

## 제주도 해안과 산간 지역 대기 에어러솔의 이온조성 비교

홍상범<sup>1</sup> · 정덕상 · 이순봉 · 이동은 · 신승희 · 강창희<sup>★</sup>

제주대학교 화학과, <sup>1</sup>극지연구소 극지지구시스템연구부  
(2010. 11. 10. 접수, 2010. 11. 15. 승인)

### Ionic composition comparison of atmospheric aerosols at coastal and mountainous sites of jeju island

Sang-Bum Hong<sup>1</sup>, Duk-Sang Jung, Soon-Bong Lee, Dong-Eun Lee,  
Seung-Hee Shin and Chang-Hee Kang<sup>★</sup>

*Department of Chemistry, Jeju National University,*

*<sup>1</sup>Division of Polar Earth-System Sciences, Korea Polar Research Institute*

(Received November 10, 2010; Accepted November 15, 2010)

**요약:** 해안에 위치한 제주도 고산 지역과 산간의 한라산 1100고지 지역에서 대기에어러솔을 채취, 분석한 결과로부터 해안과 산간 지역 대기에어러솔의 이온조성 및 특성을 비교하였다. 이온성분의 농도는 한라산 1100고지보다 고산지역에서 더 높고, 월별로는  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ (비해염 황산)이 6월에 두 지역에서 동시에 높은 농도를 나타내었다. 토양기원의  $\text{nss-Ca}^{2+}$ (비해염 칼슘)은 인위적 기원의  $\text{NO}_3^-$ 과 상관성이 비교적 크며 봄철에 높은 농도를 나타내었다. 두 지역에서 각 이온들의 시계열 변화를 비교하고 회귀분석을 통해 성분들 간의 상관성을 조사해 본 결과, TSP(총부유분진)의 이온성분은 고산지역에서 해염입자의 영향을 크게 받는 것으로 나타났다. 그리고  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 농도는 국지오염원보다는 장거리 이동한 대기오염물질의 영향을 많이 받는 것으로 조사되었다.

**Abstract:** The ionic compositions of atmospheric aerosols were investigated and characterized in coastal and mountainous sites of Jeju Island, which were Gosan and Mt. Halla-1100 sites respectively. It was found that the concentrations of  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  (non-sea salt sulfate) and  $\text{NH}_4^+$  at two measurement sites were almost similar and they showed high concentrations in June at the same time. The concentration of soil-originated  $\text{nss-Ca}^{2+}$  (non-sea salt calcium) was generally associated with that of anthropogenic  $\text{NO}_3^-$  and its concentration was increased during spring season. From the comparison of time-series variation and regression analysis of ionic species between two measurement sites, TSP (total suspended particulate) in Gosan site was directly influenced by sea salt particles and the concentration levels of  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{NO}_3^-$  were mainly related with long-range transported air pollutants rather than local pollution sources.

**Key words:** atmospheric aerosol, TSP (total suspended particulate), ionic composition, Gosan site, Mt. Halla-1100 site, Jeju Island

<sup>★</sup> Corresponding author

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

E-mail : changhee@jejunu.ac.kr

## 1. 서 론

대기 에어러솔의 물리, 화학적 특성은 발생 기원과 대기 환경에 따라 매우 다양하게 나타난다. 일반적으로 토양이나 해양 등의 자연적 기원에서 직접 유래하는 미세먼지는 지각과 해염 성분들이 주요 화학 조성을 나타내며 주로 직경 2.5~10  $\mu\text{m}$ 의 초대입자 영역에 존재한다. 반면에 인위적 또는 자연적 연소과정에서 발생하는 미세먼지는 대기 중으로 직접 방출되기도 하고 기체상 전구물질이 복잡한 물리, 화학적 변환 경로를 거쳐 생성되며, 주요 화학 조성은  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , 탄소성분 등으로 직경이 2.5  $\mu\text{m}$  미만인 미세입자 영역에 존재한다.<sup>1</sup> 그리고 위와 같은 미세먼지의 물리, 화학적 특성은 대기 복사력, 불균일 대기화학 반응, 시정 장애, 그리고 인체 위해도 등과 밀접한 관계있기 때문에 이를 규명하기 위한 연구가 많이 이루어지고 있다. 이러한 미세먼지의 오염 현상은 넓은 지역에 걸쳐 광역적으로 나타날 수 있기 때문에 발생원 주변의 오염 특성뿐만 아니라 외부에서 유입되는 대기 오염물질의 특성을 이해하는 것이 매우 중요하다.

동북아시아 지역에 위치한 우리나라는 중위도 편서풍 풍하 지역에 위치하고 있어서 중국 대륙으로부터 장거리 수송되는 각종 대기오염물질의 영향을 받는 것으로 조사되고 있다. 특히 중국의 동부 지역은 세계에서 가장 빠르게 산업화가 진행 중이며 상당한 양의 대기오염물질이 배출되고 있기 때문에 지속적인 관심이 요구된다. 동북아시아 지역의 대기오염물질 장거리 이동 현상에 대한 연구는 1990년대 초부터 지속되어 오고 있고, 1991년 9월에 PEM (Pacific Exploratory Mission)-West A, 1994년 2월에 PEM-West B, 2001년 3월에 ACE (Aerosol Characterization Experiment)-Asia 등이 제주도 고산 지역에서 수행되었으며 2005년 3월부터 시작된 ABC (Atmospheric Brown Cloud) 프로그램이 현재 진행 중에 있다.<sup>2,4</sup>

제주도는 중국과 일본의 중간 지점에 위치하고 있고 한반도로부터 남쪽으로 100 km, 중국의 상하이에서 동북동 방향으로 500 km, 타이베이에서 북동 방향으로 1000 km, 일본의 규슈지역에서 서쪽방향으로 250 km정도 떨어져 있다. 그리고 제주도는 산업단지가 거의 없기 때문에 자체 오염물질의 발생량이 미미한 청정지역으로서 한반도 외부에서 유입, 장거리 이동되는 오염물질의 양을 보다 효율적으로 측정할 수 있는 조건을 갖추고 있다.<sup>5-11</sup>

국가 간 월경(trans-boundary)성 대기오염물질의 장

거리 이동(long-range transport) 현상을 규명하기 위한 연구는 시간적, 경제적 어려움 때문에 주로 단기간에 걸친 집중측정 형식으로 수행되어 왔다. 그렇지만 미세먼지는 대기 중 체류시간이 비교적 짧고 특정 지역의 시, 공간적인 농도 특성이 빠르게 변하기 때문에 지속적으로 장기적인 측정이 필요하다.<sup>12-15</sup>

본 연구는 국내 청정지역인 제주도 고산 측정소(해발 72 m)와 고지대인 한라산 1100 측정소(해발 1100 m)에서 채취한 총부유분진(TSP, total suspended particulate)을 분석한 결과이다. 제주 지역 총부유분진의 화학적 특성 연구는 대부분 국가 배경농도 측정소인 고산 측정소의 측정 결과를 이용하고 있다.<sup>16</sup> 그러나 한라산 1100 고지의 경우, 지리적, 경제적 어려움 때문에 이러한 대기 에어러솔 연구가 거의 이루어지지 못하고 있다.<sup>5,17</sup> 본 연구에서는 제주도 해안가에 위치한 고산 지역과 산간에 위치한 한라산 1100 고지 지역에서 총부유분진을 채취하여 이온 성분을 분석하였다. 그리고 해발고도가 다른 두 청정지역에서 동일한 시기에 측정된 대기 에어러솔 입자의 화학적 특성을 비교함으로써 한라산 1100고지 지역이 월경성 대기오염물질 측정소로 적합한지 그 가능성을 조사하고, 또 제주 지역 대기 에어러솔의 오염현상을 좀 더 입체적으로 이해하고자 하였다. 이러한 연구는 우리나라 주변국가로부터 장거리 이동에 의해 유입되는 오염물질의 이동 경로와 오염 특성, 그리고 이들이 한반도 대기질에 미치는 영향을 규명하는데 중요한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

## 2. 연구방법

### 2.1 대기 에어러솔 시료 채취

제주도 제주시 한경면 고산리 소재 수월봉(33°28'N, 127°17'E)과 제주도 한라산 중턱의 해발고도 1100 m 지점(33°21'23N, 126°27'46E)에 컨테이너를 설치하여 측정소를 마련하였다(Fig. 1 참조). 제주도의 서쪽 끝에 위치하고 있는 고산 측정소는 우리나라의 대표적인 배경농도 지역으로서 지금까지도 국내외적으로 활발한 연구 활동이 전개되고 있다. 고산 측정소는 해발 72 m의 절벽 위에 해안가 20 m 지점에 위치하고 있고, 주변에 민가가 없어서 인위적인 오염원의 영향을 거의 받지 않는 지역이다. 그리고 주변에 기상청 제주 고층 레이더 기상대가 인접하고 있어서 기상자료 수집이 가능한 위치이다.<sup>8,14,15,18-21</sup> 또한 한라산 1100고지 측정소는 한라산 중턱의 1100 m 지점에 위치하며, 제

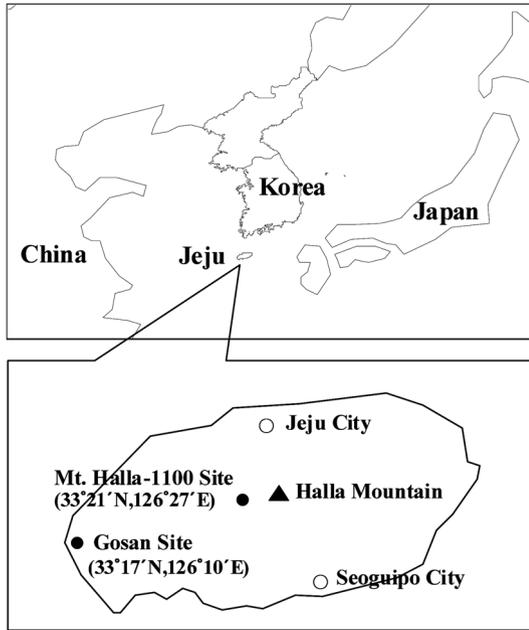


Fig. 1. Location of Gosan and Mt. Halla-1100 Sites.

