원에 의해 발생하는 물질들로, 대기분진이 인위적인 영향을 받고 있음을 의미한다. 네 번째 인자에는 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등이 높은 적재값을 나타내었고, 9.2%의 설명력을 보였다. 그러나 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>은 대표적인 해양 기원의 성분인 반면 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 인위적 기원의 성분으로 두 성분은 전혀 다른 발생기원을 갖고 있다. 이처럼 서로 다른 발생기원의 두 성분이 동일한 인자로 나타나는 것은 이전의 연구 결과와는 다소 다른 현상으로 그 원인에 대한 좀 더 다각적인 검토가 이루어져야 할 것으로 보인다.

Table 4. Results of varimax factor matrix for the components in TSP aerosols

Species	factor 1	factor 2	factor 3	factor 4	factor 5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.04	0.85	-0.01	-0.03	0.13
Na <sup>+</sup>	0.27	0.24	0.15	0.82	0.07
K <sup>+</sup>	0.21	0.80	0.01	0.19	0.30
Mg <sup>2+</sup>	0.29	0.62	-0.03	0.38	-0.05
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.53	0.27	0.12	0.62	0.23
Cl <sup>-</sup>	0.52	-0.01	0.12	0.71	0.03
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.60	0.18	0.14	0.43	0.37
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.12	0.86	0.02	0.08	0.28
Al	0.92	0.07	0.19	0.18	-0.04
Fe	0.94	0.12	0.14	0.11	-0.02
Ca	0.86	0.21	0.05	0.25	0.19
Na	0.60	0.18	0.25	0.42	-0.15
K	0.71	0.51	0.06	0.13	0.07
Mg	0.86	0.18	0.17	0.30	0.15
S	0.33	0.86	0.10	0.14	0.05
Ti	0.85	0.20	0.24	0.12	0.01
Mn	0.78	0.22	0.28	0.19	-0.13
Ba	0.81	0.18	0.45	0.23	0.04
Sr	0.78	0.23	0.31	0.24	0.06
Zn	0.16	0.63	0.39	0.12	-0.14
V	0.35	-0.03	0.74	0.13	0.22
Cr	0.44	0.12	0.41	-0.03	0.17
Pb	0.21	0.71	0.17	0.02	-0.19
Cu	0.21	0.32	0.37	0.02	0.10
Ni	0.32	0.09	0.26	-0.03	0.69
Co	0.37	-0.05	0.83	0.17	-0.06
Mo	-0.10	0.08	-0.09	0.09	0.48
Cd	0.03	0.43	0.64	0.09	-0.26
Eigenvalue	8.6	5.2	2.9	2.6	1.4
Variance (%)	30.7	18.5	10.2	9.2	5.1
Cumulative (%)	30.7	49.2	59.4	68.7	73.7

3.5. 오염 성분의 유입경로 조사

제주도는 인구밀도가 낮고 산업시설이 거의 없는 비교적 청정한 지역이다. 특히 한라산 1100 고지는 주변에 오염원이 거의 없는 국내 배경농도 지역이다. 그러나 이러한 한라산 1100 고지 대기질은 외부에서 유입된 장거리 이동(long-range transport) 오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다. 따라서 측정 기간 동안에 기단의 이동 경로를 추적하면 이러한 오염물질의 장거리 이동 경로를 파악할 수 있다. 이를 위해 본 연구 기간에 채취한 대기 부유분진 성분의 유입경로를 역궤적 분석(backward trajectory analysis)을 실시하여 추적하였다. 이 방법은 고층 기상자료를 이용하여 일정 시간별로 공기의 이동 궤적을 추적함으로써 그 유적선

