

碩士學位論文

1996-1999년 한라산 1100 고지  
대기 에어로졸의 풍향별 조성 변화



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

濟州大學校 大學院

化學科

高 恩 玉

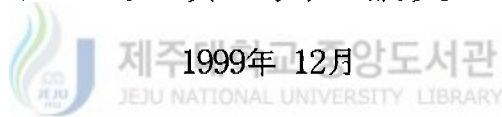
1999年 12月

1996-1999년 한라산 1100 고지  
대기 에어로졸의 풍향별 조성 변화

指導教授 姜 呂 禧

高 恩 玉

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함



高恩玉의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 印

委 員 印

委 員 印

濟州大學校 大學院

1999年 12月

Variation of Atmospheric Aerosol Compositions According to  
Wind Direction at 1100 Site in Mt. Halla during 1996-1999

Eun-Ok Koh

(Supervised by professor Chang-Hee Kang)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE  
REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER OF  
NATURAL SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1999. 12.

# 목 차

ABSTRACT .....	1
List of Tables .....	iii
List of Figures .....	iv
I. 서 론 .....	1
II. 실 험 .....	4
1. 측정소 설비 및 측정기기 .....	4
1) 측정소 설비 .....	4
2) 측정기기 .....	4
2. 에어로졸 시료의 채취 및 분석 .....	6
1) 시료의 채취 .....	6
2) 에어로졸 시료분석 .....	6
III. 결과 및 고찰 .....	10
1. 수용성 양이온 및 음이온 분석 결과 .....	10
2. 분석 신뢰도 조사 .....	13
3. 계절별 농도 변화 .....	17
4. 성분들간의 상관관계 비교 .....	26
5. 해염입자의 영향 .....	29
6. 토양입자의 영향 .....	33
7. 요인 분석 .....	35
8. 풍향별 농도 변화 .....	37
IV. 결 론 .....	42
참 고 문 헌 .....	44

## ABSTRACT

The atmospheric aerosols have been collected with aerosol samplers installed at the 1100 m Site located at the Halla mountain from August, 1996 to May, 1999. The compositions of water-soluble ions have been analyzed in order to investigate the variations of aerosol compositions according to the wind directions and the characteristics of aerosols. The correlation coefficients( $r$ ) for the sum of the cation and anion equivalent concentrations showed above 0.944 for the analytical data, so it has been found that the reliability of the analytical data was in quite good satisfaction. The mean concentrations of water-soluble ions in TSP aerosols have been found in the order of  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ , and the compositions of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  were 60 %, 15 %, 10 %, respectively. For  $\text{PM}_{2.5}$  aerosols, the orders were  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ , and the compositions of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  were 64 %, 15 %, 6 %, respectively. The result of the correlations of all components showed that  $\text{SO}_4^{2-}$  was attributed to  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in aerosols, and  $\text{NO}_3^-$  was mainly  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . From the investigation of the sea-salt enrichment factors, the ions of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{K}^+$  were thought to be introduced into the atmospheric aerosols due to the other factors rather than the sea-salt effect, on the other hand,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Cl}^-$  were introduced due to the sea-salt effect. From the investigation of the soil enrichment factors, the  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{NH}_4^+$  were thought to be introduced into the atmospheric aerosols through the other paths rather than the soil itself, but  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{K}^+$  were found to be mainly from the soil sources. Three sources were identified by the factor analysis using the SPSS program. The explanation abilities of the first, second and third principal components were 40.2%, 26.9%, 17.9% of the total variance for the TSP aerosols. The sources classified by the factor analysis were found to be anthropogenic source, sea salt and soil, respectively. In case of the  $\text{PM}_{2.5}$  aerosols, there were 34.4%, 27.5%, 21.7% of the total variance, and the sources were found to be anthropogenic source, soil, and sea salt, respectively. From the ionic concentration comparisons by the wind directions, most of all the components were increased in the

northwest direction rather than the southeast direction, and especially, the concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NO}_3$  were increased about three times and twice respectively in the northwest wind direction



## List of Tables

Table 1. Mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble ions .....	10
Table 2. Data quality control parameters and % Imbalance . . . . .	16
Table 3. Seasonal comparison of ion concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) for TSP .....	19
Table 4. Seasonal comparison of ion concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) for $\text{PM}_{2.5}$ .....	25
Table 5. Linear correlation coefficients for all TSP components .....	28
Table 6. Linear correlation coefficients for all $\text{PM}_{2.5}$ components .....	28
Table 7. Seawater enrichment factor calculated from TSP analytical data ..	31
Table 8. Seawater enrichment factor calculated from $\text{PM}_{2.5}$ analytical data ..	31
Table 9. Soil enrichment factors calculated from TSP analytical data . . . .	34
Table 10. Soil enrichment factors calculated from $\text{PM}_{2.5}$ analytical data .....	34
Table 11. Results of varimax factor matrix for TSP aerosol .....	36
Table 12. Results of varimax factor matrix for $\text{PM}_{2.5}$ aerosol . . . . .	36
Table 13. Comparison of mean concentration( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of TSP components for six flow wind directions .....	40

# List of Figures

Figure 1. Variation of $\text{NH}_4^+$ and $\text{SO}_4^{2-}$ concentrations .....	11
Figure 2. Variation of $\text{Ca}^{2+}$ and $\text{NO}_3^-$ concentrations .....	11
Figure 3. Variation of $\text{Na}^+$ and $\text{Cl}^-$ concentrations .....	12
Figure 4. Variation of $\text{K}^+$ and $\text{Mg}^{2+}$ concentrations .....	12
Figure 5. Scattergram of $\Sigma[\text{Cat}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{An}]_{\text{eq}}$ for TSP analytical data .....	15
Figure 6. Scattergram of $\Sigma[\text{Cat}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{An}]_{\text{eq}}$ for $\text{PM}_{2.5}$ analytical data .....	15
Figure 7. Monthly ammonium, sodium, potassium and calcium concentration( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) .....	20
Figure 8. Monthly magnesium, sulfate, nitrate and chloride concentration( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) .....	21
Figure 9. Variation of $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{MSA}$ for $\text{PM}_{2.5}$ aerosols .....	32
Figure 10. Variations of cation concentrations for TSP according to wind direction .....	39
Figure 11. Variations of cation concentrations for $\text{PM}_{2.5}$ according to wind direction .....	39
Figure 12. Comparison of mean concentration of TSP components for six flow wind directions .....	41
 Schem 1. Analytical procedure for atmospheric aerosol analysis .....	 8



# I. 서 론

우리 나라, 일본, 중국, 대만 등을 포함하는 동북아시아지역은 전세계 인구의 1/3 이상이 살고 있으며, 급속한 경제성장을 보이고 있다. 이에 따른 주민의 생활수준 향상과 생산활동의 증가에 따라 오염물질의 배출량도 급격한 증가 추세를 보이고 있어, 이 지역 환경에 큰 영향을 미치고 있다. Bhatti 등(1992)에 의하면 1990년에 2,900만톤이던 이 지역에서의 SO<sub>2</sub> 배출량이 2010년에는 유럽(3,900만톤)과 미국(1,600만톤)의 총 예상 배출량보다도 더 많은 7,500만톤 정도가 될 것으로 예측(Carmichael *et al.*, 1997)하고 있다. 특히, 우리 나라와 인접해 있는 중국은 연평균 약 10%의 급속한 경제성장으로 에너지 수요가 급증하고 있다. 그러나 중국의 에너지 사용은 76%를 석탄에 의존하고 있고 중국에서 생산되고 있는 석탄의 황 함량은 평균 1.35%로 한국 0.75%, 북한 0.32%, 일본 0.67%에 비해 훨씬 저질의 석탄을 사용하고 있다 (김신도와, 1997; Richard *et al.*, 1998). 중국의 SO<sub>2</sub> 배출량은 지난 20년간 3배 이상 증가했으며 2020년에는 1990년에 비해 최대 3배 정도 더 증가할 것으로 예측(Arndt *et al.*, 1998; Carmichael *et al.*, 1997)되고 있다.

우리 나라 대기 상층부의 바람분포를 보면 봄, 가을철에는 주로 서풍 계열의 바람이 불고, 겨울철에는 북서풍이 주류를 이루고 있으며, 여름철에는 남풍 내지 남서풍의 바람이 많이 부는 것으로 조사(Carmichael *et al.*, 1997)되고 있다. 이는 중국에서 배출되는 대기오염물질이 주로 봄, 가을 및 겨울에 서풍을 타고 우리 나라로 장거리 이동되어 올 수 있음을 의미한다. 이 경우 우리 나라는 함경북도를 제외한 대부분의 지역이 중국의 오염 영향권 내에 들게 될 것으로 예상된다. 특히 이러한 대기오염물질의 장거리 이동에 의한 국가간 월경 문제는 이미 북서유럽이나 북미 지역에서 국가간 분쟁 거리로 비화된 적이 있고, 단순히 환경적인 측면외에 정치, 경제, 외교적 문제로 발전될 수도 있다. 따라서 이러한 경우에 대비할 수 있는 기초자료로서 대기오염 농도의 장기 측정자료를 축적시킬 필요가 있다.

현재 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하고 대기 에어로졸이 기후변화에 미치는 영향을 집중적으로 조사하기 위한 국제공동연구로 ACE (Aerosol Characterization Experiment) 프로젝트가 WMO 산하 IGAC(International Global Atmospheric Chemistry)의 주관하에 진행되고 있다. ACE 프로젝트에서는 이미 1995년과 1997년에 태평양(타스매니아 근처 남극 해) 지역과 대서양 지역에서 ACE-1과 ACE-2 실험을 수행하여 남반구와 유럽 대륙의

인위적 에어로졸 및 아프리카 사막 먼지의 유출에 대한 조사를 끝낸 상태이다. 그리고 2001년에는 최근에 대기오염이 급진전되고 있는 동아시아와 북서태평양 지역에서 에어로졸의 집중 관측과 연구를 위한 ACE-Asia 프로젝트(Huebert and Bates, 1998)가 계획되고 있다. 이 ACE-Asia의 수행을 위하여 제1차 기획회의가 1997년 11월에 일본의 나고야에서 개최되었으며, 제2차 기획회의가 1998년 11월에 우리나라 제주도에서 개최되었다. 또 1999년 11월에는 중국의 북경에서 제3차 기획회의를 마치고 2001년 초부터 본격적인 측정을 시작할 계획이다. ACE-Asia 프로젝트에서는 동아시아에서 태평양까지의 사막먼지와 인위적인 에어로졸 유출에 초점이 맞춰질 예정이다. 특히 동아시아와 북서 태평양에서의 인위적 대기 에어로졸의 특성과 제어인자를 정의하고 이해하며, 그들의 복사 강제력에 대한 관련성을 추정하는 것이다. 또 동아시아와 북서태평양 지역에서 주요 에어로졸 타입의 물리적, 화학적, 복사적 특성 및 구름 핵 응결 특성을 결정하고 이들 특성간의 관련성을 연구한다. 이를 목적으로 비행기, 선박을 이용한 항공 및 해상 측정이 이루어지고, 동시에 지상에 측정소를 설치하여 각종 대기오염물질의 농도를 측정하기 위한 집중적인 연구가 이루어 질 계획이다.

현재 이를 위한 국내의 지상 측정소로는 자체 오염원의 영향을 최소화시킬 수 있는 제주도가 가장 적합한 측정 위치로 평가되고 있고, 이미 제3차 기획회의에서 이를 결정한 상태이다. 따라서 제주 지역에서의 대기 에어로졸에 대한 연구 결과는 이러한 ACE-Asia 프로젝트와 관련지어 아주 유용하게 활용될 수 있다.