2횡단도로변에서 서쪽으로 약 500 m 떨어져 있고, 고산 측정소와는 동쪽 내륙 방향으로 10 km 정도 떨어져 있다. 그리고 측정소 부근에 인간 활동이 극히 제한된 청정지역에 위치하고 있어서 대기 상층부를 통해 이동하는 대기 오염물질을 모니터링하기에 적합한 배경지역의 조건을 갖추고 있다.<sup>5,17,22,23</sup>

총부유분진 시료는 고용량의 자동 air sampler (KIMOTO, model 195A, 일본)와 롤테입형의 PTFE (polytetrafluoroethylene) 필터를 사용하여 연속적으로 채취하였고, 시료 채취시간은 타이머를 사용하여 24시간으로 조절하였다. Air sampler는 컨테이너 내부에 탑재하였고 내경 38 mm 공기 흡입관을 사용하여 고산에서는 지상 6 m, 한라산 1100고지에서는 지상 5 m 높이의 대기에어러솔 시료를 채취하였다. 시료는 고산 측정소와 한라산 1100고지 측정소에서 2001년 1월부터 2004년 6월까지 24시간 단위로 동시에 채취하였다.

## 2.2. 에어러솔 성분 분석

TSP 에어러솔 시료를 채취한 필터는 -20 °C 냉동고에 보관하여, 대략 3개월 간격으로 동시에 분석하였다. 필터는 입자가 채취된 원형부분을 잘라낸 뒤 이를 2등분하여 이 중 한 개는 수용성 이온성분, 나머지 한 개는 원소성분 분석에 이용하였다. 수용성 성분 분석

용 필터는 에탄올 0.2 mL로 침적시킨 후 초순수 50 mL를 가하여 초음파 세척기에서 30분간 수용성 성분을 용출시키고, 재차 진탕기(shaker)에서 1 시간 동안 수용성 성분들을 용출시켰다. 이때 용기는 125 mL 용량의 HDPE병(Nalgene, 125 mL)을 사용하였으며 용출액은 주사기 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45  $\mu\text{m}$ , 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 이온 분석용 시료로 사용하였다.<sup>24</sup> 이온성분은 이온크로마토그래피(IC)법으로 분석하였다. 양이온은 Metrohm Modula IC (907 IC pump, 732 IC detector)를 사용하여 Metrohm Metrosep Cation C2-150 컬럼, 1.0 mL/min 유속, 100  $\mu\text{L}$  주입량, 2.0 mM nitric acid 용리액의 조건으로 분석하였다. 또 음이온은 Metrohm Modula IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP4 컬럼, 1.0 mL/min 유속, 20  $\mu\text{L}$  주입량, 1.8 mM  $\text{NaHCO}_3/1.7 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3$  용리액, 0.2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  억압용액의 조건으로 분석하였다.<sup>1</sup> 이 때 이온성분 분석을 위한 IC의 검출한계는 성분에 따라 1.8~10.5  $\mu\text{g/L}$ 의 범위를 보였고 7회 반복 측정된 상대표준편차(RSD)는 0.9~5.4%의 범위를 나타내었다. 그리고 분석 자료의 정도관리를 위해 고산 측정소의 기상자료를 기준으로 측정일의 강우량이 5 mm 이상인 경우, 그리고 양이온과 음이온의 당량농도 합으로부터 계산된 불균형도(% imbalance)가 40%를 넘는 시료는 자료의 해석 과정에서 제외하였다. 이 결과, 전체 측정 자료 중에서 22% 정도가 대상에서 제외되었다.<sup>14,15</sup>

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 이온성분의 농도

2001년부터 2004년까지 고산 측정소와 한라산 1100 측정소에서 측정된 총 324개 시료의 이온 성분 분석 결과를 Table 1과 Fig. 2에 제시하였다. 이온 성분의 총농도는 고산 측정소에서 12.0~15.3  $\mu\text{g/m}^3$ , 1100 측정소에서 6.6~8.7  $\mu\text{g/m}^3$ 로 고산 측정소가 한라산 1100고지측정소보다 1.5~1.9배 정도 높은 것으로 조사되었다. 측정 기간 동안 이온 성분들의 평균농도는 고산 측정소에서  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  (5.48  $\mu\text{g/m}^3$ ) >  $\text{Na}^+$  (1.87  $\mu\text{g/m}^3$ ) >  $\text{NO}_3^-$  (1.76  $\mu\text{g/m}^3$ ) >  $\text{Cl}^-$  (1.71  $\mu\text{g/m}^3$ ) >  $\text{NH}_4^+$  (1.45  $\mu\text{g/m}^3$ ) >  $\text{Mg}^{2+}$  (0.34  $\mu\text{g/m}^3$ )  $\approx$   $\text{nss-Ca}^{2+}$  (0.33  $\mu\text{g/m}^3$ )  $\approx$   $\text{K}^+$  (0.32  $\mu\text{g/m}^3$ ), 한라산 1100고지측정소에서  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  (4.50  $\mu\text{g/m}^3$ ) >  $\text{NH}_4^+$  (1.36  $\mu\text{g/m}^3$ ) >  $\text{NO}_3^-$  (0.84  $\mu\text{g/m}^3$ ) >  $\text{Na}^+$  (0.43  $\mu\text{g/m}^3$ ) >  $\text{nss-Ca}^{2+}$  (0.32  $\mu\text{g/m}^3$ ) >  $\text{K}^+$  (0.25  $\mu\text{g/m}^3$ ) >  $\text{Cl}^-$  (0.18  $\mu\text{g/m}^3$ ) >  $\text{Mg}^{2+}$  (0.10  $\mu\text{g/m}^3$ )의 순으로

Table 1. Annual mean concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of ionic components in TSP aerosols collected at Gosan and Mt. Halla-1100 sites during measurement periods

Species	Gosan Site					Mt. Halla-1100 Site					Ratio (Gosan/Mt. Halla-1100)
	2001	2002	2003	2004	Mean	2001	2002	2003	2004	Mean	
$\text{NH}_4^+$	1.27	1.62	1.46	1.45	1.45	1.30	1.25	1.52	1.39	1.36	1.04
$\text{Na}^+$	2.39	1.80	1.66	1.62	1.87	0.28	0.42	0.48	0.52	0.43	4.35
$\text{K}^+$	0.23	0.37	0.34	0.36	0.32	0.15	0.28	0.24	0.32	0.25	1.28
$\text{Mg}^{2+}$	0.25	0.33	0.21	0.56	0.34	0.06	0.09	0.13	0.13	0.10	3.40
$\text{NO}_3^-$	1.37	2.14	1.72	1.81	1.76	0.52	1.11	0.73	1.02	0.84	2.10
$\text{Cl}^-$	1.76	1.96	1.30	1.93	1.70	0.11	0.21	0.19	0.21	0.18	9.50
$^1\text{nss-Ca}^{2+}$	0.19	0.62	0.17	0.24	0.30	0.18	0.52	0.15	0.41	0.32	1.03
$^2\text{nss-SO}_4^{2-}$	4.94	6.45	5.14	5.40	5.48	4.01	4.41	4.86	4.72	4.50	1.22
Sum	12.4	15.3	12.0	13.4	13.2	6.6	8.3	8.3	8.7	8.0	1.65
No. of samples	50	53	36	21		50	53	36	21		

$^1\text{nss-Ca}^{2+} = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Na}^+] \times 0.041$ ,  $^2\text{nss-SO}_4^{2-} = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.251$

나타났다. 그리고 Fig. 2는 각 성분들의 양을 박스플롯(Box and Whisker)으로 비교한 결과로, 그림에서 중앙의 사각형은 25~75% 농도범위를 나타내며, 횡선은 중앙값(median), 사각기호는 평균, 내부 횡선은 95% 신뢰구간, X는 99%와 1%의 극단값, 바깥 횡선은 최대와 최소값을 나타낸 것이다. 분석 결과를 보면, 두 측정소에서 공통적으로 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 가장 높은 농도를 나타내었고 고산 측정소의 경우 다른 이온 성분들의 농도에 비해 3~16배, 1100 측정소는 3~45배 높은 것으로 나타났다. 이온 성분들의 농도 분포를 비교한 결과, 고산 측정소는 해염의 주요 성분인 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> 성분의 농도가 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>보다 높고 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 비슷하지만 1100 측정소는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 이들 성분들보다 뚜렷이 높은 것을 알 수 있었다.