을 분석하는 방식이다. 역궤적 분석은 미국해양대기국 (NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다. 또 풍향, 풍속 자료는 NOAA의 북반구 FNL (FiNaL run at NCEP) 자료를 이용하였다. 이 때 FNL 자료의 수평격자는 위도와 경도 각각 190.5 km이며, 연직 구조는 지표부터 20 hPa까지 14층으로 구성되어 있다. 그리고 출발점 고도는 850 mb 면인 1500 m로 설정하였고, 출발시간은 해당 날짜의 매 00 UTC로 정하였다. 또 중국 대륙에서 발생한 대기오염물질의 경우, 대략 4일 이내에 한반도에 도달한다는 점을 감안하여 모사시간은 5일(120시간)로 설정하였고, 추정 지점의 좌표는 한라산 1100 고지(33.21° N, 126.27°E)를 기점으로 설정하였다.<sup>39</sup>

본 연구에서 분석한 분진 성분 중에서 대표적인 인위적 기원의 성분인  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , Pb와 토양의 지표성분인  $\text{Ca}^{2+}$ 을 대상으로 역궤적 분석을 실시하였다. 연구기간에 측정된 총 873개의 TSP 시료 중에서 이 성분들 각각의 농도가 상대적으로 높은 상위 10% (83개)와 농도가 낮은 하위 10% (83개)를 선택하여 이 시료를 채취한 시점을 기준으로 이전 5일간의 공기이동

궤적을 추적하였고,<sup>40</sup> 그 결과를 Fig. 3~4에 수록하였다. 그리고 이렇게 수행한 역궤적 분석 결과는 제주도를 중심으로 주변지역을 I(중국대륙), II(한반도 및 시베리아 지역), III(일본 및 북태평양지역)의 세 구역으로 나누어 추정 지점으로 이동한 기단의 이동경로를 비교하였다.

먼저  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 를 기준으로 농도가 높은 상위 10%와 낮은 하위 10%에 대해 이 시기의 공기이동궤적을 비교해 본 결과,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 농도가 높을 때는 약 83.1%가 중국대륙에서 발원한 공기덩어리(air parcel)가 제주지역으로 유입되었다. 그러나 농도가 낮은 시기에는 56.6%정도가 중국대륙에서 발원하였고, 28.9% 정도는 일본지역과 북태평양지역에서 발원한 공기덩어리가 제주지역으로 유입된 것으로 조사되었다. 또  $\text{NO}_3^-$ 을 기준으로 기단 이동을 보면, 10% 고농도일 때에는 약 75.9%가 중국대륙에서 발원된 공기덩어리가 제주지역으로 이동하였고, 2.4%가 일본 및 북태평양 지역, 21.7%가 한반도 및 시베리아 지역에서 발원한 공기덩어리가 제주지역으로 이동하였다. 반면에 10% 저농도일 때에는 약 57.9%가 중국대륙에서 발원하였고, 33.7%가 일본 및 북태평양지역, 8.4%가 한반도 및 시베리아 지역에서 발원된 공기덩어리가 제주지역으로