대기중에 부유되어 있는 에어로졸 입자들은 직접적으로는 빛의 산란, 흡수 등에 의해 지구의 복사평형에 영향을 미치며, 간접적으로는 구름의 응결핵으로 작용하여 알베도와 구름의 수명에 영향을 주어 결과적으로 기후 변화에 매우 큰 영향을 미치게 된다. 또 에어로졸은 성분, 조성이나 입자 크기에 따라 인간의 건강이나 식물의 생육에도 크게 영향을 미치고, 다양한 종류의 대기오염물질을 흡착한 상태로 부유되기 때문에 더욱 중요한 대기오염 물질 중의 하나로 분류되고 있다. 에어로졸은 발생기원에 따라 입자의 크기, 밀도, 흡습성 등이 물리적 특성이 다르고, 중금속, 수용성 성분의 함량 등 화학적 조성이 다른 특성을 보인다. 최근 이러한 에어로졸의 물리적, 화학적 특성을 규명하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다(Huebert *et al.*, 1998). 에어로졸은 기체상 오염물질과 함께 오염 정도를 확인하는데 아주 중요한 요소이며 에어로졸은 대기 중에서 기류를 타고 이동할 수 있기 때문에 오염농도 변화는 지역적인 영향을 많이 받는 대도시보다는 오염원으로부터 격리된 청정지역에서의 측정이 필요하다(Aimoto and Narita, 1994). 제주도는 산업시설이 거의 없고 인구밀도가 낮을

뿐만 아니라 이동오염원도 상대적으로 낮아 국내에서 자체오염원이 거의 없는 가장 청정지역이다 또한 지리적으로도 인접한 일본과 중국의 중앙에 위치하여 이들 인접국들로부터 장거리 이동에 의해 유입되는 오염물질의 영향을 평가하는데 입지적으로 아주 주요한 지역 (Carmichel *et al.*, 1997; 홍민선등, 1992, 박경윤등, 1994; 이호근등, 1995; 서명석등, 1995; 장광미등, 1996, 김기현등, 1997, Aimoto *et al.*,1996)이다. 따라서 제주도의 대기오염성분 분석 자료들은 제주 지역의 자체 오염도 측정은 물론 대기환경의 장기적 변화에 대한 연구나 인접 국가들의 영향을 평가하기 위하여 중요한 기초자료로 활용될 수 있다.

본 연구는 청정지역인 한라산 1100고지에 high volume air sampler와 PM<sub>2.5</sub> air sampler를 설치하여 에어로졸을 지속적으로 채취하고, 수용성 성분을 분석하여 에어로졸의 품향별 조성변화 및 특성을 조사한 결과이다. 이러한 연구는 고지대의 청정지역에서 시료를 채취하였기 때문에 인위적인 오염원의 영향을 최소화시킬 수 있고 청정지역의 배경농도를 측정할 수 있다. 또 장거리 이동에 의해 주변국가로부터 유입된 오염물질의 영향을 효과적으로 평가할 수 있음은 물론 한반도에 영향을 미칠 수 있는 대기오염원과 그 이동경로를 규명하는데 중요한 기초 자료로 활용 될 수 있을 것으로 보인다.



## II. 실험

### 1. 측정소 설비 및 측정 기기

#### 1) 측정소 설비

1100 고지 측정소는 인가와 멀리 떨어진 한라산 중턱의 해발고도 1100 m 지점(33° 21' 23" N, 126° 27' 46" E)에 위치해 있으며 제2횡단도로에서 서쪽으로 약 500m 떨어져 있다. 측정소 주변에는 한국통신망운영국과 군 파견대가 있으나 이 곳의 상주 인원이 소수이고, 이동오염원, 점오염원, 면오염원에 의한 영향을 비교적 적게 받고 있는 제주도에서도 가장 청정한 지역에 속하는 곳이다.

측정소에는 측정기기를 탑재하고 작동에 적합한 온도, 습도 등을 유지시키면서 장기간 동안 측정기기를 원활히 가동시키기 위해 실내 면적이 3평 정도인 소형 컨테이너와 5kw의 전원 설비를 갖추고 있다. 시료 채취를 위한 high volume air sampler와 PM<sub>2.5</sub> air sampler는 각각 컨테이너 내부와 컨테이너 옥상에 설치하였다. 또 컨테이너 내부는 측정 장비의 습기, 온도에 의한 기기고장 및 기기 오작동을 방지하기 위하여 에어컨 및 제습기를 사용하여 항온, 항습 조건을 유지하였으며, AVR을 사용하여 안정한 전원을 공급하였다.

#### 2) 측정 기기

##### (1) High Volume Air Sampler

대기 중의 에어로졸은 일본 KIMOTO ELECTRIC사에서 제작한 high volume air sampler (Model 195A)를 사용하여 채취하였다. 이 sampler는 roll type의 테프론 필터(PTFE)를 사용하여 연속적으로 시료를 채취할 수 있는 자동시스템이며, 시료의 채취시간을 임의로 조절할 수 있다. High volume air sampler는 측정소의 컨테이너 내부에 탑재하여 흡입관 (길이 6m, 내경 38mm인 flexible hose)은 컨테이너의 천정 측면을 관통시켜 지상 약 5m 높이의 에어로졸이 포집될 수 있도록 고정시켰다

## (2) PM<sub>2.5</sub> Air Sampler

대기 부유분진 중 2.5  $\mu\text{m}$  이하의 미세입자를 채취하기 위한 PM<sub>2.5</sub> air sampler는 컨테이너 옥상에 설치하였다. Cyclone은 미국 URG 사의 model URG-2000-30EH를 사용하였으며, filter pack은 테프론 3단형(Savillex Co, 47 mm)을 사용하였다. 공기의 유속은 초기유속이 16.7 Lpm이 되도록 조절하였으며, 유량은 임계 오리피스(critical orifice, BGI, DO-10)를 사용하여 조절하였고, 공기흡입은 3/4마력 진공펌프(MEDO, VP0625, 40 Lpm)를 사용하였다.

## (3) Atomic Absorption Spectrophotometer

에어로졸의 수용성 양이온 성분 분석에는 GBC사의 Model Avanta-P를 사용하였고, atomizer는 10 cm와 5 cm slot length의 burner head를 사용하였으며, Na, K, Ca, Mg 용 single hollow cathode lamp를 사용하였다.

## (4) Ion Chromatograph

에어로졸의 주요 수용성 음이온 성분 및 MSA(methane sulfonate)는 미국, DIONEX 사의 Model DX-500 Ion Chromatograph를 사용하여 분석하였다. 이 때 음이온 분석에는 IonPac AG4A-SC / IonPac AS4A-SC 분리관, MSA 분석에는 AG11 / IonPac AS11 분리관을 사용하였고, 검출기는 conductivity detector를 사용하였다.

## (5) UV-Visible Spectrophotometer

$\text{NH}_4^+$  이온은 indophenol 법에 의해 비색법으로 분석하였고, 이 때 사용한 분광광도계는 스위스 KONTRON사의 Model UVIKON860 UV - Visible Spectrophotometer이다.

## 2. 에어로졸 시료의 채취 및 분석

### 1) 시료의 채취

#### (1) TSP 시료 채취

총부유분진(TSP, total suspended particulate) 시료는 high volume air sampler 와 PTFE (polytetrafluoroethylene) 필터를 사용하여 1996년 8월부터 1999년 5월까지 1100 고지에서 총 454개를 채취하였다. 채취 방법은 매회 24시간 단위로 3일 간격으로 채취하였고, 1997년과 1998년 봄철(3~5월)에는 황사의 영향을 조사하기 위하여 매일 채취하였다. PTFE 필터는 100 mm × 10 m 크기의 롤테이프형으로 한 개의 롤테이프가 완전히 감길 때마다 sampler 로부터 필터를 분리하여 수용성 성분을 분석하였다. 또한 시료 채취시 공기의 유속은 대략 160 L/min이 되도록 조절하였으며, 총 공기의 유량은 기록계의 기록지에 표시된 유속 및 시간을 대조하여 계산하였다.

#### (2) PM<sub>2.5</sub> 시료 채취

PM<sub>2.5</sub> 시료는 PM<sub>2.5</sub> air sampler와 47 mm 직경의 테프론 필터, 나일론 필터, 석영섬유 필터 3 종류를 동시에 사용하여 1997년 9월부터 1999년 5월까지 매회 24시간 단위, 3일 간격으로 총 134개를 채취하였다. 테프론 필터는 실리카겔 데시케이터에서 항량이 되도록 24시간 이상 건조한 후 시료채취 전후의 무게를 측정하여 분진양을 측정한 후 수용성 이온을 분석하였다. 나일론 필터는 IC 용액 또는 3차 증류수에 30분 침적시킨 후 초순수로 잘 씻은 다음 메탄올에 적셔 40 °C 이하의 오븐 또는 데시케이터에서 건조시킨 후 기체상 HCl과 HNO<sub>3</sub>를 채취하는데 사용하였다. 또한 석영섬유 필터는 나일론과 같은 방법으로 세척하고 약 110 °C에서 건조한 뒤 함침 용액에 담근 후 질소가스 또는 진공데시케이터를 이용하여 건조시키고 기체상 NH<sub>3</sub>를 채취하는데 사용하였다. 이때 함침 용액은 citric acid monohydrate 1 g과 glycerine 25 g을 메탄올에 녹이고 전량을 100 mL로 묽힌 용액을 사용하였다. 전처리가 끝난 모든 필터는 간지를 간 깨끗한 패트리디쉬에 넣어 테플론 테이프로 밀봉한 뒤 사용 전까지 데시케이터에 보관하였다.

### 2) 에어로졸 시료 분석

### (1) 시료의 전처리

TSP 분석용 PTFE 필터는 에어로졸이 채취된 부분을 원형으로 잘라낸 뒤 수용성 이온 분석에 사용하였다. 그러나 일부 봄철에 채취한 시료는 필터들은 2등분하여 이 중 한 개는 수용성 성분, 나머지 한 개는 증금속 분석에 이용하였다. 수용성 이온 분석용 필터는 에탄올 0.5 mL로 침적시킨 후 초순수 50 mL를 가하여 초음파세척기에서 30분간 수용성 성분을 용출시키고 재차 진탕기(shaker)에서 1시간 동안 수용성 성분들을 용출시켰다. 이 때 용기는 125 mL 용량의 PE 또는 PP병을 사용하였다. 용출액은 0.45  $\mu\text{m}$  필터로 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 및 음이온 분석용 시료로 이용하였다.

또한 PM<sub>2.5</sub>용 테프론 필터는 에탄올 0.3 mL로 침적시킨 후 초순수 30 mL를 가하여 초음파세척기 및 진탕기를 이용하여 TSP 시료와 동일한 방법으로 수용성 성분을 용출시키고, 0.45  $\mu\text{m}$  필터로 거른 후 여액을 이온 성분 및 MSA 분석용 시료로 이용하였다.

### (2) 양이온 분석

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 등의 수용성 양이온 분석에는 앞에서 전처리를 거친 시료용액을 4 °C 냉장실에 보관한 상태로 사용하였다. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 양이온은 원자흡광광도법으로 분석하였다. 이 중 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 성분은 아세틸렌과 공기의 혼합 불꽃(10 cm slot length) 상에서 각각 589.0 nm, 766.5 nm, 585.2 nm 파장의 광원으로, 또 Ca<sup>2+</sup>은 아세틸렌과 N<sub>2</sub>O의 혼합 불꽃(5 cm slot length) 상에서 422.7 nm 파장의 광원을 이용하여 분석하였다. 이 때 검량선 작성용 표준용액은 MERCK 사의 1000 ppm 표준용액을 초순수로 불희 필요한 농도로 조제하였다.

또한 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 indophenol 법으로 분석하였다. 시료용액 5 mL를 정확히 취하고 여기에 phenol nitroprusside 용액 2.5 mL, sodium hypochloride 용액 2.5 mL를 가하여 발색시킨 후 자외-가시선분광광도계를 사용하여 640 nm 파장에서 흡광도를 측정하여 정량분석하였다. 이 때 검량선 작성시 사용한 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준급 시약 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>과 초순수를 사용하여 조제하였다.