두 측정소의 이온 성분의 농도를 월별로 비교한 결과를 Fig. 3에 제시하였다.<sup>25</sup> 대표적인 해염 기원 성분들인 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>의 농도를 비교해 보면, 고산 측정소에서의 농도가 1.0~37.0배 정도 더 높은 결과를 나타내고 있다. 성분들 중에서는 Cl<sup>-</sup>의 농도차가 가장 큰 것을 알 수 있고, 특히 여름철(7, 8월)과 겨울철(1, 12월)에 더욱 뚜렷한 차이를 나타내었다. 이차 오염물질인 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 두 측정소에서 월별로 0.7~6.4배의 농도차이를 보였고, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>과 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 연중 비슷한 결과를 나타내었다. 그러나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 경우 7, 8월에 고산 측정소에서 농도가 6배 정도 높은 것으로 나타났다. 두 측정소의 K<sup>+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup> 농도비는 월별로 0.6~3.8배로 나타났는데 가을과 겨울철로 갈수록 농도차가 더욱 증가하는 것으로 조사되었다. 이처럼

두 측정소의 TSP 에어러솔 이온 성분들의 농도를 월별로 비교한 결과, 모든 성분들이 한라산 1100고지보다는 고산 측정소에서 연중 높은 것을 확인할 수 있었다. 그렇지만 이온 성분들의 발생기원에 따라 뚜렷한 차이가 있음을 알 수 있었고, 특히 해염 기원의 성분들은 이차 오염물질들과 토양기원 성분들에 비해 훨씬 큰 차이를 나타내었다.

해염 입자의 주요 성분인 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>의 농도차가 가장 큰 이유는 두 측정소의 지리적인 위치에 의한 영향으로 고산 측정소가 한라산 1100고지에 비해 해안에 근접해 있어서 해양의 영향이 보다 직접적으로 나타났기 때문이다. 그리고 이들 성분들은 주로 조대입자 영역(2.5~10  $\mu\text{m}$ )에 존재하기 때문에 대기 중 체류 시간이 비교적 짧아 고산 측정소에 비해 한라산 1100고지 지역에 미치는 영향이 상대적으로 감소한 것을 알 수 있다.

또한 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 성분은 Fig. 2와 같이 고산 측정소에서 다소 높은 농도를 보이지만 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 두 지역의 농도차가 그리 크지 않았다. 일반적으로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 주로 PM<sub>2.5</sub> 미세입자에 존재하며 열역학적으로 안정한(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상태로 존재한다. 따라서 대기 중 체류 시간이 비교적 길기 때문에 이들에 의한 오염 현상은 주로 광역적인 특징이 있는데 고산 측정소와 한라산 1100고지 측정소의 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 비슷한 수준을 보이는 것은 이러한 영향으로 판단된다. 반면에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도 차는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 비해 비교적 큰 것으로 조사되었다. 고산 측정소의 선행 연구 결과를 보면, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 성분은 PM<sub>2.5</sub>와 TSP의

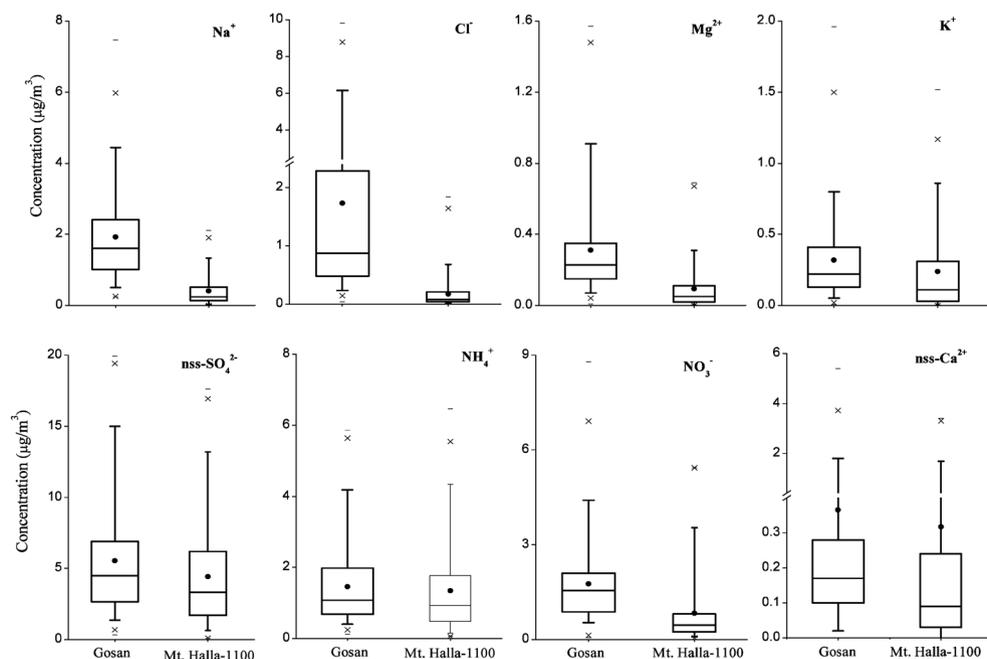


Fig. 2. Box and Whisker plots of ionic species in TSP aerosols at Gosan and Mt. Halla-1100 sites.

농도비가 0.5 정도로 조대입자(coarse particle) 영역에도 상당량 존재하는 것으로 보고되고 있다.<sup>26</sup> PM<sub>2.5</sub> 미세입자(fine particle)에서 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>은 기온이 증가하면 NH<sub>3</sub>와 HNO<sub>3</sub>의 기체상으로 전환이 가능하며 열역학적으로 불안정한 성분이다. 또한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 측정소 주변의 NO<sub>x</sub> 농도 분포와 밀접한 관련이 있는데 한라산 1100고지 측정소에 비해 상대적으로 교통량이 많은 고산 측정소에서 주변의 국지적 오염원의 영향을 더 많이 받은 것으로 추정된다. 결국 이와 같은 여러 요인들을 종합해 보면, 두 측정소의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도 차는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 비해 상대적으로 증가할 것으로 판단된다. 그리고 측정 결과에서 K<sup>+</sup>와 nss-Ca<sup>2+</sup>이 비슷한 농도를 보이고 있는데 TSP 에어로솔에서 이들 농도가 비슷한 수준을 나타내는 것은 특징적인 현상이다. 미세입자에서 K<sup>+</sup>은 일반적으로 생체소각(biomass burning) 과정에서 배출되는 것으로 알려져 있다. 대체적으로 고산 측정소에서 측정된 K<sup>+</sup>의 기원은 인위적인 오염원에 의한 영향이 큰 것으로 조사되고 있으며, nss-K<sup>+</sup>의 PM<sub>2.5</sub>와 TSP 에어로솔에서의 농도비는 0.7 이상이 PM<sub>2.5</sub>에 존재하는 것으로 조사되고 있다.<sup>27,30</sup> 따라서 미세입자에서 K<sup>+</sup>의 오염현상은 PM<sub>2.5</sub>의 주요 성분인 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>처럼 비교적 광역적으로 나타날 것으로 예상할 수 있다. 그렇지만 nss-Ca<sup>2+</sup>은 대표

적인 지각 기원 입자의 주요 성분으로 주로 조대 입자 영역에 존재하기 때문에 측정소 부근의 지표면의 특성이 다른 경우, 두 측정소의 농도 분포 특성은 차이를 나타낼 것으로 판단된다.<sup>24</sup> 따라서 주변이 농경지인 고산 측정소와 숲으로 둘러싸인 한라산 1100고지의 주변 환경을 고려하면, 고산측정소의 nss-Ca<sup>2+</sup> 농도가 더 높을 것으로 예상된다. 그러나 두 측정소의 nss-Ca<sup>2+</sup> 농도는 매우 비슷한 것으로 나타나 두 측정소의 주변 영향이 크지 않다는 것을 알 수 있고, 오히려 두 측정소에 영향을 미치는 광역적인 오염현상을 고려해야 할 것으로 판단된다.