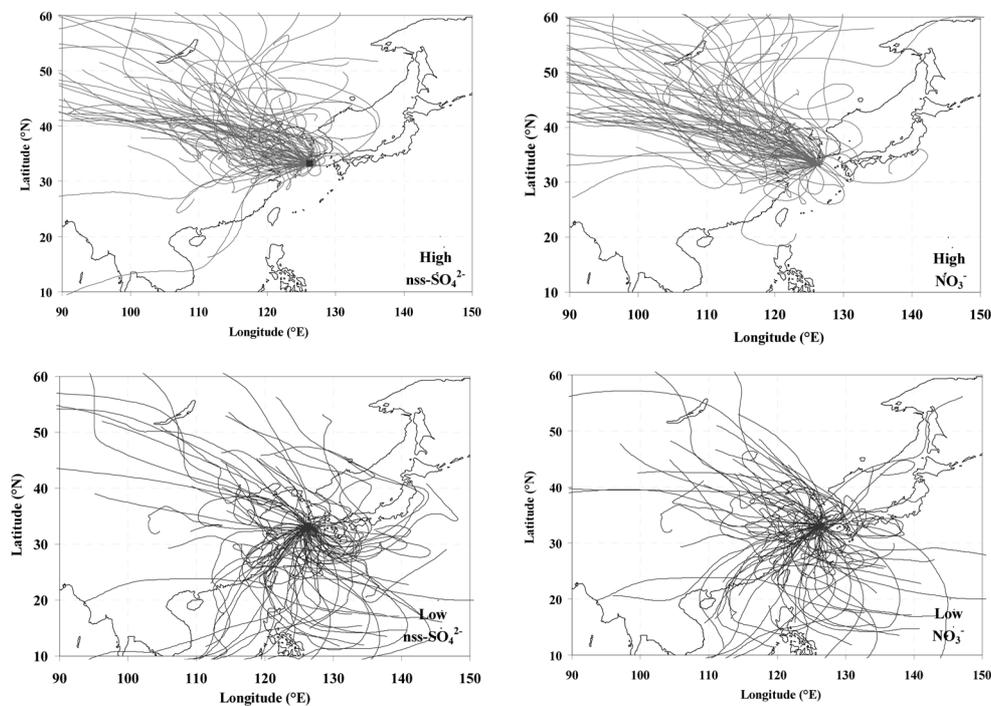


Fig. 3. 5-Day backward trajectories corresponding to high and low 10% of  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  concentrations.

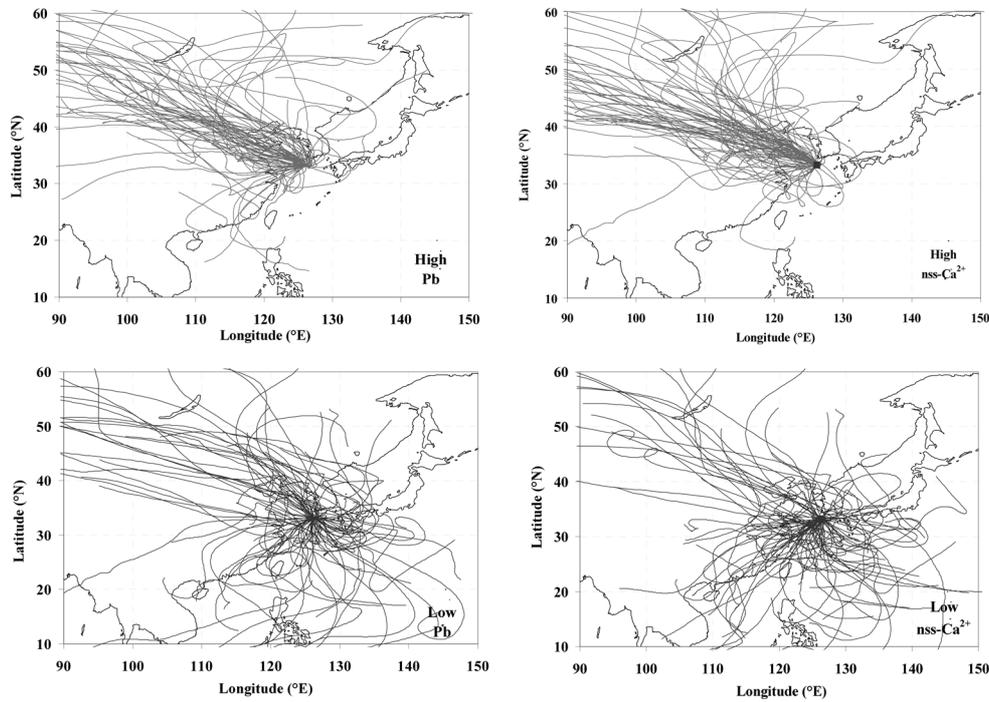


Fig. 4. 5-Day backward trajectories corresponding to high and low 10% of Pb, nss-Ca<sup>2+</sup> concentrations.