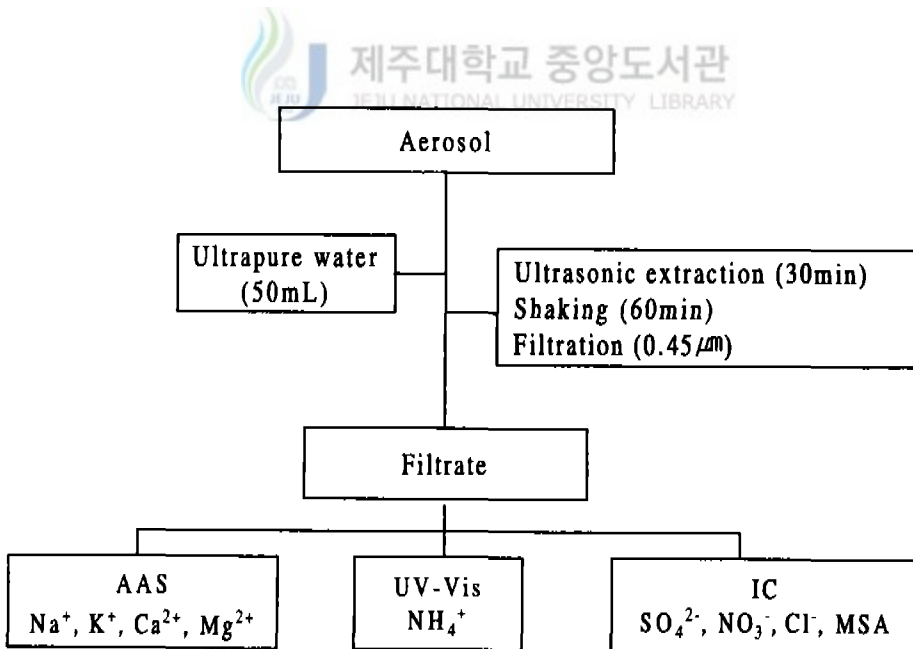
### (3) 음이온 분석

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> 음이온은 앞의 방법으로 전처리를 거친 시료용액을 4 °C 냉장실에 보관한 상태에서 소량 분취하여 Ion Chromatography 법으로 동상에 분석하였다. Ion Chromatograph에 의한 이들 음이온의 분석 조건은 IonPac AG4A-SC / IonPac AS4A-SC

분리관, 2.4 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /2.25 mM  $\text{NaHCO}_3$  용리액, 25  $\mu\text{L}$  시료 주입량 등이며, ASRS Suppressor와 Conductivity Detector를 이용하여 검출하였다. 이 때 검량선 작성시 사용한 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준급시약  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ 과 초순수를 사용하여 실험실에서 조제하였다

(4) MSA 분석

MSA(methane sulfonate,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ )는 앞에서 전처리를 거친 시료용액을 소량 분취하여 Ion Chromatography 법으로 분석하였다. 분석조건은 IonPac AG11 / IonPac AS11 분리관, 0.25 mM  $\text{NaOH}$ /5 mM  $\text{NaOH}$  용리액, 25 mL/min 유속, 25  $\mu\text{L}$  시료주입량 등이며, ASRS Suppressor(SRS 100mA)와 Conductivity Detector(range = 1  $\mu\text{S}$ )를 사용하여 검출하였다. 이 때 기울기용리법을 이용했으며 처음 5분간 0.25 mM  $\text{NaOH}$ , 이어 4분간 5 mM  $\text{NaOH}$ , 나머지 7분 이상 0.25 mM  $\text{NaOH}$ 의 용리액(Andreae *et al.*, 1987 ; Hofmann *et al.*, 1997 ; Jaffrezo *et al.*, 1998)을 흘려주었다. 그리고 검량선 작성시 사용한 표준용액은 Aldrich 사의 98 %  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  시약을 사용하여 실험실에서 조제하였다.



Scheme 1. Analytical procedure for atmospheric aerosol analysis



### III. 결과 및 고찰

#### 1. 수용성 양이온 및 음이온 분석 결과

1996년 8월부터 1999년 5월까지 계절별로 채취한 총 454개의 TSP 시료와 1997년 9월부터 1999년 5월까지 채취한 총 133개의 PM<sub>25</sub> 시료들에 대해 주요 수용성 성분을 분석하였다 그리고 그 결과를 제주도 고산지역, 우리나라와 일본의 청정지역, 중국의 대도시 지역에서 측정된 테이타와 비교하여 Table 1에 수록하였다. 또 TSP 에어로졸의 수용성 양이온과 음이온의 농도 변화를 Figure 1 ~ Figure 4에 도시하였다.

분석결과를 살펴보면 TSP의 에어로졸의 양이온 농도는  $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순을 보였고, 음이온 농도는  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 순이었으며, 전체적으로는  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+}$  순의 농도를 나타내었다. 이 중  $\text{NH}_4^+$ 의 농도는  $1.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 전체 양이온 성분의 51%를 차지하였고,  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도는  $4.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 전체 음이온 성분의 83%를 차지하여 수용성 양이온과 음이온 중에서 가장 높은 농도를 보였다. 또 에어로졸의 주요 성분인  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 함량이 각각 60%, 15%, 10%로 전체 성분의 85%를 차지했다. PM<sub>25</sub> 에어로졸은 양이온과 음이온 함량이 각각  $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 순으로 나타났다. 전체적으로는 함량이  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+}$  순서로 나타났다. PM<sub>25</sub> 에어로졸의 주요 구성 성분 역시  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 함량이 각각 64%, 15%, 6%로 전체 성분의 85%를 차지해 TSP 에어로졸과 거의 유사하나  $\text{SO}_4^{2-}$  함량이 좀 더 높은 경향을 보였다. 또 이러한 결과를 제주도 서쪽 끝 지점인 고산 지역의 에어로졸과 비교해 본 결과 모든 성분들이 고산 지역에 비해 대략 1.7배 정도 낮은 농도를 보이고 있는 것으로 조사되었다. 특히 해염 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 1100 고지에 비해 고산 지역에서 2.4 ~ 8.6배 정도 높게 나타나 1100 고지의 대기 에어로졸은 해염 영향을 훨씬 적게 받는 것으로 조사되었다. 또 국내에서 비교적 청정지역으로 꼽히고 있는 강화도 지역과 일본의 청정지역인 가고시마(Kagoshima), 쓰시마(Tsushima) 지역에 비해서도 훨씬 낮은 농도를 보였다. 특히 중국의 산업도시인 Nanjing에 비하면 nss- $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 농도가 각각 4.5, 33.6배가 더 낮은 것으로 확인되었다.

**Table 1.** Mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble ions

Site	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	nss- $\text{SO}_4^{2-}$
1100 (TSP)	1.12	0.31	0.25	0.39	0.10	4.56	0.74	0.17	4.50
1100 ( $\text{PM}_{2.5}$ )	0.61	0.13	0.20	0.15	0.03	2.57	0.24	0.08	2.54
Kosan <sup>1)</sup>	1.22	1.50	0.50	0.57	0.24	7.01	1.67	1.46	6.64
Kangwha <sup>2)</sup>	2.03	1.40	1.50	1.08	0.34	6.86	3.99	2.04	6.51
Kogoshima <sup>2)</sup>	2.28	1.99	0.36	0.87	0.41	9.48	1.65	2.19	8.98
Tsushima <sup>2)</sup>	1.73	2.18	0.35	0.60	0.27	7.46	1.98	2.14	6.91
Jinan <sup>2)</sup>	2.53	0.94	2.08	5.71	0.35	12.90	10.83	1.22	12.66
Nanjing <sup>2)</sup>	3.13	1.60	4.15	10.33	0.81	20.97	24.85	3.23	20.57

1) 한지숙(1998), 제주지역 대기 에어로졸의 분석에 관한 연구, 제주대학교대학원 석사학위논문

2) Carmichael *et al.*(1997), Aerosol composition at Cheju island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), p6057

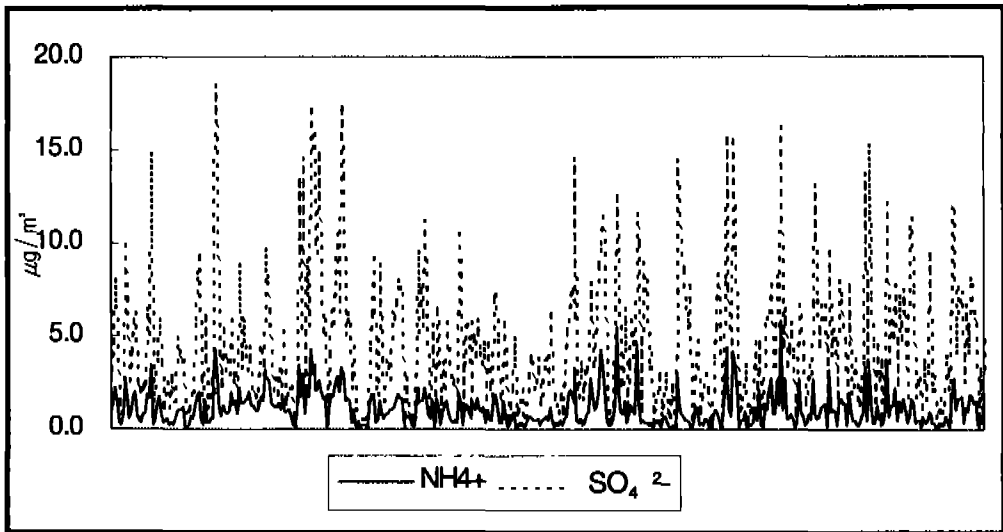


Figure 1. Variation of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations

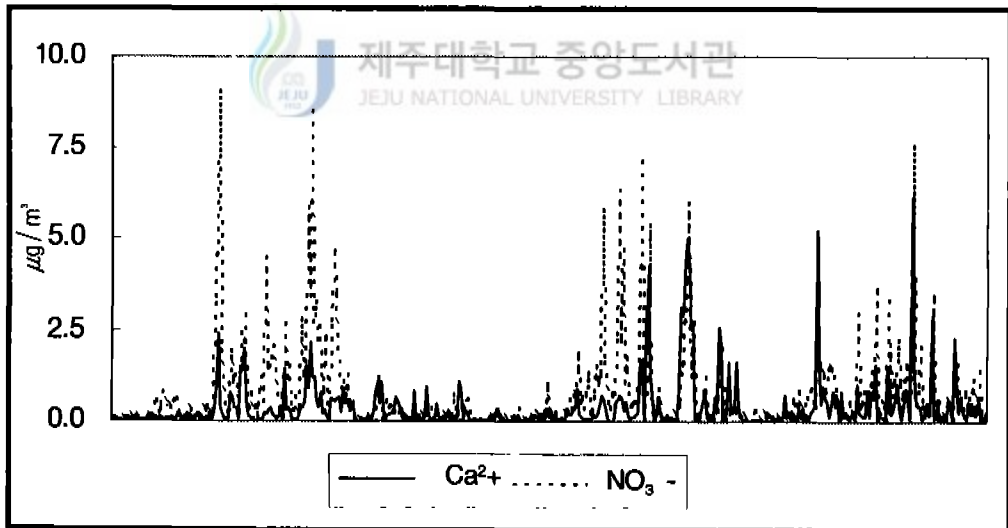


Figure 2. Variation of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NO}_3^-$  concentrations

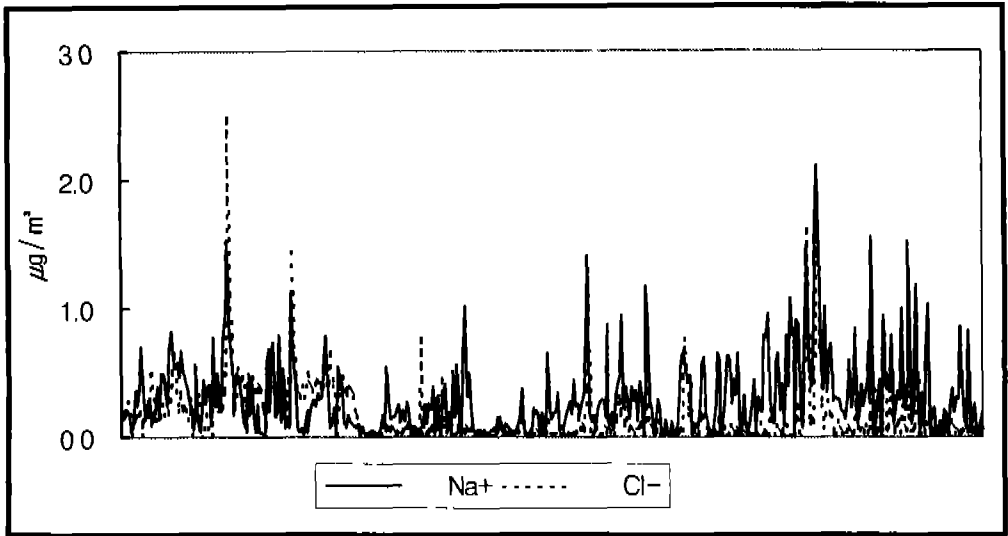


Figure 3. Variation of Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> concentrations