### 3.2. 이온성분의 월별 농도와 조성 변화

Fig. 4는 TSP 에어로솔 이온성분들의 월별 농도변화 경향을 나타낸 것이다. 고산 측정소와 한라산 1100고지 측정소 모두 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 6월에 가장 높은 농도를 나타내었고, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 3월, nss-Ca<sup>2+</sup>은 4월에 가장 높은 농도를 보였다. K<sup>+</sup>의 경우 한라산 1100고지 측정소에서 5, 6월에 농도가 상승하고, 고산 측정소에서는 6, 9월에 농도가 다소 상승하는 경향을 보였다. 특히 고산 측정소의 경우 7, 8월을 제외한 그 외의 월별 농도 차는 크지 않은 것으로 나타났다. Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup> 성분은 대체로 여름철에 농도가 감소하고 겨울

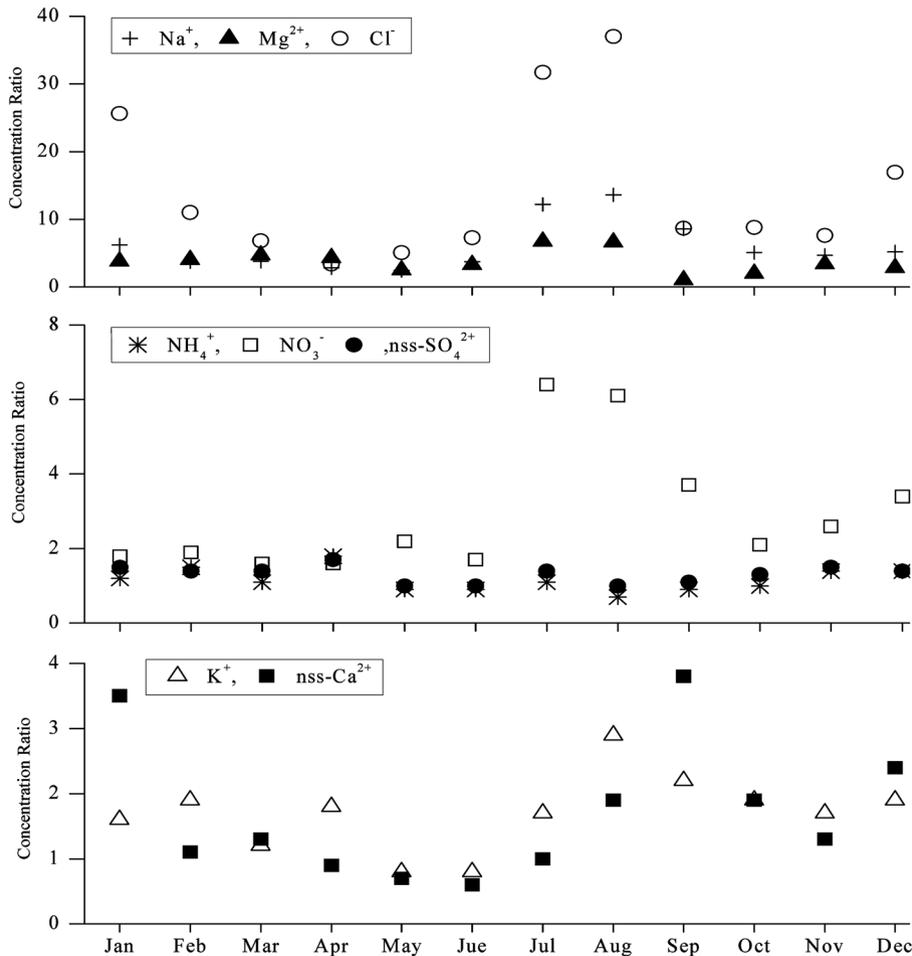


Fig. 3. Concentration ratios of ionic species at Gosan and Mt. Halla-1100 sites (Concentration ratios; Gosan Site/Mt. Halla-1100 Site).

철에 가까워질수록 상승했지만, 고산 측정소에서는 한라산 1100고지와 달리 7, 8월에도 비교적 농도가 높은 경향을 나타내었다.

두 측정소의 월별 TSP 에어러솔 이온성분 조성을 Fig. 5에 제시하였다. 두 측정소에서 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 조성 변화는 대체로 비슷한 경향을 보이고 있다. 고산 측정소에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 6월에 가장 높은 조성을 나타내지만 7, 8월에 감소하였고, 한라산 1100 고지 측정소에서는 5~9월까지 지속적으로 높은 조성을 나타내었다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 경우, 두 측정소의 조성 변화는 매우 비슷하고 봄철과 가을철에 증가하는 것을 알 수 있다. 반면에 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> 조성은 두 측정소에서 큰 차이를 보였고, 특히 7, 8월에는 고산 측정소에서 15~24%까지 증가하지만 한라산 1100고지에서는 4%

미만의 조성을 보이는 것으로 조사되었다. 그리고 두 측정소에서 동일하게 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup> 성분들은 모두 대체적으로 겨울철에 가까워질수록 조성이 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. nss-Ca<sup>2+</sup>은 여름철에 가장 낮은 조성을 나타내고 봄철과 가을철에 뚜렷이 증가하였고, nss-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 조성변화와 비슷한 경향을 보였다. 또 K<sup>+</sup>의 조성은 두 측정소에서 공통적으로 7, 8월에 낮지만 그 외에는 비슷한 결과를 나타내었다.

월별 비교에서 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도가 6월에 현저하게 상승하는 것은 활발한 광화학 반응과 미세입자의 월경성 장거리 이동에 의한 영향으로 추정 된다.<sup>31</sup> 일반적으로 여름철은 겨울철에 비해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>과 같은 산화제의 농도가 증가하기 때문에 SO<sub>2</sub>로부터 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>으로의 광화학 반응 속도가 다른 계절에 비해 빠르게

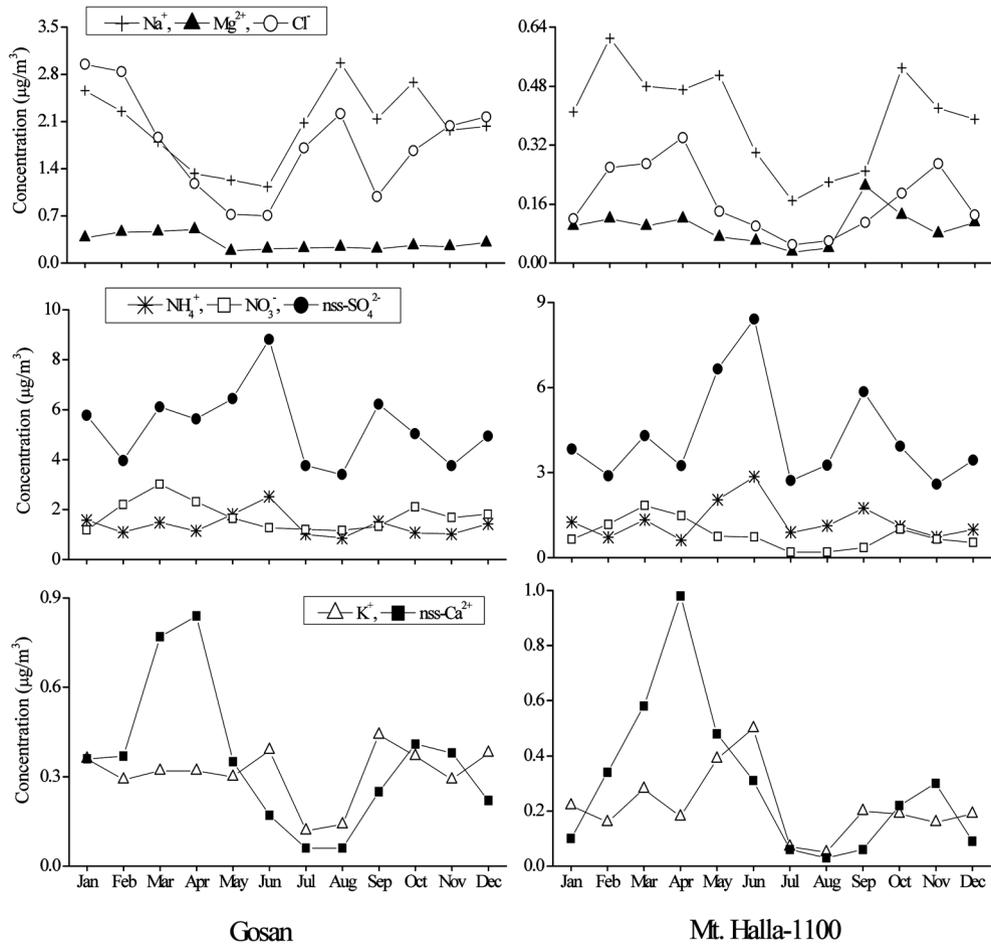


Fig. 4. Monthly variation of ionic components of Gosan and Mt. Halla-1100 sites.

진행된다. 또한 NH<sub>3</sub>의 발생은 비료 사용 등 농업활동, 동식물의 부패 등과 밀접하기 때문에 봄철과 다른 계절에 비해 기온이 높은 여름철에 NH<sub>3</sub>의 농도가 상승하는 경향을 보인다. 따라서 측정소 부근의 NH<sub>3</sub>의 배출량 증가는 산성 물질인 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와의 결합에 의해 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 생성하는데 유리한 조건을 충족시킬 수 있다.

고산 측정소의 SO<sub>2</sub> 농도(여름철 농도; ~1 ppbv, 겨울철 농도; ~2 ppbv)를 감안하면 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도는 월경성 장거리 이동 미세입자에 존재하는 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 의한 영향을 고려해야할 필요가 있다.<sup>29,32</sup> 배출원에서 배출한 기체상 대기오염물질인 SO<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub>는 장거리 이동 중에 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등의 입자상 물질로 변환이 가능하다. 측정 기간 동안 고산 측정소와 한라산 1100 고지 측정소의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 각각 89~93%, 97~98%가 nss-

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>로 나타났다. 고산 측정소의 선행연구를 보면, 해양의 자연적 기원의 기여도가 10% 미만이고, 측정소 주변의 낮은 SO<sub>2</sub> 농도를 감안할 때 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 대부분이 외부 지역에서 유입된 결과로 조사되고 있다.<sup>19</sup> 한라산 1100고지 측정소는 고산 측정소에 비해 해양에 의한 영향이 작고 주변의 SO<sub>2</sub> 오염원이 없는 점등을 고려하면 대부분 외부에서 유입된 결과로 판단된다. 비록 산곡풍의 영향으로 낮 시간에 저지대로부터 유입될 가능성은 배제 할 수 없으나 한라산 1100 고지와 고산 지역의 장기 측정 결과를 비교, 종합해보면, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 주로 제주지역 외부에서 유입되고, 그 영향으로 농도가 상승하는 것으로 해석 된다. 그리고 이러한 경향은 3.4절의 회귀분석과도 일치하는 결과이다.