로 유입되었음을 알 수 있었다. 마찬가지로 Pb의 경우에도 다른 성분들보다는 다소 적은 차이를 보였지만 고농도일 때에는 82.4% 정도가 중국대륙으로부터, 3.8%가 일본 및 북태평양지역, 13.8%가 한반도 및 시베리아에서 이동하였다. 그러나 저농도일 때에는 56.2%가 중국대륙에서, 26.3%가 일본 및 북태평양지역에서, 17.5%가 한반도 및 시베리아지역에서 발원되어 제주지역으로 유입된 것으로 확인되었다.

또한 토양 기원의 nss-Ca<sup>2+</sup>을 기준으로 비교해 본 결과, 고농도일 때에는 85.5% 정도가 중국대륙지역으로부터 공기덩어리가 이동하였고, 1.2%가 일본 및 북태평양지역, 13.3%가 한반도 및 시베리아 지역에서 발원하여 제주지역으로 이동하였다. 그러나 저농도일 때에는 56.7% 정도가 중국대륙에서 발원되었고, 32.5%가 일본 및 북태평양지역, 10.8%가 한반도 및 시베리아지역에서 발원되어 제주지역으로 유입되었음을 알 수 있었다. 이러한 역계적 분석 결과를 종합해 보면, 대체적으로 공기덩어리가 중국대륙을 거쳐 제주지역으로 이동한 북서풍 계열의 풍향일 때 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Pb, nss-Ca<sup>2+</sup>의 농도가 상승하고, 북태평양을 거쳐 제주지역으로 이동한 남풍계열의 풍향일 때 이들 성분들의 농도가 상대적으로 감소하는 경향을 보인 것으로

조사되었다.

#### 4. 결 론

한라산 1100 고지에서 대기 중의 총 부유분진 시료를 채취하여 주요 수용성 성분과 금속원소 성분들을 분석하고 그 조성과 오염 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

대기 부유분진의 수용성 성분들은 인위적 기원의 성분들이 가장 높은 조성을 보였고, 다음으로 해양 기원 성분과 토양 기원 성분들이 높은 함량을 나타내었다. 주요 금속 및 황 원소 성분 분석 결과 역시 인위적 기원 성분(S, Pb, Zn)의 조성이 가장 높고, 다음으로 토양기원 성분(Al, Fe, Ca)과 해염 기원성분(Na, Mg) 순으로 높은 함량을 나타내었다. 이러한 결과로 보아 한라산 1100 고지 분진은 주로 인위적 기원 성분, 토양 성분, 해염 성분들로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.

계절별로 농도를 비교해 본 결과, 봄철에 nss-Ca<sup>2+</sup>과 Al, Fe, Ca 성분의 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 그리고 대부분 성분들의 농도가 봄철에 가장 높고 우기인 여름에 가장 낮으며, 이후 가을, 겨울에 다시

증가하는 추세를 보였다. 그러나 인위적 기원의  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 은 6월에 가장 높은 농도를 보여 광화학 반응과 관련이 큰 것으로 추정된다. 또 인위적 기원의  $\text{NO}_3^-$ 은 봄철에  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 과 함께 농도가 상승하여 미세 입자의 월경성 장거리 이동에 의한 영향으로 판단된다.

황사와 비황사 때의 농도를 비교해 본 결과, 황사 때에  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 농도가 7.3배 증가하였고,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NO}_3^-$ 은 각각 1.3배, 3.8배 정도 더 증가한 것으로 확인되었다. 그러나  $\text{NH}_4^+$ 은 황사의 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났다. 또 토양의 주성분인 Al, Ca, Fe 역시 황사 때에 각각 9.5, 7.8, 7.2배 더 높은 농도를 나타내었고, 반면에 Na과 Mg은 각각 3.0, 6.5배 정도 증가하였다. 그리고 Ti, Mn, Ba, Sr의 토양 성분들 역시 각각 6.1, 5.4, 6.1, 6.2배의 농도 증가를 보였다.