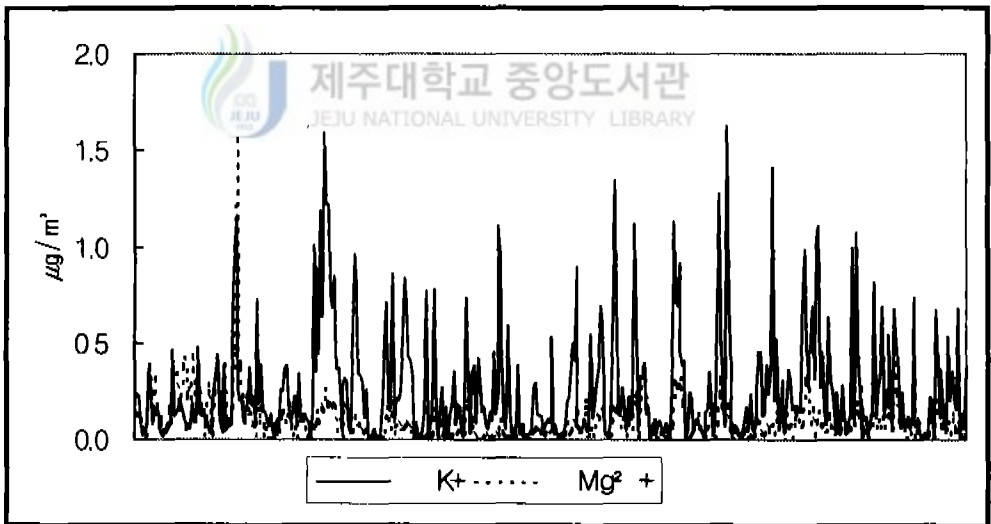
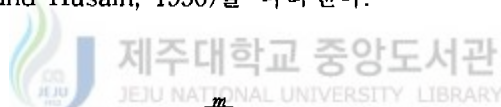


Figure 4. Variation of K<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup> concentrations

## 2. 분석 신뢰도 조사

일반적으로 에어로졸의 수용성 성분 분석 데이터는 이온수지(ion balance)를 비교하여 그 신뢰도를 평가한다 즉, 에어로졸의 모든 수용성 성분을 분석하고, 그 결과로부터 수용성 음이온의 당량농도 합( $T_{Anion}$ )과 양이온의 당량농도 합( $T_{Cation}$ ) 간의 상관계수를 구했을 때 그 값이 1에 가까울수록 분석 신뢰도가 높다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 에어로졸의 주요 수용성 성분만을 분석하였고 일부 미량 성분들이 분석에서 제외되었기 때문에  $T_{Anion}$ 과  $T_{Cation}$ 이 정확히 일치하지 않을 수도 있다. 그러나 시료들의 매트릭스(matrix)가 서로 비슷하고 주요 구성 성분들이 유사할 경우에는 모든 성분을 전부 분석하지 않더라도 일반적으로  $T_{Anion}$ 과  $T_{Cation}$ 간의 상관성이 큰 경향을 보인다. 본 연구의 시료들은 동일 지역에서 채취했기 때문에 대체적으로 매트릭스가 비슷하고, 또 주요 수용성 성분들은 대부분 분석을 했기 때문에 이러한 이온수지 비교법으로 분석 신뢰도를 평가할 수 있을 것으로 보인다.  $T_{Anion}$ 과  $T_{Cation}$ 은 다음의 식에 의해 구할 수 있고, 식에서  $C_i$ 는 이온  $i$ 의 농도( $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ ),  $Z_i$ 는 이온  $i$ 의 당량수,  $W_i$ 는 이온  $i$ 의 질량을 나타내며,  $m$ 은 음이온의 수,  $n$ 은 음이온과 양이온의 수(심상규외, 1994, Khwaja and Husain, 1990)를 나타낸다.



$$T_{Anion} = \sum_{i=1}^m C_i Z_i / W_i$$

$$T_{Cation} = \sum_{i=m+1}^n C_i Z_i / W_i$$

본 연구에서 수행한 TSP와 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 분석 결과들에 대해 이와 같은 방법으로 두 양간의 상관계수를 조사하여 그 결과를 Figure 5과 Figure 6에 도시하였다. 또 상관계수와 % imbalance를 구하여 Table 2에 수록하였다. TSP 에어로졸의 경우 상관계수( $r$ )는 0.954로 비교적 높은 상관관계를 보였다. 또 1996년부터 1999년까지 전체 분석 데이터를 계절별로 나누어  $T_{Anion}$ 과  $T_{Cation}$ 간의 상관계수를 구해 본 결과 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 0.950, 0.937, 0.948, 0.984로 분석 결과가 비교적 높은 신뢰도를 나타내고 있음을 확인 할 수 있었다. 또 모든 시료의 분석 결과들에 대해 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합간의 불균형(imbalance) 정도(Ayers and Manton, 1991)를 조사해 본 결과 전체 454개의 시료 중에 약 96%의 데이터가 50% imbalance 이하의 값을 보였으며 나머지 4%가 50% imbalance

이상의 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다

TSP에서와 마찬가지로  $PM_{2.5}$  에어로졸의 분석 결과에 대해서 양이온과 음이온 당량농도의 합간의 상관계수를 조사한 결과 상관계수( $r$ )는 0.944로 양호한 상관성을 보였다. 또 1997년 여름부터 1999년 봄까지 계절별 분석 데이터들에 대해 상관계수를 구해 본 결과도 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 0.968, 0.954, 0.908, 0.956으로 역시 높은 상관성을 보였다. 또한  $PM_{2.5}$  에어로졸 분석데이터의 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합간의 불균형(imbalance) 정도는 전체 133개의 시료중에 85 %의 데이터가 50 % imbalance이하의 값을 보이고 나머지 15 %는 50 % imbalance이상의 값을 보였다.



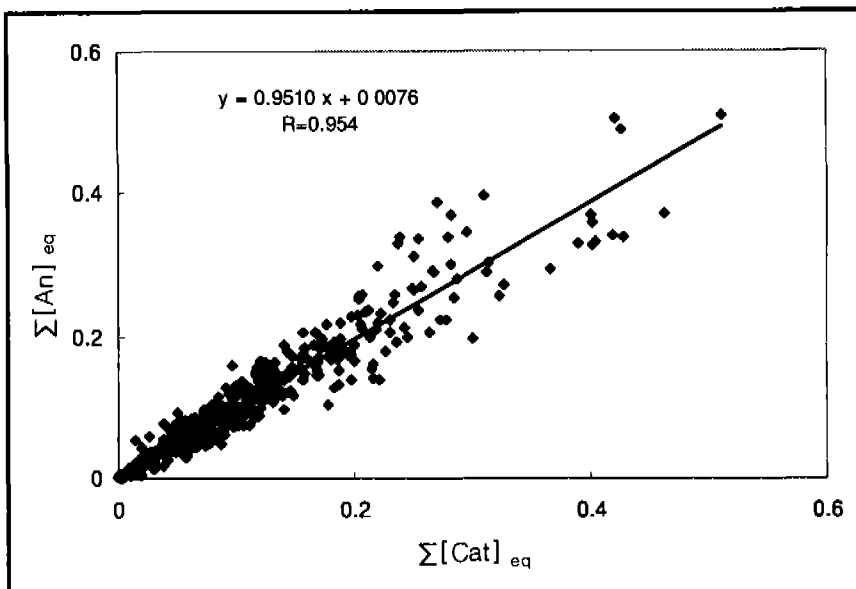


Figure 5. Scattergram of  $\Sigma[\text{Cat}]_{\text{eq}}$  versus  $\Sigma[\text{An}]_{\text{eq}}$  for TSP analytical data

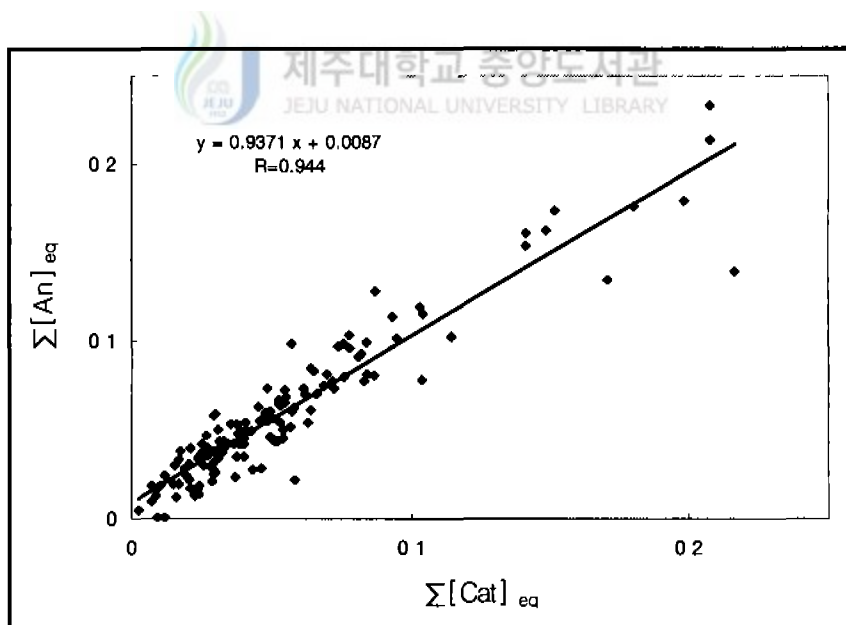


Figure 6. Scattergram of  $\Sigma[\text{Cat}]_{\text{eq}}$  versus  $\Sigma[\text{An}]_{\text{eq}}$  for  $\text{PM}_{2.5}$  analytical data

**Table 2.** Data quality control parameters and % Imbalance

Regression results	TSP	PM <sub>2.5</sub>
Number of point	454	133
Slope	0.9510	0.9371
Intercept	0.0076	0.0087
Correlation coefficient(r)	0.954	0.944
% Imbalance*		
<10% Imbalance	146	26
10~20% Imbalance	127	39
20~50% Imbalance	162	48
>50% Imbalance	19	20

$$* \% \text{ Imbalance} = (T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) \times 100 / 0.5 \times (T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}})$$



### 3. 계절별 농도 변화

#### 1) TSP 에어로졸의 계절별 농도 비교

1996년 8월부터 1999년 5월까지 계절별로 채취한 454개의 TSP 에어로졸 시료들에 대해 수용성 양이온과 음이온을 분석하여 각 계절별 평균농도를 Table 3에 수록하였다. 또 이들의 월별 농도 변화를 Figure 7과 Figure 8에 도시하였다. 수용성 양이온의 조성을 계절별로 비교해 본 결과 대체적으로 양이온 함량은  $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 의 순으로  $\text{NH}_4^+$ 이 가장 높은 농도를 보였다. 그러나 봄철의 에어로졸 조성은  $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순으로 토양기원의  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  성분이 크게 증가하는 경향을 보였다. 특히 1998년 가을에는 다른 시기와 달리 가을철인데도 그 함량이  $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$  순으로  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농도가 크게 증가하는 결과를 나타내었다. 이러한 원인을 기상청에서 촬영한 위성사진을 통해 확인해 본 결과 1998년 11월 3일에는 가을철인데도 심한 황사현상이 나타났음을 확인할 수 있었다. 특히 1998년 11월 3일에 채취한 에어로졸의  $\text{Ca}^{2+}$  농도는  $5.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 연구기간의 전체 평균농도  $0.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 약 13.8배 정도 더 높은 농도를 보였다. 이러한 결과로 1998년 가을에  $\text{Ca}^{2+}$  농도가 크게 증가하는 요인이 되었으며, 이외의 나머지 기간에는 예년과 비슷한 농도를 나타내었다. 또한 Figure 7과 Figure 8의 월별 농도 변화를 보면  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 서로 비슷한 농도 변화를 나타내고 있고, 해염성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 가 아주 유사한 월별 농도 변화 경향을 보이고 있다. 또  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{NO}_3^-$ 가 봄철과 겨울철에 높은 농도를 보이면서 아주 유사한 변화 경향을 보였고, 특히 이러한 경향은 봄철에 아주 높은 농도를 유지하면서 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있었다.