Fig. 6은 측정 기간 동안 고산 측정소의 SO<sub>2</sub>/

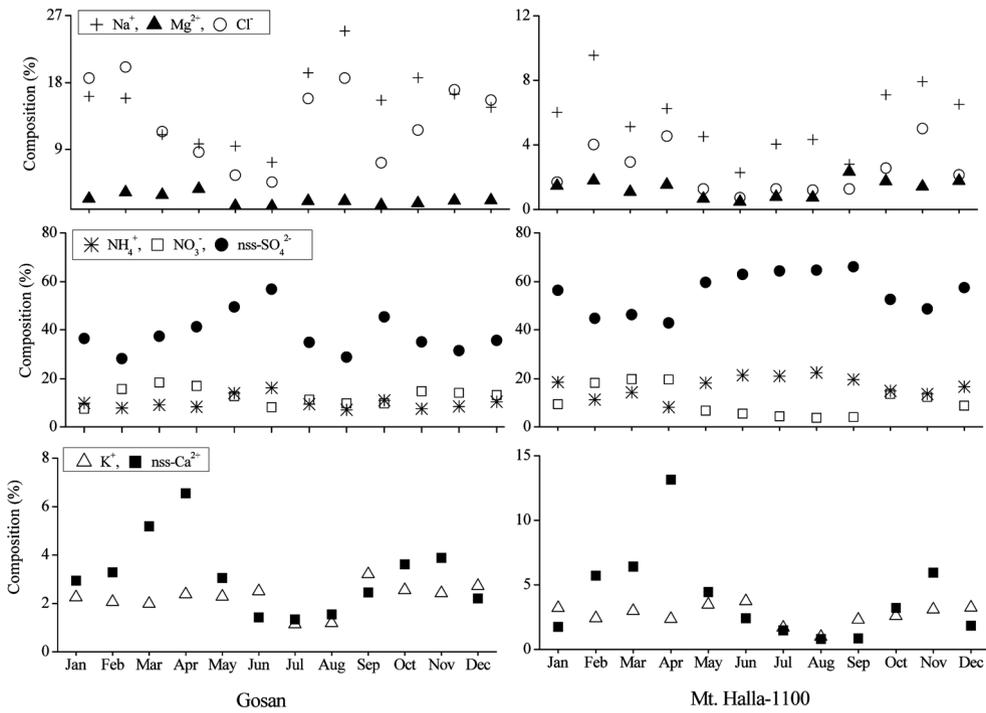


Fig. 5. Monthly variation of ion compositions at Gosan and Mt. Halla-1100 sites.

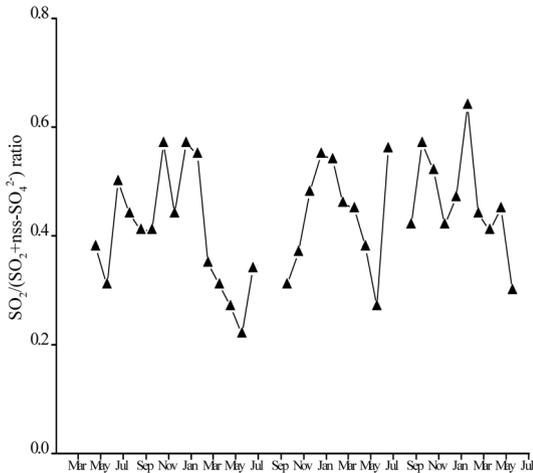


Fig. 6. Variations of  $SO_2/(SO_2+nss-SO_4^{2-})$  ratios in Gosan Site.

( $SO_2+nss-SO_4^{2-}$ ) 농도비를 제시한 것이다. 고산 측정소의 선행 연구 결과에 따르면 가스상 반응에 의한  $SO_2$ 의  $nss-SO_4^{2-}$ 로의 전환속도를 고려할 때,  $SO_2/(SO_2+nss-SO_4^{2-})$  비가 0.4 정도가 되려면 여름철에는 1~2일, 겨울철에는 4~5일 정도의 기간이 소요되는 것으로 나타나고 있다.<sup>7</sup> 이 농도비는 겨울철에 0.4 이상

의 최고값을 나타내고, 3월부터 서서히 감소하기 시작하여 6월에는 0.3 이하의 최저값을 나타낸 후 다시 증가하는 것으로 나타나고 있다. 따라서 여름철에는 1~2일보다 좀 더 긴 반응 시간이 필요하고, 겨울철에는 4~5일보다 짧은 반응시간이 필요하며, 이러한 결과 역시 측정소 주변의 영향보다는 외부로부터 유입된 공기 덩어리(air parcel)의 영향을 암시하는 결과이다.

봄철에  $NO_3^-$ ,  $nss-Ca^{2+}$  성분의 농도가 현저하게 상승하는 것은 봄철 동안 중국 내륙의 사막에서 자주 발생하는 황사(Asian dust)의 유입과 황사 입자가 중국 내륙의 도시지역과 산업단지를 통과할 때  $NO_x$ 와의 상호작용 결과로 밝혀지고 있다. 3~4월에 한반도의 주 풍향은 북서계열이고, 이 시기에 집중적으로 발생하는 황사는 풍하지역에 위치한 한반도의 대기 질에 많은 영향을 미치고 있고, 특히 토양입자의 주요 성분인  $nss-Ca^{2+}$  농도가 현저하게 상승하는 경향을 보인다.<sup>33,34</sup> 이러한 봄철에  $NO_3^-$  성분의 농도가  $nss-Ca^{2+}$  성분과 함께 상승하는 원인에 대해 여러 연구자들이 이를 규명하기 위한 노력을 기울여 왔다. Park 등은 1992년부터 2002년까지 고산지역에서 장기간 측정된 결과를 기초로 3월의  $NO_3^-$  농도 상승이 봄철에 편서풍을 타고 대륙으로부터 유입된 대기오염물질의 영향

이라고 추정하였다.<sup>15</sup> PM<sub>2.5</sub> 에어러솔에서 질산염은 주로 NO<sub>x</sub>가 HNO<sub>3</sub>으로 전환된 후 염기성인 NH<sub>3</sub>와 반응하여 생성되며, TSP의 조대입자 영역에 존재하는 질산염은 주로 nss-Ca<sup>2+</sup>, nss-Mg<sup>2+</sup> 등의 토양성분과 NO<sub>x</sub>가 표면반응에 의해 생성된다고 보고하고 있다.<sup>19,27,32</sup> 그러나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 다른 계절에 비해 여름철 동안 농도가 감소하는 이유는 비록 광화학적 전환 조건은 여름철 시기가 상대적으로 유리하지만 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>으로 존재할 경우, 가스상인 HNO<sub>3</sub>로의 상 전환이 활발히 진행되기 때문에 TSP 에어러솔에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도는 감소하기 때문인 것으로 추정된다.

Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup> 성분의 월 평균 농도는 한라산 1100 고지의 경우 여름철에 낮은 농도를 보이고 겨울철로 갈수록 점차 농도가 상승하는 경향을 보였다. 고산 측정소에서 이들 성분들의 변화 경향은 대체로 한라산 1100고지의 결과와 비슷하지만 여름철인 7, 8월에도 상대적으로 높은 농도를 나타내어 한라산 1100고지 측정소와 다소 다른 특징을 보이고 있다. 이러한 원인은 이 시기에 고산 측정소의 경우 해양의 영향을 직접적으로 받았기 때문으로 판단되나 향후 좀 더 검토가 필요한 것으로 보인다. 일반적으로 여름철에 비해 겨울철에 해염 성분들의 농도가 증가하는 이유는 풍

속이 증가함에 따라 해염입자의 발생조건이 유리하기 때문에 대기 중의 해염입자 농도가 증가하는 것으로 알려지고 있다.<sup>7</sup>

### 3.3. 이온 성분들 간의 상관성

고산 지역과 한라산 1100고지 지역에서 TSP 에어러솔 성분들의 결합 형태를 조사하기 위하여 이온성분들 간 상관성을 조사하였고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 성분들 중에서 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup> 간의 상관계수는 고산 측정소에서 0.38~0.83으로 나타났고, Na<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup>은 높은 상관성(r = 0.83)을 나타내지만 Mg<sup>2+</sup>은 Cl<sup>-</sup>과 비교적 낮은 상관성(r = 0.46)을 보였다. 이들 성분들의 상관성을 계절별로 비교한 결과, Na<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup>은 모든 계절에서 상관계수가 0.75 이상으로 나타났으며 겨울철에 가장 높은 상관성(r = 0.94)을 나타내었다. 그리고 Mg<sup>2+</sup>과 Cl<sup>-</sup>은 다른 계절에 비해 여름철과 가을철에 상관계수가 각각 0.79와 0.74로 비교적 큰 상관성을 보였다. 따라서 Na<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup>은 연간 해염입자의 영향이 크며, Mg<sup>2+</sup>와 Cl<sup>-</sup>은 봄철과 겨울철의 상관계수가 각각 0.48, 0.55로 해염뿐만 아니라 다른 배출원의 영향이 혼재하고 있음을 알 수 있다. 반면에 한라산 1100고지에서 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>은 고산지역보다 낮은 상