요인분석법으로 분진성분의 발생기원을 조사해 본 결과, 첫 번째 인자에는 토양기원의 성분들이 가장 높은 적재값을 나타내었다. 그리고 두 번째 인자와 세 번째 인자에는 인위적 오염원 성분들이 높은 적재값을 나타내었고, 네 번째 인자에는 대표적인 해염 기원 성분들이 높은 적재값을 나타내었다. 이러한 결과로 보아 한라산 1100 고지 부유분진은 토양의 영향을 가장 많이 받고, 다음으로 인위적 영향과 해염 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

역계적 분석에 의해 분진 성분의 유입경로를 조사해 본 결과, 공기덩어리가 중국대륙을 거쳐 제주지역으로 이동한 북서풍 계열의 풍향일 때 주요 인위적 기원의 성분( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , Pb)과 토양 성분( $\text{nss-Ca}^{2+}$ )의 농도가 상승하고, 공기가 북태평양을 거쳐 제주지역으로 이동한 남풍계열의 풍향일 때 이들 성분들의 농도가 상대적으로 감소하는 경향을 보이는 것으로 조사되었다

## 감사의 글

이 논문은 2005년도 제주대학교 발전기금 학술연구비에 의해 연구되었다.

## 참고문헌

1. T. Takamura, N. Sugimoto, A. Shimizu, A. Uchiyama, A. Yamazaki, K. Aoki, T. Nakajima, B.J. Sohn and H. Takenaka, *J. Geophys. Res.*, **112**(D22S36), doi: 10.1029/2007JD008506. 1-12(2007).
2. J. S. Lighty, J. M. Veranth and A. F. Sarofim, *J. Air waste Manag. Assoc.*, **50**, 1565-1618(2000).
3. 신희중, 이태정, 김동술, 한국대기보전학회지, **12**(1), 67-77(1996).
4. R. L. Arndt, G. R. Carmichael and J. M. Roorda, *Atmos. Environ.*, **32**(8), 1397-1406(1998).
5. A. Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, N. Kaneyasu, S. Kato, Y. Kajii and S. Hatakeyama, *J. Geophys. Res.*, **112**(D22S31), doi: 10.1029/2006JD008120. 1-11(2007).
6. 김용표, 김성주, 진현철, 백남준, 이종훈, 김진영, 심상규, 강창희, 허철구, 한국대기보전학회지, **12**(3), 297-306(1996).
7. L. L. Chen, G. R. Carmichael, M. S. Hong, H. Ueda, S. Sang, C. H. Song, Y. P. Kim, R. Arimoto, J. Prospero, D. Savoie, K. Murano, J. Park, H. G. Lee and C. Kang, *J. Geophys. Res.*, **102**(D23), 28551-28574(1997).
8. 문길주, '동북아 대기오염 장거리이동과 환경보전협력방안에 관한 조사 (IV)', 국립환경연구원 연구보고서, 1999.
9. D. Topping, H. Coe, G. McFiggans, R. Burgess, J. Allan, M. R. Alfarra, K. Bower, T. W. Choulaton, S. Decesari and M. C. Facchini, *Atmos. Environ.*, **38**(14), 2111-2123(2004).
10. 환경부, '우리나라에 쌓이는 대기오염물질 20%가 중국에서 날아와', 뉴스레터(제23호, 2004. 11. 19.), 2004.
11. S. K. Guttikunda, N. Thongboonchoo, R. L. Arndt, G. Calori, G. R. Carmichael and D. G. Streets, *Water, Air, and Soil Pollution*, **131**, 383-406(2001).
12. R. Akimoto and H. Natria, *Atmos. Environ.*, **28**(2), 213-225(1994).
13. G. R. Carmichael, M. S. Hong, H. Ueda, L. L. Chen, K. Murano, J. K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang and S. Shim, *J. Geophys. Res.*, **102**(D5), 6047-6061(1997).
14. M. H. Park, Y. P. Kim, C. H. Kang and S.G. Shim, *J. Geophys. Res.*, **109**(D19S13), 1-7(2004).
15. 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선, 한국대기환경학회지, **19**(2), 145-156(2003).
16. 김원형, 강창희, 홍상범, 고희정, 이 원, 분석과학, **20**(5), 383-392(2007).
17. C. H. Kang, W. Kim and W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**(3), 363-368(2003).
18. USEPA, 'Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air (Method IO-3)', EPA/625/R-96/010a, June 1999.