대체적으로 양이온 중에는  $\text{NH}_4^+$ 이 가장 높은 농도를 나타내었다.  $\text{NH}_4^+$  이온의 농도는 연구기간 동안 계절별 평균이  $0.89 \sim 1.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 다른 양이온들에 비해 훨씬 높은 값을 보였다. 그러나 다른 성분들에 비해 비교적 계절별로 큰 차이를 보이지는 않았다. 계절별 평균 농도를 보면 봄과 여름철에 각각  $1.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 서로 비슷한 농도를 보였고, 가을과 겨울철에는  $1.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 약간 낮은 값을 나타내었다. 일반적으로  $\text{NH}_4^+$  성분은 동물의 배설물, 비료, 식물의 부식 등에 의해 주로 배출되며 이중 약 80%정도가 동물의 배설물에 의해 발생하는 것(Howells, 1995)으로 알려져 있다. 또  $\text{NH}_3$ 의 발생량을 결정하는 가장 중요한 인자는 생물학적 활성과 온도(Pio, *et al.*, 1996)이다. 봄철에는 비료의 사용량 증가로  $\text{NH}_3$ 의 농도가 상승(Carmichael *et al.*, 1996)하고 여름에는 동물의 배설물이나

식물의 부패가 높은 기온의 영향으로 활발히 이루어지면서 NH<sub>3</sub>의 발생량이 증가한다. 본 연구 결과에서도 1996년 겨울과 1998년 가을을 제외하면 대체적으로 이러한 경향을 보였다. 그러나 더 중요한 요인으로 빗물의 세정효과를 들 수 있으며 이러한 모든 원인을 종합적으로 고려하면 1996년 겨울과 1998년 가을의 예외적인 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도 상승 원인도 규명이 가능할 것으로 판단된다.

Ca<sup>2+</sup>의 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 0.61 μg/m<sup>3</sup>, 0.12 μg/m<sup>3</sup>, 0.25 μg/m<sup>3</sup>, 0.29 μg/m<sup>3</sup>로 봄에 그 농도가 크게 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 황사의 영향으로 토양 미립자가 제주지역 대기중으로 다량 유입되고 있음을 나타낸다. 황사 현상은 봄철에 중국의 타클라마칸사막, 고비사막과 황하강 유역의 황토고원 등에서 발생한 직경 0.002~0.05 mm의 작은 모래먼지가 강한 바람에 실려 100~200만톤씩 고공으로 올라갔다가 편서풍을 타고 이동하여 우리 나라에 떨어지는 현상이다. 발생원인은 이들 지역에 저기압 발생시 한랭전선의 영향으로 차가운 공기가 지표의 복사열로 따뜻해진 공기를 상승시키기 때문이다. 이 때 지표층 내에 기온역전층을 형성시켜 급속한 대기의 기류이동으로 지상의 흩먼지를 3~4 km까지 상승시켜 토양이 비산되며, 이들이 편서풍 영향으로 한국, 일본을 거쳐 멀리는 하와이까지 장거리 이동되고 있다. 이처럼 황사시기인 봄철에 Ca<sup>2+</sup> 농도가 크게 증가하는 것은 제주지역의 대기질이 중국의 영향(Kotamarthi and Carmichel, 1993; Iwasaka *et al.*, 1998; Okada *et al.*, 1987, Okada *et al.*, 1990)을 많이 받고 있고, 서풍 계열의 바람이 불 때는 다른 여러 가지 대기오염물질들도 다량으로 장거리 이동될 수 있음을 의미한다.

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>의 수용성 음이온 분석 결과 농도는 대체로 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>의 순으로 나타났다. 이 중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 4.16~4.88 μg/m<sup>3</sup>로 다른 성분들에 비해 가장 높은 농도를 보였으며 봄과 겨울철에 가장 높고 여름철에 상대적으로 낮은 경향을 보였다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도 범위는 0.11~1.07 μg/m<sup>3</sup>이었고 특히 봄과 겨울철에 각각 1.13 μg/m<sup>3</sup>, 0.80 μg/m<sup>3</sup>로 여름과 가을의 0.12 μg/m<sup>3</sup>, 0.38 μg/m<sup>3</sup>에 비해 크게 증가함을 알 수 있다. 이 역시 Ca<sup>2+</sup>와 마찬가지로 북서 계열의 풍향이 우세한 봄과 겨울에 농도가 크게 증가되는 것으로 보아 중국의 영향에 의한 것으로 판단된다. Cl<sup>-</sup>은 0.14~0.26 μg/m<sup>3</sup>로 사계절 모두 비슷한 농도 분포를 보였고 전체적으로 아주 낮은 농도를 보였다. 또 Cl<sup>-</sup> 뿐만 아니라 해염입자의 주요 성분인 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 역시 도내 다른 지역의 에어로졸에 비해 대체적으로 낮게 나타났다. 이는 제주도 고산 지역의 에어로졸 조성과는 많이 상이한 결과로 해발 1100 m의 고지대에서는 해염입자의 양이 많이 감소하고 있음을 알 수 있다.

**Table 3.** Seasonal comparison of ion concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) for TSP aerosols

	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
1996, Summer	1.16	0.23	0.13	0.05	0.13	4.07	0.07	0.21
Fall	0.84	0.39	0.13	0.08	0.22	3.24	0.32	0.24
Winter	1.32	0.53	0.32	0.30	0.36	5.86	1.37	0.45
1997, Spring	1.47	0.23	0.32	0.41	0.09	5.17	1.21	0.30
Summer	1.14	0.17	0.22	0.19	0.04	4.41	0.16	0.09
Fall	0.88	0.15	0.25	0.13	0.04	3.74	0.16	0.05
Winter	0.79	0.22	0.16	0.15	0.05	3.55	0.39	0.08
1998, Spring	1.06	0.30	0.30	0.86	0.11	5.03	1.22	0.10
Summer	1.19	0.30	0.19	0.07	0.04	4.02	0.10	0.04
Fall	1.32	0.62	0.38	0.49	0.10	5.56	0.62	0.25
Winter	1.09	0.42	0.26	0.44	0.09	4.79	0.98	0.13
1999, Spring	0.86	0.31	0.22	0.57	0.09	4.48	0.80	0.09
Spring	1.21	0.28	0.29	0.61	0.09	4.95	1.13	0.19
Summer	1.13	0.23	0.19	0.12	0.06	4.09	0.12	0.10
Fall	1.03	0.39	0.27	0.25	0.11	4.28	0.38	0.17
Winter	1.02	0.36	0.23	0.29	0.13	4.42	0.80	0.17



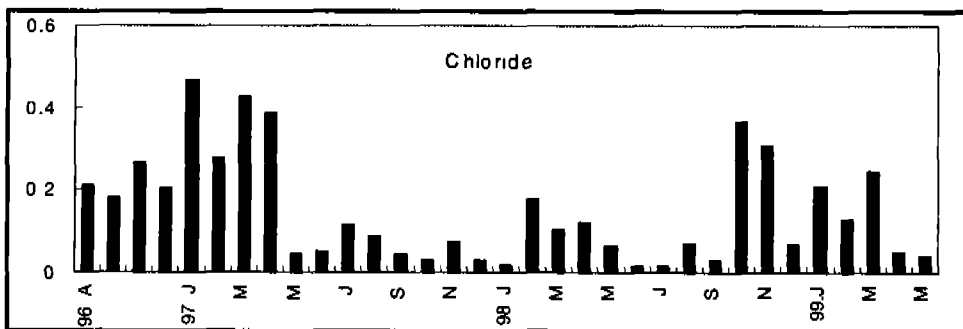
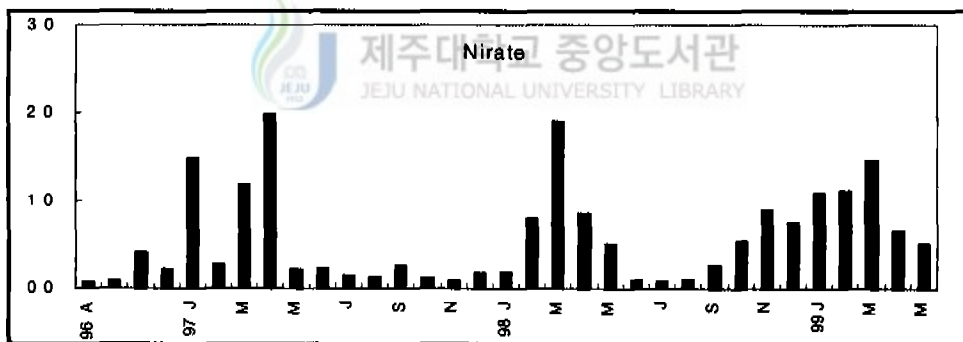
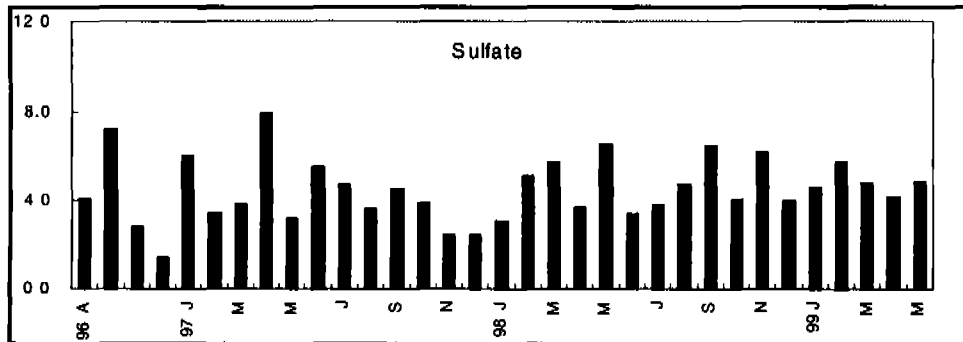
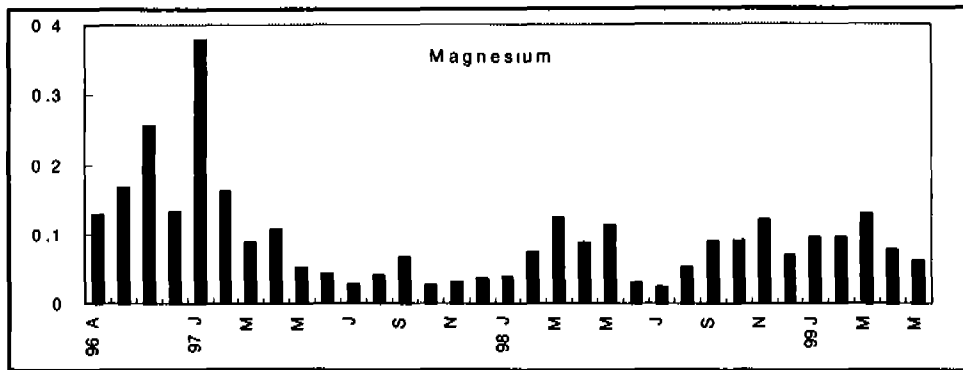


Figure 8. Monthly magnesium, sulfate, nitrate and chloride concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

## 2) PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 계절별 농도 비교

대기 에어로졸을 구성하는 주요 성분들은 비산재, 검댕, 미스트, 해염입자, 토양입자 등이며, 에어로졸은 중금속, 각종 이온성 물질, 다환방향족탄화수소를 비롯한 발암성 물질 등 여러 가지 위해성 오염물질들을 흡착 또는 내포(Querol *et al.*, 1998)한 상태로 존재한다. 일반적으로 5 $\mu\text{m}$  이상의 직경을 갖는 분진 입자들은 코, 인두 등과 같은 상부 기관에서 걸러지지만 5 $\mu\text{m}$  이하의 입자들은 폐까지 침투된다. 이들 중 특히 PM<sub>2.5</sub>는 호흡시 상부기관에서 걸러지지 않고 폐 깊숙이 침투(Berico *et al.*, 1997)되기 때문에 규폐증, 진폐증, 탄폐증, 폐종양 등의 폐질환, 기관지염, 기관지 천식 등의 호흡기질환과 또 폐암 등 발암의 원인이 되기도 한다. 이밖에 대사 장애, 소화기 장애, 정신신경 장애, 시력 감퇴 등 이러한 대기오염물질이 인체에 미치는 피해는 대단히 크다. 대기 부유분진의 입자 크기는 호흡기내로 흡수되는 정도에 따라 인체에 크게 영향을 주기 때문에 건강 측면에서 중요한 요인이 되고 있으며 크기에 따라 가시거리(백남준 등, 1994; 허문영 등, 1990; John *et al.*, 1990; Appel *et al.*, 1985)에도 그 영향이 큰 것으로 알려져 있다. 이처럼 분진입자는 크기에 따라 여러 가지 피해 정도가 달라지기 때문에 입경별로 시료를 분리 채취하여 그 성분 및 농도 변화 등의 특성을 조사해 볼 필요가 있다.