Table 2. Pearson correlation coefficients for ionic components in TSP aerosols at Gosan and Mt. Halla-1100 sites

Gosan Site								
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	nss Ca <sup>2+</sup>	nss SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.00							
Na <sup>+</sup>	-0.31 <sup>2)</sup>	1.00						
K <sup>+</sup>	0.62 <sup>2)</sup>	-0.08	1.00					
Mg <sup>2+</sup>	-0.05	0.38 <sup>2)</sup>	0.19 <sup>1)</sup>	1.00				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.08	0.09	0.29 <sup>2)</sup>	0.28 <sup>2)</sup>	1.00			
Cl <sup>-</sup>	-0.28 <sup>2)</sup>	0.83 <sup>2)</sup>	-0.13	0.46 <sup>2)</sup>	0.05	1.00		
nss Ca <sup>2+</sup>	0.03	0.04	0.39 <sup>2)</sup>	0.21 <sup>2)</sup>	0.35 <sup>2)</sup>	0.12	1.00	
nss SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.89 <sup>2)</sup>	-0.23 <sup>2)</sup>	0.75 <sup>2)</sup>	0.08 <sup>1)</sup>	0.10	-0.31 <sup>2)</sup>	0.29 <sup>2)</sup>	1.00
Mt. Halla-1100 Site								
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	nss Ca <sup>2+</sup>	nss SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.00							
Na <sup>+</sup>	0.12	1.00						
K <sup>+</sup>	0.79 <sup>2)</sup>	0.29 <sup>2)</sup>	1.00					
Mg <sup>2+</sup>	0.17 <sup>1)</sup>	0.24 <sup>2)</sup>	0.40 <sup>2)</sup>	1.00				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.09	0.49 <sup>2)</sup>	0.33 <sup>2)</sup>	0.49 <sup>2)</sup>	1.00			
Cl <sup>-</sup>	-0.09	0.71 <sup>2)</sup>	0.12 <sup>1)</sup>	0.39 <sup>2)</sup>	0.70 <sup>2)</sup>	1.00		
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.03	0.46 <sup>2)</sup>	0.35 <sup>2)</sup>	0.43 <sup>2)</sup>	0.72 <sup>2)</sup>	0.77 <sup>2)</sup>	1.00	
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.95 <sup>2)</sup>	0.20 <sup>2)</sup>	0.87 <sup>2)</sup>	0.36 <sup>2)</sup>	0.21 <sup>2)</sup>	0.06	0.26 <sup>2)</sup>	1.00

<sup>1)</sup>Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

<sup>2)</sup>Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

관성( $r=0.24\sim0.71$ )을 보여 해염의 영향이 상대적으로 낮은 결과를 보였다.  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Cl}^-$ 의 상관계수는 0.71로 계절별로는 0.61~0.84의 범위를 보였고, 겨울철의 상관계수가 0.84로 가장 높고 봄철과 여름철의 상관계수는 0.61~0.66으로 낮게 나타났다.  $\text{Mg}^{2+}$ 과  $\text{Cl}^-$ 은 여름과 가을철에는 상관성이 아주 낮고, 봄과 겨울철에는 상관계수가 각각 0.64, 0.37로 나타나 고산 측정소와는 다른 특징을 나타내었다. 그러나 한라산 1100고지에서  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 은 고산 측정소와 달리  $\text{NO}_3^-$ 과 다소 더 큰 상관성( $r=0.49$ ,  $p=0.05$ )을 나타내어  $\text{Na}(\text{NO}_3)$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  등의 형태로 TSP 입자에 존재할 가능성을 보여주었다. 계절별로 상관성을 비교해 본 결과,  $\text{Na}^+$ 은  $\text{NO}_3^-$ 과 봄철과 여름철에는 상관성이 거의 없지만 겨울과 가을철에는 상관계수가 0.68~0.73으로 나타났다. 그리고  $\text{Mg}^{2+}$ 은 가을철을 제외한 나머지 계절에 0.53~0.76의 상관계수를 나타내어 봄철에 상대적으로 높은 상관성을 보였다.

$\text{NH}_4^+$ 과  $\text{K}^+$ 은 고산 측정소와 한라산 1100고지 측정소에서 공통적으로  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와 높은 상관성을 보였다. 고산 측정소에서  $\text{NH}_4^+$ 과  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 상관계수는 봄과 겨울철에 각각 0.82, 0.79, 여름과 가을철에 0.90 이상으로 높은 상관성을 보였다. 한라산 1100고지 측정소에서  $\text{NH}_4^+$  역시  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와 높은 상관성을 보였고 ( $r=0.95$ ) 모든 계절에 0.90 이상의 높은 상관성을 나타내었다. 그리고  $\text{K}^+$ 은  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와의 상관계수가 고산과 한라산 1100고지에서 각각 0.75, 0.87로 조사되었다. 따라서 두 측정소에서  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  성분들의 상관성 결과만을 보면, 이들 성분들은 TSP 에어러솔에서 주로  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  등의 상태로 존재할 가능성이 큰 것으로 추정된다.<sup>35</sup> 반면에  $\text{NH}_4^+$ 과  $\text{K}^+$ 은 두 측정소에서 모두  $\text{NO}_3^-$ 와 거의 상관성이 없는 것으로 조사되었다. 선행 연구에 의하면 고산 측정소에서 채취된  $\text{PM}_{2.5}$  입자에서  $\text{NH}_4^+$ 과  $\text{NO}_3^-$ 은 상호 상관성( $r=0.64$ )이 비교적 높고,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 형태로 존재할 가능성이 큰 것으로 조사되었다. 그러나 TSP 에어러솔에서  $\text{NO}_3^-$ 은 미세입자보다는 주로 조대 입자 영역( $\text{PM}_{2.5}\text{-PM}_{10}$ )에 존재하기 때문에 이보다는 다른 형태의 질산염으로 존재할 가능성이 커 보인다.<sup>36,37</sup> 이러한 결과로 보면, 두 측정소의 TSP 에어러솔에서  $\text{NH}_4^+$ 과  $\text{K}^+$  성분은 거의 대부분 미세입자에 존재하고 있음을 의미한다. 그러나 한라산 1100고지 지역에서는 여름철 동안에  $\text{NH}_4^+$ 과  $\text{NO}_3^-$  두 성분 간의 상관계수가 0.63으로 나타났다. 이러한 결과를 기초로 추정해 보면, 특히 여름철에  $\text{PM}_{2.5}$  미세입자가 TSP 에어러솔의

대부분을 차지하고 있을 가능성이 커 보인다.

또한 고산 측정소에서  $\text{NO}_3^-$ 은  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 와 대체적으로 약한 상관성( $r=0.35$ )을 보였고 계절별로 비교해 본 결과에서도 0.22~0.41로 비교적 낮은 상관성을 나타내었다. 그러나 한라산 1100고지 측정소에서는  $\text{NO}_3^-$ 과  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 상관계수가 0.72로 고산지역보다 높고, 계절별 비교 결과 역시 0.60~0.77로 비교적 높게 나타났다. 특히 한라산 1100고지에서  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 과  $\text{Cl}^-$  간의 상관계수( $r=0.77$ )가 비교적 높은 상관성을 나타내었고, 계절별로 비교한 결과 여름철은 상관성이 낮지만 나머지 계절에는 상관계수가 0.73~0.89로 나타나  $\text{Ca}(\text{Cl})_2$  형태로 존재할 가능성도 있어 보인다.

### 3.4. 대기 에어러솔의 오염 특성

제주도 고산 측정소는 동북아시아의 주요 배경지역(background area)으로 널리 알려져 있고 국내외적으로 많은 연구가 수행되어 왔다. 그러나 제주 지역의 국지 오염원에 의한 영향을 연구한 경우는 비교적 많지 않은 상태이다.<sup>38</sup> 따라서 본 연구에서는 제주 지역 대기 에어러솔의 오염 현상에 대해 제주 지역의 국지적인 오염원 영향을 간접적으로 조사하고자 하였다. 이를 위해 제주지역 대기 에어러솔의 오염현상이 대체적으로 국지적인 오염 영향이 크지 아니면 광역 오염 영향이 크지 그 연관성을 조사하기 위하여 장기 측정 결과로부터 동일 성분 간 회귀분석과 시계열 분석을 수행하였다. 만일 외부로부터 대기 오염물질이 제주도로 유입되는 광역적인 오염 현상이 지배적일 경우, 공간적으로 떨어져 있는 두 측정소의 TSP 에어러솔의 이온성분 간 상관성은 크게 나타날 것으로 기대된다. 그러나 반대로 이들 상관성이 낮은 경우에는 두 측정소 근처의 국지오염원의 기여도가 상대적으로 큰 국지오염 특성을 나타낼 것으로 판단된다. 이를 위해 본 연구에서는 두 측정소에서 같은 날자에 측정된 데이터를 이용하여 시계열 분석과 회귀분석을 실시함으로써 그 상관성을 비교하였다. Fig. 7은 고산 측정소와 한라산 1100고지 측정소에서 측정된 TSP 에어러솔의 이온성분 농도변화를 시계열로 나타낸 것이다. 그림에서 이온 성분들의 농도변화 특징을 보면, 해염기원 성분들인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 그 경향이 잘 일치하지 않는 것으로 조사되었다. 그러나  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 은 연구 기간 동안 농도변화 경향이 비교적 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다. 특히 이 중에서도  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ 은 아주 잘 일치하는 경향을 보이고 있다. 또한 Fig. 8은 고산 측정소와 한라산

1100고지 측정소에서 측정된 수용성 이온성분들 간의 회귀분석 결과를 나타낸 것이다. 성분들 중  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  성분들은 측정소 간 상관계수(0.50 이상)가 시계열 분석법의 특징을 반영하고 있다. 그러나 이 외의 성분들( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ )은 두 측정소 간 상관성이 비교적 낮은 것으로 확인되었다.