19. K. F. Ho, S. C. Lee, C. K. Chan, J. C. Yu, J. C. Chow and X. H. Yao, *Atmos. Environ.*, **37**, 31-39(2003).
20. M. Nishikawa and S. Kanamori, *Analytical Science*, **7**, 1127-1130(1991).
21. 강병욱, '수용모델을 이용한 PM<sub>2.5</sub>의 배출원 추정-청주지역을 중심으로', 건국대학교 박사학위논문, 1998.
22. B. J. Huebert, T. Bates, P.B. Russell, G. Shi, Y.J. Kim, K. Kawamura, G. Carmichael and T. Nakajima, *J. Geophys. Res.*, **108**(D23), 8633, doi: 10.1029/2003JD003550 (2003).
22. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주, 한국대기환경학회지, **20**(1), 119-128(2004).
23. J. A. Aardenne, G. R. Carmichael, H. LevyII, D. Streers and L. Hordijk, *Atmos. Environ.*, **33**, 633-646 (1999).
24. Z. Han, H. Ueda and T. Sakurai, *Atmos. Environ.*, **40**(13), 2360-2373(2006).
25. X. Huang, I. Olmez, N. K. Aras and G. E. Gorden, *Atmos. Environ.*, **28**(8), 1385-1391(1994).
26. K. Oravisjarvi, K. L. Timonen, T. Wiikinkoski, A. R. Ruuskanen, K. Heinanen and J. Ruuskanen, *Atmos. Environ.*, **37**, 1013-1022(2003).
27. G. C. Fang, Y. S. Wu, S. H. Huang and J. Y. Rau, *Atmos. Environ.*, **39**, 3003-3013(2005).
28. 안승구, 김경남, 김무훈, 동종인, 명소영, 박대원, 원양수, 정종태, 조완근, 차준석, '최신환경화학', 동아출판사, p277, 2001.
29. H. S Lee and B. W. Kang, *Atmos. Environ.*, **35**, 739-746(2001).
30. Y. Wang, Zhuang. G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen and A. An, *Atmos. Environ.*, **40**, 2935-2952(2006).
31. M. H. Park, Y. P. Kim and C. H. Kang, *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, **3**(2), 117-128(2003).
32. R. A. Arimoto, D. L. Duce, S. J. M. Prospero., R. Talbot, J. D. Cullen, U. N. Tomza, F. Lewis and B. J. Ray, *J. Geophys. Res.*, **101**(D1), 2011-2023(1996).
33. 김용표, 한국대기환경학회지, **15**(2), 211-217(1999).
34. 박민하, 김용표, 강창희, 한국대기환경학회지, **18**(3), 247-252(2002).
35. 선우영, '장거리이동 입자상 물질의 화학적 특성과 거동에 관한 연구(III)', 국립환경과학원보고서, p166, 2007.
36. S. G. Yeatman, L. J. Spokes and T.D. Jickells, *Atmos. Environ.*, **35**, 1321-1335(2001).
37. S. Seto, M. Oohara and Y. Ikeda, *Atmos. Environ.*, **34**, 621-628(2000).
38. 황인조, 김동술, 한국대기보전학회지, **14**(1), 11-23(1998).
39. 선우영, '배경농도지역 장거리 이동 오염물질 집중조사(V)', 국립환경연구원 보고서, p301, 2005.
40. S. Seto and H. Hara, *Atmos. Environ.*, **40**(8), 1538-1549 (2006).