에어로졸 성분들 중 해염입자와 토양입자를 뺀 나머지 성분들은 주로 인위적 요인에 의해 유입되는 것으로 알려지고 있다. 분진에 존재하는 대표적인 인위적 대기오염 성분으로는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub>를 들 수 있다. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 화산 폭발 등에 의해 또 NO<sub>3</sub>는 낙뢰, 녹색식물의 연소 등에 의해 자연적으로 발생될 수도 있으나 대부분은 자동차와 난방 연료 등 인위적 요인에 의해 발생되고 있다. 또 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub>는 대부분 기체상 대기오염물질이 입자로 전환되는 과정에서 생성되는 2차 입자이며, 특히 미세 에어로졸 중에 많이 함유되는 것으로 알려져 있다. 도시지역 에어로졸의 경우 미세입자 중 황산염, 질산염 등과 같은 2차 입자의 비율이 전체 입자의 40~50%를 점유하고 있는 것으로 보고(Hong Zhang *et al.*, 1999; Harrison *et al.*, 1998; Seinfeld, 1986)되고 있다. 특히 이들 성분들은 0.1~1.0 $\mu\text{m}$ 의 미세 에어로졸에 많이 함유되어 있고 이러한 미세입자들은 시계감소에 직접적인 영향을 줌은 물론 호흡 기관을 통과(Appel *et al.*, 1978)할 수 있기 때문에 관리가 필요한 것으로 지적되고 있다. 이러한 성분들은 일반적으로 계절적인 농도 변동 폭이 크며, 봄철의 황사현상, 여름철의 광화학 반응, 겨울철의 고농도 배출 등 기상이나 지역적 특성에 따라 대기중의 전환과정에 영향을 많이 받게 된다.

1997년 9월부터 1999년 5월까지 채취한 총 133개의 에어로졸 분석 결과를 계절별로 비교하

여 Table 4에 수록하였다. 연구 기간 중 PM<sub>25</sub> sampler를 사용하여 채취한 부유분진의 양은 2.1~50.3 μg/m<sup>3</sup> 범위의 농도를 보였다. 분석결과 양이온 함량은 봄을 제외한 나머지 계절에는 대체적으로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup>의 순으로 TSP 에어로졸과는 약간 다른 양상을 보이는 것으로 조사되었다. 반면에 봄철에는 TSP 에어로졸과 마찬가지로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> 순으로 Ca<sup>2+</sup>의 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 음이온 함량은 사계절 모두 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>의 농도 순으로 TSP 에어로졸과 동일한 경향을 보였다. 반면에 1998년 5월부터 1999년 5월까지 측정된 MSA(methane sulfonate) 함량은 여름철에 가장 높은 농도를 나타내었고 다음으로 봄, 가을, 겨울 순으로 높았으며, 겨울철에 가장 낮은 농도를 보였다.

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도는 TSP, PM<sub>25</sub> 에어로졸 모두에서 다른 성분들에 비해 월등히 높은 농도를 보였고 TSP 에어로졸에서는 약 60%, PM<sub>25</sub> 에어로졸에서는 약 64%의 함량을 나타냈다. 계절별로는 봄, 가을, 겨울에 각각 2.43 μg/m<sup>3</sup>, 2.87 μg/m<sup>3</sup>, 2.77 μg/m<sup>3</sup>로 비슷한 농도를 나타낸 반면 여름에는 1.74 μg/m<sup>3</sup>로 가장 낮은 값을 보였다. 또 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도는 TSP 에어로졸에서는 약 10%, PM<sub>25</sub> 에어로졸에서는 약 6%로 TSP 에어로졸에서 상대적으로 높게 나타났다. 계절별로 살펴보면 봄철에 0.30 μg/m<sup>3</sup>, 가을에 0.24 μg/m<sup>3</sup>, 겨울에 0.22 μg/m<sup>3</sup>의 농도를 나타낸 반면 여름에는 0.15 μg/m<sup>3</sup>로 가장 낮은 값을 보였다.

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 다음으로 높은 0.43~0.67 μg/m<sup>3</sup> 범위의 농도를 보였고, 계절별 차이는 별로 크지 않은 것으로 조사되었다. 또 Ca<sup>2+</sup>은 0.07~0.19 μg/m<sup>3</sup> 범위의 농도를 보였고, 계절별로는 봄과 가을에 그 농도가 높게 나타났다. 이러한 결과는 봄에 농도가 훨씬 높은 TSP 에어로졸과는 상이한 현상으로 이러한 결과는 Ca<sup>2+</sup>이 미세입자보다는 상대적으로 조대입자에 분포되고 있음을 의미한다. 일반적으로 토양입자의 경우 입경이 보통 2 μm보다 크고 조대입자에 대한 기여도가 큰 것(Seinfeld, 1986)으로 알려져 있다. 해염입자의 주요 성분인 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>은 대체적으로 0.01~0.19 μg/m<sup>3</sup> 범위로 TSP에 비해 훨씬 낮은 농도를 나타내었다. 이는 Ca<sup>2+</sup>과 마찬가지로 해염 성분이 미세입자보다는 상대적으로 조대입자에 많이 분포되고 있음을 지시해 주는 결과이다.

또한 PM<sub>25</sub> 성분에 대한 TSP 성분의 조성비를 비교하기 위해서 2.5 μm을 경계로 미세입자(FP)와 전체입자(TP)에서 각 성분의 비를 구하였다. 그 결과 각 성분들의 FP/TP 비는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 각각 0.66, 0.79, 0.60로 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>의 0.41, 0.47, 0.37에 비해 더 큰 값을 보였다. 이는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 상대적으로 미세입자에 많이 분포되고 있으며, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>는 상대적으로 조대입자에 많이 분포하고 있음을 의미한다. 반면에 주로 미세입

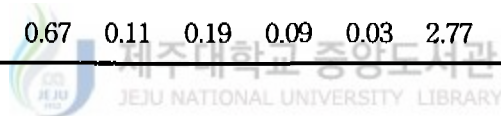
자에 많이 분포되고 있는 것으로 알려진  $\text{NO}_3$  는 FP/TP 의 비가 0.44로 이미 알려진 사실과는 다른 경향을 보였다. 이러한 결과는  $\text{NO}_3^-$ 가  $\text{Ca}^{2+}$ 와 결합된 화합물로 존재할 가능성이 있음을 암시하며 이러한 가능성은 두 성분간의 상관계수가 비교적 크게 나타나는 사실로도 확인할 수 있었다. 그러나 좀 더 다각적인 방법으로 그 원인을 확인해 보아야 할 것으로 보인다. 또한 계절별로는 여름철에 미세입자의 기여가 가장 크고 봄철에는 조대입자의 기여가 큰 것으로 나타났다.  $\text{SO}_4^{2-}$  입자는 기온이 높은 여름철에 승화성이 높은  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  등의 물질이 가스상으로 휘산된 후 생성된 가스상  $\text{NH}_3$ 와 결합하여 미세입자에 유입되는 것으로 조사되고있다. 반면 봄철에는  $\text{CaSO}_4$ 의 형태로 조대입자인 토양성분과 결합(최금찬 외, 1994; Sirois, 1992)하고 있는 것으로 알려져 있다. 그리고  $\text{NO}_3$  는 일반적으로 기온이 높은 여름철에는 조대입자에 주로 포함되나 기온이 낮은 겨울철에는 미세입자 영역에서 농도가 증가하는 것으로 알려져 있다(Hong Zhuang *et al*, 1999). 그러나 본 연구에서는 이와는 다른 경향을 보였으며 이에 대해서는 좀 더 다양한 방법으로 검토가 필요한 것으로 보인다. 또한 봄철에  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 은 대체로 조대입자에서 농도 증가를 보이고 있으나,  $\text{Mg}^{2+}$ 는 가을,  $\text{Ca}^{2+}$ 은 여름에 미세입자 영역에서도 농도가 증가하는 경향이 있는 것으로 조사되었다.





**Table 4.** Seasonal comparison of water-soluble ion concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) for  $\text{PM}_{2.5}$

Season	Mass	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	MSA
1997, Fall	14.6	0.70	0.17	0.25	0.11	0.04	3.14	0.14	0.09	-
Winter	9.8	0.50	0.10	0.19	0.07	0.02	2.67	0.08	0.07	-
1998, Spring	11.1	0.44	0.11	0.19	0.18	0.02	2.22	0.24	0.08	0.025
Summer	14.2	0.43	0.12	0.15	0.17	0.01	1.74	0.15	0.06	0.012
Fall	15.4	0.57	0.20	0.31	0.26	0.05	2.63	0.34	0.17	0.008
Winter	13.6	0.87	0.12	0.18	0.12	0.03	2.90	0.40	0.06	0.004
1999, Spring	11.3	0.74	0.10	0.14	0.19	0.04	2.64	0.36	0.04	0.009
Spring	11.2	0.59	0.10	0.16	0.19	0.03	2.43	0.30	0.06	0.011
Summer	14.2	0.43	0.12	0.15	0.07	0.01	1.74	0.15	0.06	0.012
Fall	15.0	0.63	0.19	0.28	0.19	0.04	2.87	0.24	0.13	0.008
Winter	11.7	0.67	0.11	0.19	0.09	0.03	2.77	0.22	0.07	0.004



#### 4. 성분들간의 상관관계 비교

에어로졸의 수용성 성분들의 발생기원을 확인하고 에어로졸 특성을 조사하기 위하여 각 성분들 상호간의 상관성을 비교하였다. 각 성분들에 대한 상관계수를 SPSS 통계프로그램을 이용하여 구하고 그 결과를 Table 5~6에 수록하였다. 연구 기간 동안 채취한 에어로졸 성분 중 주요 오염물질인  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 경우 다른 성분들에 비해 농도가 가장 높게 나타났고 이러한 상승 요인을 상관계수를 구하여 검토하였다.  $\text{SO}_4^{2-}$  성분과 양이온들 즉  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 과의 상관관계를 조사한 결과  $\text{NH}_4^+$ 과 TSP,  $\text{PM}_{2.5}$ 가 각각 0.859, 0.940으로 가장 큰 상관성을 보였다. 이는  $\text{SO}_4^{2-}$ 가  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  상태로 존재하고 있음을 의미하는 것이다.  $\text{NH}_4^+$ 는 대기중에서  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와의 반응성이 아주 커서  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 의 이성분 시스템에 빠른 속도로 염을 생성하여 기후에 영향을 줄뿐만 아니라 구름의 알베도에도 영향(Zhuang and Huebert, 1996)을 미치는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 채취한 제주지역 에어로졸 역시 이러한  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 에어로졸의 주요 성분(Sutton *et al.*, 1998; Querol *et al.*, 1998)으로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 다음으로  $\text{SO}_4^{2-}$ 와의 상관성이 큰 성분은  $\text{K}^+$ 로 TSP와  $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 0.864, 0.776으로 비교적 높은 상관관계를 보였고, 대기중에  $\text{SO}_4^{2-}$  상당량이  $\text{K}_2\text{SO}_4$  상태로 존재하고 있음을 알 수 있었다.



$\text{NO}_3^-$ 는 주로 석탄, 석유와 같은 화석연료의 연소에 의하여 생성된  $\text{NO}_2$ 가 2차입자로 전환되어 에어로졸로 유입되며 이러한  $\text{NO}_3^-$ 의 생성량은 화석연료의 연소에 의해 생성된  $\text{NO}_x$ 가 복잡한 여러 반응을 거쳐 가스상 질산( $\text{HNO}_3$ )과 입자상 질산( $\text{NO}_3^-$ )으로 전환되며, 질산의 생성은 일사량, 기온, 습도,  $\text{HNO}_3$ 와  $\text{NH}_3$ 의 대기중 농도, 부유분진의 성분에 따라 달라진다(Hayami and Carnicheal, 1998; 천만영·김희강, 1995; Stelson *et al.*, 1982). 질산은 에어로졸 또는 습식, 건식 강하물로 지면으로 이동하여 인체와 동식물에 피해를 줄 뿐만아니라 토양과 수계의 산성화를 촉진시키고 각종 구조물을 부식시키며 시정을 감소시키는 등 다양한 형태(Zhuang *et al.*, 1996)로 피해를 주고 있다. 입자상 질산( $\text{NO}_3^-$ )은 대부분  $\text{HNO}_3$ 와  $\text{NH}_3$ 의 반응에 의해 생성된  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  또는  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ 와 알칼리성 토양입자나 해염입자와의 반응에 의해 금속염 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 본 연구의 분석결과로부터  $\text{NO}_3^-$  성분과 양이온들과의 상관관계를 조사한 결과  $\text{Ca}^{2+}$ 는 TSP와  $\text{PM}_{2.5}$ 가 각각 0.656, 0.540으로 비교적 높은 상관성을 나타냈으며,  $\text{Mg}^{2+}$ 와도 각각 0.588, 0.543으로 비교적 상관성이 높게 나타났다. 이러한 결과로부터  $\text{NO}_3^-$  성분은 토양성분과의 상관성이 높고  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 와

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  형태로 일부 존재할 수 있음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 에어로졸의  $\text{NO}_3$  는  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 로 가장 많이 존재하는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 이와는 조금 다른 양상을 보이는 것으로 조사되었다.