이러한 결과로 보아 제주지역 대기 에어로솔의 오염 현상은 해양 기원의 에어로솔을 제외하면 저지대인 고산지역과 고지대인 한라산 1100고지에서 동시에 영향을 미치는 광역적인 오염현상으로 이해할 수 있다

고 판단된다. 해양기원 에어로솔의 경우 고산 측정소와 한라산 1100고지 측정소에 미치는 영향이 서로 다르고, 특히 고산 측정소는 측정소에 인접한 해양으로부터 직접 배출되는 해염에 의해 영향을 많이 받고 있지만 한라산 1100고지 측정소의 경우에는 이들의 영향이 매우 작다는 것을 보여주고 있다. 그러나 주로  $\text{PM}_{2.5}$  미세입자에 존재하는 이차오염물질 성분들은 양호한 상관성을 보이고 있다. 이처럼 두 측정소의  $\text{PM}_{2.5}$  미세입자 오염현상이 상호 연관성이 있음을 보여주는 것은 오염 현상이 국지적인 영향보다는 광역

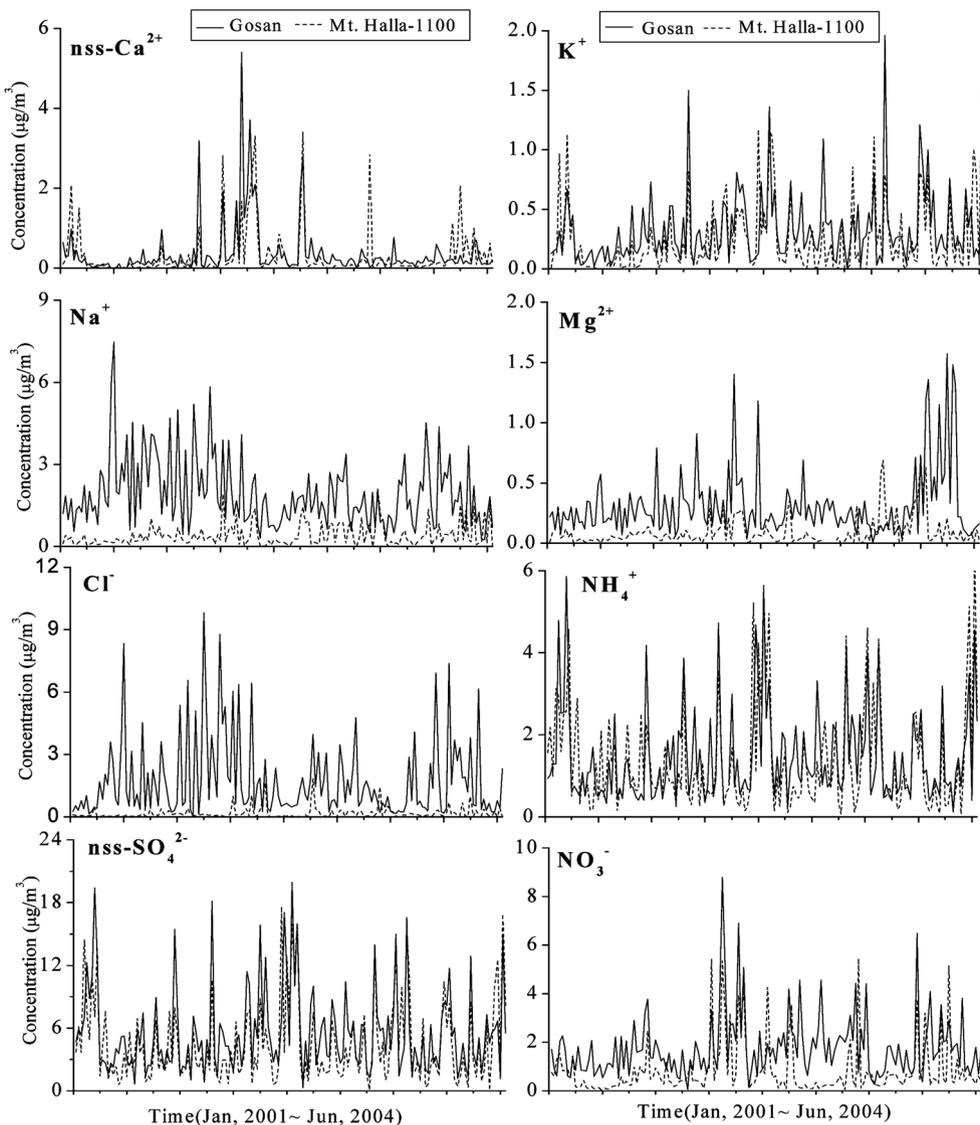


Fig. 7. Variations of ionic component concentrations at Gosan and Mt. Halla-1100 sites during measurement period.

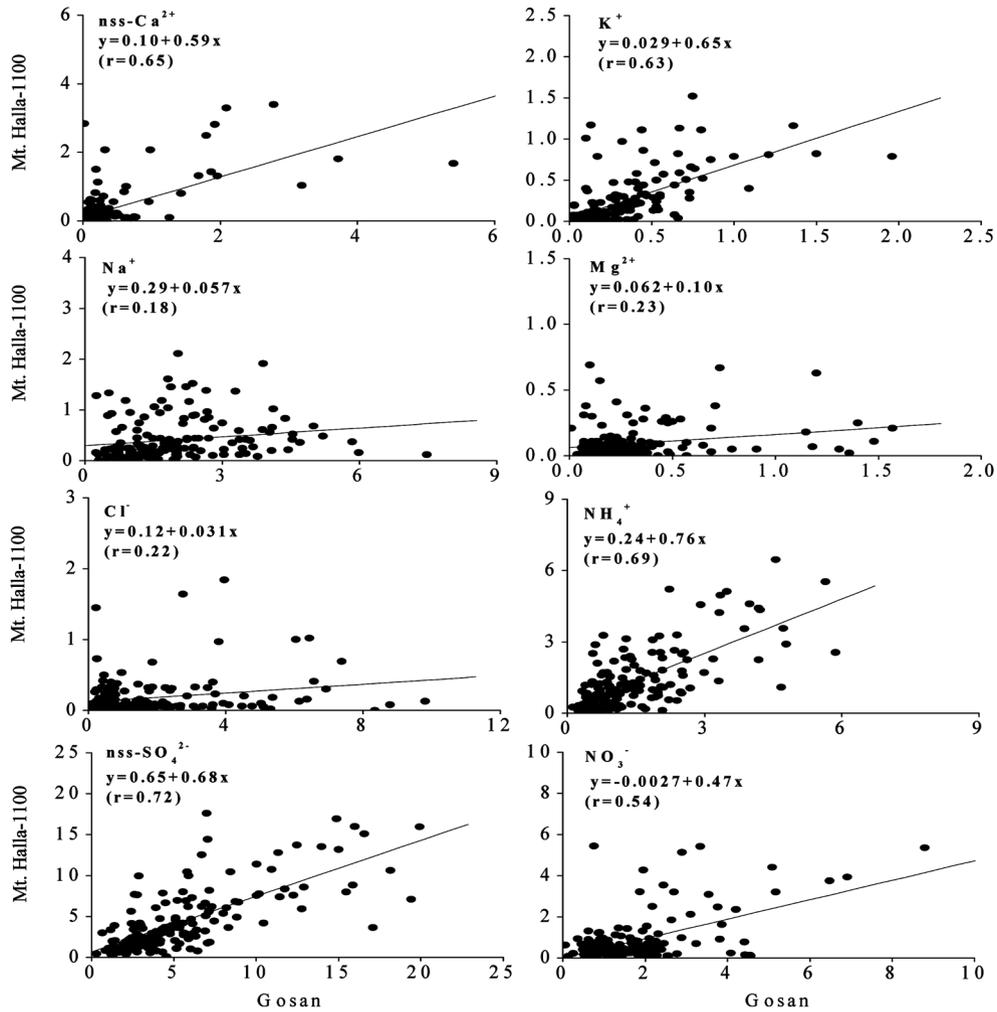


Fig. 8. Scattergrams between ionic components of Gosan and Mt. Halla-1100 sites.