반면에 Cl 은 TSP,  $\text{PM}_{2.5}$  모두에서  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 와 높은 상관성을 보였고 해염성분은 주로 NaCl,  $\text{MgCl}_2$ 의 형태로 존재하는 것으로 확인되었다.

**Table 5.** Linear correlation coefficients for all TSP components

	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>	n-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1								
Na <sup>+</sup>	0.168	1							
K <sup>+</sup>	0.770	0.310	1						
Ca <sup>2+</sup>	0.178	0.454	0.518	1					
Mg <sup>2+</sup>	0.307	0.633	0.452	0.483	1				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.859	0.347	0.864	0.496	0.484	1			
NO <sub>3</sub>	0.393	0.481	0.549	0.656	0.588	0.481	1		
Cl <sup>-</sup>	0.120	0.602	0.220	0.360	0.606	0.181	0.532	1	
n-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.861	0.327	0.864	0.490	0.474	1.000	0.474	0.169	1

**Table 6.** Linear correlation coefficients for all PM<sub>2.5</sub> components

	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>	n-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1								
Na <sup>+</sup>	0.129	1							
K <sup>+</sup>	0.698	0.404	1						
Ca <sup>2+</sup>	0.193	0.494	0.461	1					
Mg <sup>2+</sup>	0.379	0.666	0.557	0.794	1				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.940	0.260	0.776	0.351	0.496	1			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.327	0.444	0.319	0.540	0.543	0.349	1		
Cl <sup>-</sup>	-0.161	0.534	-0.037	0.187	0.423	-0.126	0.115	1	

## 5. 해염입자의 영향

에어로졸 입자에는 일반적으로 해염성분이 상당량 함유되어 있으며, 제주지역 에어로졸의 경우 그 영향이 클 것으로 예상된다. 이를 정량적으로 확인하기 위하여  $\text{Na}^+$ 을 지표성분으로 농축계수(enrichment factor, EF)를 다음의 식(Davis, 1972; Chesselet *et al.*, 1972; Nishikawa *et al.*, 1986, 이호근외, 1995)에 의해 계산하였다.

$$EF = (C_X/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}} / (C_X/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$$

$\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  등의 해염 성분들 중  $\text{Na}^+$ 을 지표 성분으로 각 성분들에 대해 농축계수를 계산하여 각 계절별로 에어로졸에 유입된 해염입자의 양을 확인하고 그 결과를 Table 7~8에 요약하였다. 일반적으로 각 성분들에 대해 구한 EF 값이 1에 가까울수록 그 원소의 기원은 지표성분의 것과 같음을 의미한다. EF 값이 지표성분에 따라 다소 차이를 보이기 때문에 일반적으로 EF 값이 3~5 이하의 원소들은 지표성분과 같은 기원을 갖고 그 이상의 값을 나타내면 다른 기원(최만식 등, 1989)에 의해 유래된 원소라고 볼 수 있다.

$\text{SO}_4^{2-}$ 의 경우  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 의 EF 값이 TSP인 경우 121.8~313.6으로 해염 영향 보다는 다른 요인에 의해 대기중으로 유입되고 있음을 알 수 있다.  $\text{PM}_{2.5}$  역시 91.8~119.2로 EF 값이 높게 조사되었다.

또한 98년 5월부터 99년 5월까지 채취한  $\text{PM}_{2.5}$  시료에 대해 MSA(methane sulfonic acid) 성분을 분석하였다. 흔히 MSA는 해양의 DMSP(dimethylsulfoniopropionate)가 박테리아에 의해 생분해 될 때 생성되는  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ 와 OH 라디칼이 광화학반응을 일으켜 생성되며 해수의 온도가 높은 여름철에 겨울철보다 MSA의 농도가 증가(Ginzburg *et al.*, 1998; Hansen, 1991)하는 것으로 알려져 있다. 본 연구 결과에서도 여름철( $0.012\mu\text{g}/\text{m}^3$ )이 겨울철( $0.004\mu\text{g}/\text{m}^3$ )보다 높은 농도를 나타내었다. 또 MSA는 해양기원의 DMS가 산화되는 과정에서 생성되기 때문에  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 생성이 해양의 생물에 의한 것인지 인위적 요인에 의한 것인지를 구분하는 추적자로 이용될 수 있다. 이것은 MSA와  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 가 주로 미세 에어로졸에 존재하며 대기의 수송과 강하 특성이 비슷하기 때문에 MSA와  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 질량비를 알면  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 기원을 확인(Legrand *et al.*, 1998)할 수 있기 때문이다. Figure 9에서 보면  $\text{nss-SO}_4^{2-} / \text{MSA}$ 의 값이 여름철보다 겨울철에 높게 조사되었고 청정지역의 기준(18)보다

매우 높게 나타났다. 이는  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 가 해양의 영향이 아닌 주변의 다른 오염원에 대기중으로 다량 유입(Arimoto *et al.*, 1996; Gao *et al.*, 1996)되고 있음을 의미한다.

또한  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 의 EF 값을 보면 TSP,  $\text{PM}_{2.5}$  모두 29.9~63.3, 22.1~39.7로 큰 값을 나타내었다. 이는  $\text{Ca}^{2+}$ 가 해염보다는 주로 다른 요인에 의해 대기중으로 유입되고 있음을 보여주고 있다. 특히 봄철의 에어로졸 시료에서  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 의 EF 값이 63.3과 39.7로 큰 값을 보이고 있는데 이는 봄철의 황사현상에 의해 중국에서 장거리 이동된 미세 토양입자가 제주지역 대기부유분진에 다량으로 유입되고 있음을 잘 반증해 주는 결과이다.

반면에 Cl는 TSP,  $\text{PM}_{2.5}$  모두 1에 가까운 값을 나타내었고 해염입자에 의해 대기중으로 유입되고 있는 것으로 보인다. 또  $\text{Mg}^{2+}$ 는 EF 값이 2.5~5.5의 값을 나타냈고, 해염 외에 일부 다른 요인에 의해 대기 에어로졸에 유입되고 있는 것으로 판단된다.



**Table 7.** Seawater enrichment factors calculated from TSP analytical data

Ratio	$(C_x/C_{Na^+})_{\text{seawater}}$	$(C_x/C_{Na^+})_{\text{Aerosol}}/(C_x/C_{Na^+})_{\text{seawater}}$			
	Seawater	spring	summer	fall	winter
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$	0.25	122.0	121.8	228.5	313.6
$\text{Cl}^-/\text{Na}^+$	1.80	1.2	1.1	1.0	0.3
$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	0.12	4.0	2.5	4.9	5.5
$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	0.04	63.3	51.1	29.9	31.4
$\text{K}^+/\text{Na}^+$	0.04	46.8	34.5	53.2	47.7

**Table 8.** Seawater enrichment factors calculated from PM<sub>2.5</sub> analytical data

Ratio	$(C_x/C_{Na^+})_{\text{seawater}}$	$(C_x/C_{Na^+})_{\text{Aerosol}}/(C_x/C_{Na^+})_{\text{seawater}}$			
	Seawater	spring	summer	fall	winter
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$	0.25	119.2	109.8	91.8	109.6
$\text{Cl}^-/\text{Na}^+$	1.80	0.4	0.5	0.4	0.4
$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	0.12	2.6	1.4	2.3	2.2
$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	0.04	39.7	25.7	24.7	22.1
$\text{K}^+/\text{Na}^+$	0.04	43.8	61.4	55.3	42.6

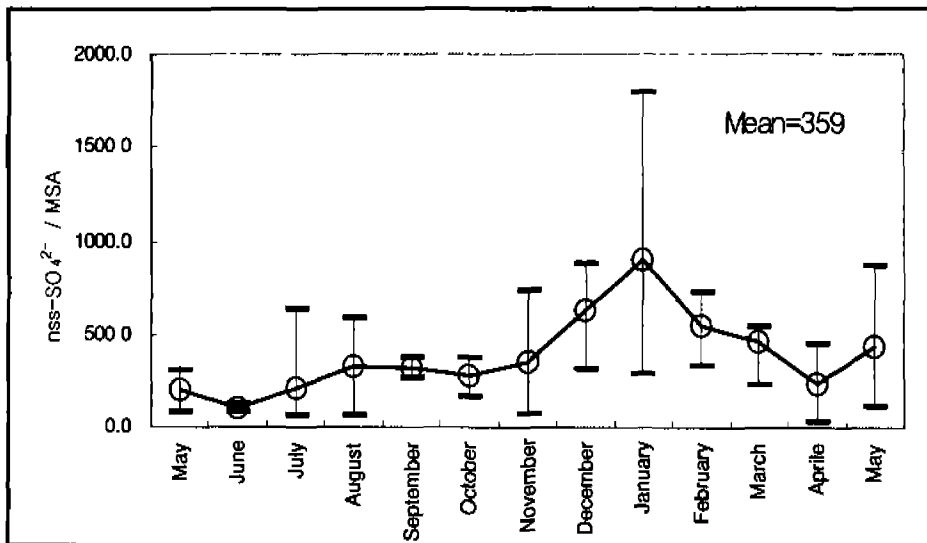


Figure 9. Variation of nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/MSA for PM<sub>2.5</sub> aerosols



## 6. 토양입자의 영향

대기 에어로졸의 성분으로는 크게 해염, 비산회, 검댕 등을 들 수 있고 이외에도 토양입자가 상당량 포함되어 있다. 또  $Ca^{2+}$ , Al, Fe는 토양의 주요 성분으로 이들 세 성분은 동일한 발생기원을 갖는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 토양성분으로부터 유래된 입자들이 에어로졸에 어느 정도 함유되어 있는지를 확인하기 위하여  $Ca^{2+}$ 을 지표성분으로 각 이온들과  $Ca^{2+}$ 의 농도비를 측정하여 토양입자의 유입정도를 확인하였다.  $Ca^{2+}$ 을 지표 성분으로 다음의 식에 의해  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  성분들에 대한 농축계수(EF)를 계산 (Carmichael *et al.*, 1997; Nishikawa *et al.*, 1986)하고 그 결과를 Table 9와 Table 10에 수록하였다.

$$EF = (C_X/C_{Ca^{2+}})_{Aerosol} / (C_X/C_{Ca^{2+}})_{Crust}$$

식에서  $(C_X/C_{Ca^{2+}})_{Crust}$ 는 토양성분의 성분비이고,  $C_X$ 에서 X는  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ 의 평균농도이다. 해염입자 영향에서와 마찬가지로 이들 성분들의 EF 값이 3~5이하이면 토양입자의 유입이 많은 것으로 볼 수 있으며, 이 값이 클수록 다른 요인에 의해 대기 에어로졸에 유입되었음을 의미한다. 결과에서 보듯이  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  성분들의 EF 값은 TSP 에어로졸의 경우 각각 6343.3~21093.3, 314.3~720.1, 894.6~1105.8, 2235.3~7086.8의 범위를 보였다. 또한  $PM_{2.5}$  에어로졸은 각각 6767.3~9712.2, 249.1~310.6, 420.2~917.4, 1606.0~2728.9의 범위를 나타내었다. 이처럼 EF 값이 크게 나타나는 것으로 보아 이들 성분들은 토양 영향보다는 다른 요인에 의해 대기 중으로 유입되고 있는 것으로 보인다. 반면에  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  성분은 TSP,  $PM_{2.5}$  에어로졸에서 모두 비교적 낮은 EF 값을 나타내었고, 이들 성분들은 상당 부분이 토양입자들로부터 유래되고 있음을 알 수 있었다.