적인 오염 영향을 특정 짓는 결과이다. 따라서 제주지역 대기 에어러솔의 오염 특성은 국지적인 오염원의 영향보다는 제주지역 외부로부터 유입된 장거리 이동 오염물질의 영향이 지배적임을 간접적으로 보여주는 결과이며, 이러한 현상은 특히 미세입자에서 그 영향이 크게 나타나고 있을 개연성이 크다. 그리고 이러한 결과로부터 한라산 1100고지 측정소는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치한 고산 측정소와 함께 제주지역의 외부에서 장거리 이동에 의해 유입되는 광역 오염물질의 영향을 측정할 수 있는 중요한 측정소로 활용될 수 있음을 의미한다. 그리고 일반적으로 조대입자 영역에 주로 존재하는 토양기원의 nss-Ca<sup>2+</sup>은 두 측정소에서의 상관계수가 r = 0.65로 비교적 높게 나타났다.

이러한 결과로 보아 nss-Ca<sup>2+</sup> 역시 국지적인 오염원에 의해 발생되기보다는 외부에서 제주지역으로 유입된 것으로 판단되며, 미세 토양입자와 함께 이차 오염물질들(nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등)이 상당량 장거리 이동에 의해 외부에서 유입되고 있음을 나타내는 결과이다.

#### 4. 결 론

국내 청정지역인 제주도 고산과 한라산 1100고지 지역에서 TSP 에어러솔을 채취, 분석한 결과로부터 해안과 산간 지역 대기 에어러솔의 이온조성을 비교하였다. 제주지역 대기 에어러솔의 수용성 이온성분은 전

체적으로 한라산 1100고지보다 고산지역에서 더 높게 나타났다. 특히 고산지역에서 해양성분들의 조성이 훨씬 높았고 이에 비해 상대적으로 이차오염물질 성분들은 다소 낮은 경향을 보였다. 월별로는  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 이 6월에 높은 농도를 나타내었고,  $\text{NO}_3^-$ 은 3월,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은 4월에 높은 농도를 보였다.  $\text{K}^+$ 의 경우, 고산 측정소에서는 6, 9월, 한라산 1100고지에서는 5, 6월에 농도가 다소 높고, 해양기원 성분들은 겨울철에 가장 높은 농도를 나타내었다. 6월에  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 성분의 농도가 증가하는 것은 광화학반응에 의한 이차오염물질 생성과 관련이 있으며, 봄철에  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$  농도가 상승하는 것은 황사의 유입 및 중국의 오염과 관련이 있는 것으로 추정된다. 각 성분들의 상관성을 조사해 본 결과, 주요 해양성분들의 상관성은 한라산 1100고지에 비해 고산지역에서 훨씬 높게 나타났고,  $\text{NH}_4^+$ 과  $\text{K}^+$ 은 공통적으로  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과 높은 상관성을 나타내었으나  $\text{NO}_3^-$ 은 한라산 1100고지에  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 과 비교적 높은 상관성을 나타내어 두 성분의 유입기원이 유사한 것으로 나타났다. 수용성 이온성분들의 시계열 및 회귀분석을 통해 상관성을 분석한 결과, 대기 에어로솔의 오염현상은 저지대인 고산지역과 고지대인 한라산 1100고지에서 동시에 영향을 미치는 광역적인 오염현상의 특징을 나타내었다. 그리고 국지 오염원의 영향보다는 외부에서 유입된 장거리 이동 오염물질의 영향이 지배적임을 확인할 수 있었고, 이러한 현상은 미세입자에서 더 영향이 크게 나타나고 있는 것으로 추정된다.

## 감사의 글

이 연구는 기상청 기후변화 감시·예측 및 국가정책 지원 강화사업(RACS 2010-1014)의 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. S. B. Lee, C. H. Kang, D. S. Jung, H. J. Ko, H. B. Kim, Y. S. Oh and H. R. Kang, *Analytical Sci. Technol.*, **23**(4), 371-382(2010).
2. J. Y. Kim, S. C. Yoon, A. Jefferson, W. Zahorowski and C. H. Kang, *Atmos. Environ.*, **39**(35), 6513-6523(2005).
3. W. Zahorowski, S. Chambers, T. Wang, C. H. Kang, I. Uno, S. Poon, S. N. Oh, S. Werczynski, J. Kim and A. Henderson-Sellers, *Tellus B*, **57**(2), 124-140(2005).
4. R. Arimoto, X. Zhang, B. J. Huebert, C. H. Kang, D. L. Savoie, J. M. Prospero, S. K. Sage, C. A. Schloesslin, H. M. Khaing and S. N. Oh, *J. Geophysical Res.*, **109**(D19S04), 1-15(2004).
5. W. H. Kim, C. H. Kang, D. S. Jung, H. J. Ko and W. Lee, *Analytical Sci. Technol.*, **21**(4), 304-315(2008).
6. 신소은, 김용표, 강창희, 한국환경영향평가학회지, **19**(4), 421-429(2010).
7. G. R. Carmichael, M. S. Hong, H. Ueda, L. L. Chen, K. Murano, J. K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang and S. Shin, *J. Geophysical Res.*, **102**(D5), 6047-6053(1997).
8. C. H. Kang, W. H. Kim and W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**(3), 363-368(2003).
9. C. J. Ma, S. Tohno, M. Kasahara and S. Hayakawa, *Atmos. Environ.*, **38**, 1133-1143(2004).
10. Y. J. Kim, J. H. Woo, Y. I. Ma, S. Kim, J. S. Nam, H. Y. Sung, K. C. Choi, Jihyun Seo, J. S. Kim, C. H. Kang, G. W. Lee, C. U. Ro, D. Chang and Y. Sunwoo, *Atmos. Environ.*, **43**(34), 5443-5578(2009).
11. M. Zhang, I. Uno, Y. Yoshida, Y. Xu, Z. Wang, H. Akimoto, T. Bates, T. Quinn, A. Bandy, B. Blomquist, *Atmos. Environ.*, **38**, 6947-6959(2004).
12. R. Arimoto, X. Zhang, B. J. Huebert, C. H. Kang, D. L. Savoie, J. M. Prospero, S. K. Sage, C.A. Schloesslin, H.M. Khaing, and S.N. Oh, *J. Geophys. Res.*, **109**(D19S04), 1-15(2004).
13. J. Y. Kim, S. C. Yoon, A. Jefferson, W. Zaharowski and C. H. Kang, *Atmos. Environ.*, **39**, 6513-6523(2005).
14. M. H. Park, Y. P. Kim and C. H. Kang, *Water, Air, & Soil Pollution*, **3**(2), 117-128(2003).
15. M. H. Park, Y. P. Kim, C. H. Kang and S. G. Shim, *J. Geophys. Res.*, **109**(D19S13), 1-7(2004).
16. 고희정, 강창희, 김원형, 이순봉, 강희숙, 한국대기환경학회지, **26**(4), 420-431(2010).
17. 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선, 한국대기환경학회지, **19**(2), 145-156(2003).
18. 강창희, 고희정, W. Zahorowski, 한국대기환경학회지, **23**(5), 612-624(2007).
19. 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).
20. C. H. Kang, W. H. Kim, H. J. Ko, S. B. Hong, *Atmos. Res.*, **94**(2), 345-355(2009).

21. Y. P. Kim, S. G. Shin, K. C. Moon, C. G. Hu, C. H. Kamg and K. Y. Park, *J. Appl. Meteorol.*, **37**, 1117-1126(1998).
22. 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선, 한국대기환경학회지, **19**(2), 145-156(2003).
23. H. T. Nguyen, C. H. Kang, C. J. Ma, K. C. Choi, J. S. Kim, J. H. Lee and K. H. Kim, *Water, Air, & Soil Pollution*, **196**, 225-243(2009).
24. 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주, 한국대기환경학회지, **19**(3), 263-273(2003).
25. C. H. Kang, W. H. Kim, C. G. Hu, Y. P. Kim, S. G. Shim, M. S. Hong and K. H. Kim, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **19**(E4), 177-186(2003).
26. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주, 한국대기환경학회지, **19**(3), 333-343(2003).
27. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주, 한국대기환경학회지, **20**(1), 119-128(2004).
28. K. H. Kim, C. H. Kang, K. C. Choi, Y. J. Kim, *Analytical Sci. Technol.*, **17**(3), 230-239(2004).
29. 김용표, 박세욱, 김진영, 심상규, 문길주, 이호근, 장광미, 박경윤, 강창희, 한국대기보전학회지, **12**(1), 79-90(1996).
30. 김용표, 김성주, 진현철, 백남준, 이종훈, 김진영, 심상규, 강창희, 허철구, 한국대기보전학회지, **12**(3), 297-306(1996).
31. H. S. Lee and B. W. Kang, *Atmos. Environ.*, **35**, 739-746(2001).
32. M. H. Park, Y. P. Kim and C. H. Kang, *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, **3**(2), 117-128(2003).
33. Y. S. Chun, K. O. Boo, J. Y. Kim, S. U. Park and M. H. Lee, *J. Geophys. Res.*, **106**(D16), 18461-18469(2001).
34. R. B. Husar, 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, *J. Geophys. Res.*, **106**, 18317-18330(2001).
35. S. B. Hong, W. Chang, C. H. Kang and J. H. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**(7), 1505-1520(2009).
36. K. H. Kim, G. H. Choi, C. H. Kang, J. H. Lee, J. Y. Kim, Y. H. Youn and S. R. Lee, *Atmos. Environ.*, **37**(6), 753-765(2003).
37. 박민하, 김용표, 강창희, 한국대기환경학회지, **17**(6), 487-492(2001).
38. 김나경, 김용표, 한국대기환경학회지, **22**(6), 821-830(2006).