**Table 9.** Soil enrichment factors calculated from TSP analytical data

Ratio	$(C_X/C_{Ca^{2+}})_{Crust}$	$(C_X/C_{Ca^{2+}})_{Aerosol}/(C_X/C_{Ca^{2+}})_{Crust}$			
	Soil	spring	summer	fall	winter
$SO_4^{2-}/Ca^{2+}$	0.004	6343.4	21093.3	13847.7	9286.2
$Cl^-/Ca^{2+}$	0.004	502.5	720.1	522.0	314.3
$NO_3^-/Ca^{2+}$	0.004	1105.8	903.5	894.6	1027.3
$NH_4^+/Ca^{2+}$	0.004	2411.6	7068.8	3569.9	2235.3
$Na^+/Ca^{2+}$	0.76	1.7	6.4	4.6	3.6
$Mg^{2+}/Ca^{2+}$	0.33	1.0	4.6	3.8	2.4
$K^+/Ca^{2+}$	0.66	1.9	4.1	4.0	1.8

**Table 10.** Soil enrichment factors calculated from PM<sub>25</sub> analytical data

Ratio	$(C_X/C_{Ca^{2+}})_{Crust}$	$(C_X/C_{Ca^{2+}})_{Aerosol}/(C_X/C_{Ca^{2+}})_{Crust}$			
	Soil	spring	summer	fall	winter
$SO_4^{2-}/Ca^{2+}$	0.004	6915.0	6767.3	6994.6	9712.2
$Cl^-/Ca^{2+}$	0.004	310.6	249.1	256.6	281.7
$NO_3^-/Ca^{2+}$	0.004	917.4	799.7	420.2	675.2
$NH_4^+/Ca^{2+}$	0.004	1555.0	1697.9	1606.0	2728.9
$Na^+/Ca^{2+}$	0.76	1.7	2.6	2.0	2.4
$Mg^{2+}/Ca^{2+}$	0.33	0.7	0.6	1.1	1.0
$K^+/Ca^{2+}$	0.66	2.2	3.9	3.9	3.5

## 7. 인자 분석

에어로졸 성분의 특성 및 발생기원을 확인하기 위하여 통계 프로그램(SPSS)을 이용하여 인자 분석(factor analysis)을 실시하였다. 우선 최적 인자의 수를 결정하기 위하여 고유치(eigenvalue), 누적기여율 등을 고려하여 고유치가 1.0이상, 누적기여율이 86% 이상인 3개의 인자수를 결정(황인조와 김동술, 1998; 김종수 등, 1996)하였다. 여기서 고유치란 각 인자가 설명할 수 있는 변수들의 분산 크기를 의미한다. 최적인자의 수를 결정한 후 각 인자에 대한 물리적 해석을 용이하게 하기 위해 Varimax 회전법을 이용하고 인자부하량(factor loading)을 산출하여 그 결과를 Table 11과 Table 12에 수록하였다.

일반적으로 에어로졸의 성분 중  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 해양입자의 주요 성분이며,  $\text{Ca}^{2+}$ 은 주로 토양 입자의 지표물질이다. 또한  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  등은 인위적 요인에 의한 발생기원을 갖고 있으며 이 중 특히  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{NO}_3^-$ 는 동물의 배설물이나 비료 성분의 지표 물질이기도 하다.

본 연구의 경우 3개의 인자를 추출했을 때 전체 인자 중 TSP는 84.5%,  $\text{PM}_{25}$ 는 83.6%의 설명력을 보였다. Table 11에서 보는 것처럼 TSP 에어로졸 성분은 첫번째 인자가 40.1%의 설명력을 나타냈으며,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ 이 포함된 것으로 보아 주로 인위적 요인에 의한 영향으로 판단된다. 두 번째는 해양 인자인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 이 높은 적재치를 보였고 전체 변이의 26.9%를 보였다. 세 번째는  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{NO}_3^-$ 만이 높은 인자 적재치를 나타내어 토양에 의한 영향으로 해석된다. 또한 Table 12에서 보듯이  $\text{PM}_{25}$  에어로졸은 첫 번째 인자가 전체 변이의 34.4%로  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ 이 포함된 것으로 보아 주로 인위적 요인에 의한 영향인 것으로 보인다. 두 번째 인자는 27.5%의 설명력을 보였고, TSP 에어로졸과는 달리  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 이 높은 적재치를 나타내어 토양 영향이 더 큰 것으로 조사되었다. 또 세 번째는 해양 기원의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  성분이 높은 적재치를 나타냈고 21.3%의 설명력을 나타내었다. 이상과 같은 인자분석 결과 1100 고지의 에어로졸은 인위적 오염원의 영향이 가장 크고, 다음으로 토양 및 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 나타났다.

**Table 11.** Results of varimax factor matrix for aerosol

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.950	0.001	-0.001
Na <sup>+</sup>	0.135	0.814	0.207
K <sup>+</sup>	0.848	0.152	0.347
Ca <sup>2+</sup>	0.220	0.252	0.904
Mg <sup>2+</sup>	0.308	0.772	0.246
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.931	0.173	0.257
NO <sub>3</sub>	0.298	0.458	0.646
Cl <sup>-</sup>	0.002	0.881	0.132
Varimax %	40.16	26.89	17.86
Cumulative %	40.16	67.06	84.92

**Table 12.** Results of varimax factor matrix for PM<sub>2.5</sub> aerosol.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.947	0.102	-0.008
Na <sup>+</sup>	0.186	0.440	0.735
K <sup>+</sup>	0.829	0.289	0.145
Ca <sup>2+</sup>	0.175	0.851	0.221
Mg <sup>2+</sup>	0.377	0.675	0.517
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.952	0.211	-0.003
NO <sub>3</sub>	0.171	0.830	0.030
Cl <sup>-</sup>	-0.156	0.003	0.924
Varimax %	34.39	27.51	21.73
Cumulative %	34.39	61.89	83.62

## 8. 풍향별 농도 변화

1996년 8월부터 1999년 5월까지 채취한 454개의 시료들에 대해 분석한 양이온 및 음이온 농도 변화를 풍향별로 비교하여 Figure 10과 Figure 11에 나타내었다. 이 때 풍향은 850 hPa 즉, 고도 약 1500m 내외의 고층기상자료를 이용하였다. 이처럼 바람 방향에 따라 농도 변화를 비교해 본 결과 Figure 10에서 보는 바와 같이 양이온  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 농도는 대체적으로 북풍 및 서풍 계열의 풍향일 때 그 농도가 증가하고 남동풍 계열의 풍향일 때 농도가 감소하는 경향을 보였다. 이 중에서도 특히  $\text{Ca}^{2+}$ 의 경우 서풍 계열의 바람이 불 때 크게 농도가 증가하는 현상을 보였으며 해염 성분인  $\text{Na}^+$ 은  $330^\circ$  근처의 북풍 계열에서 가장 높은 농도를 나타내었다. 또 대륙쪽과 해양 및 일본쪽 풍향일 때 각 성분의 농도비를 구해 본 결과  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 에 대해 각각 1.3, 1.0, 1.9, 2.9, 1.3으로 대체적으로 중국과 한반도를 포함한 대륙쪽에서 바람이 불 때 그 농도가 증가하고 해양 및 일본쪽에서 바람이 불 때 감소하는 현상을 보였다. 특히 토양의 지표성분인  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농도가 약 3배 정도의 가장 현저한 차이를 나타낸 것으로 조사되었다. 또 Figure 11에서 보는 바와 같이 음이온  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  성분들 역시 양이온과 마찬가지로 북풍 및 서풍 계열의 바람이 불 때 농도가 증가하고 상대적으로 남동풍 계열의 바람이 불 때 농도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 오염 기원의  $\text{SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NO}_3^-$ 은 대체적으로 북~서풍 계열일 때 농도가 상승하고,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  성분들의 농도비는 각각 1.5, 2.3정도인 것으로 조사되었다. 반면에 해염 기원의  $\text{Cl}^-$ 은 북풍 계열일 때 가장 농도가 높게 나타났다.

또한 제주도를 중심으로 풍향을 6개의 방향으로 나누고 각 풍향별로 수용성 성분의 평균 농도를 구하여 Table 13과 Figure 12에 나타내었다. 이 때 6개의 방향은 한반도 방향(Korean Peninsula,  $350^\circ \sim 40^\circ$ ), 동해 방향(East Sea,  $40^\circ \sim 80^\circ$ ), 규슈 방향(Kyushu,  $80^\circ \sim 140^\circ$ ), 남쪽 해양 방향(Marine-South,  $140^\circ \sim 210^\circ$ ), 남중국 방향(South-China,  $210^\circ \sim 270^\circ$ ), 북중국 방향(North-China,  $210^\circ \sim 350^\circ$ )이다(Carmichael *et al.*, 1997). 풍향별로 각 성분에 대한 농도를 비교해 본 결과 대체적으로 대부분의 성분들이 대륙 방향(Korean Peninsula, South-China, North-China)에서 바람이 불 때 농도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 우선 수용성 양이온은  $\text{NH}_4^+$ 가 가장 높은 농도를 보이고 있고 중국쪽 풍향일 때( $1.10\mu\text{g}/\text{m}^3$ )가 해양쪽(East Sea, Kyushu, marine-south) 풍향일 때에 비해( $0.86\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 비교적 높은 농도를 나타내고 있다.  $\text{Ca}^{2+}$ 는 중국쪽 풍향일 때  $0.41\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 해양쪽 풍향일 때

0.14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 중국쪽 풍향일 때가 약 3배정도 높았다.  $\text{K}^+$ 역시 중국쪽 풍향일 때(0.25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )가 해양 풍향일 때(0.14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )보다 약 2배 정도 높은 농도를 나타내었다. 특히 황사기간에는  $\text{Ca}^{2+}$ 농도가 대략 8배정도 상승하는 것으로 조사되었다(Kotamarthi and Carmichale, 1993; Iwasaka *et al.*, 1987; Okada *et al.*, 1990). 그러나 해염성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 풍향별로 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 조사되었다.

$\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도는 중국쪽 풍향일 때 4.69 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 해양쪽 풍향일 때 3.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비슷한 경향을 나타내고 있다. 반면에  $\text{NO}_3^-$  성분의 농도는 중국쪽 풍향일 때가 0.75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고 해양쪽 풍향일 때가 0.33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 중국쪽 풍향일 때 약 2배 가량 높은 농도를 보이고 있다. 특히 봄과 겨울철에 비교적 높은 수치를 나타내고 있는데, 이러한 경향은  $\text{Ca}^{2+}$ 과 잘 일치하는 것으로 조사되었다.

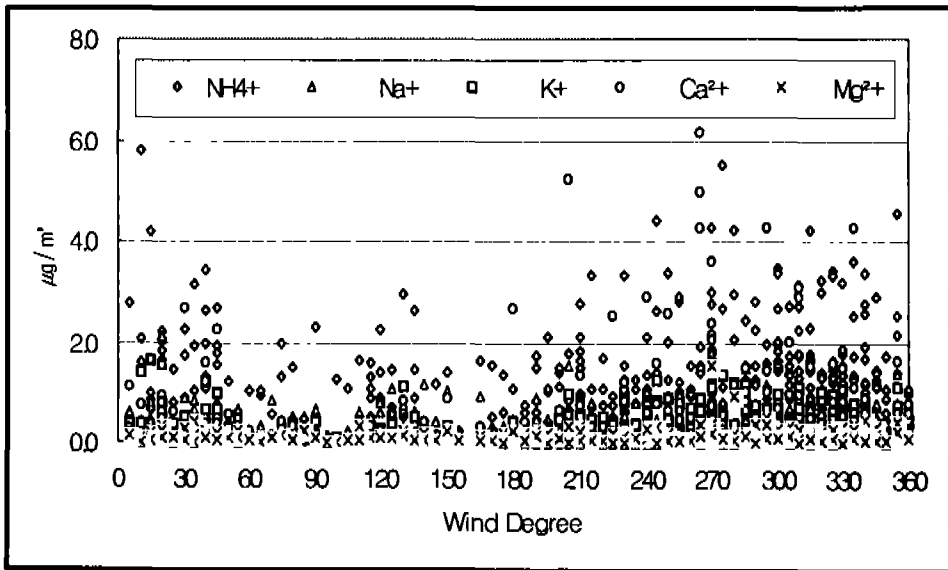


Figure 10. Variations of cation concentrations for TSP aerosols according to wind direction

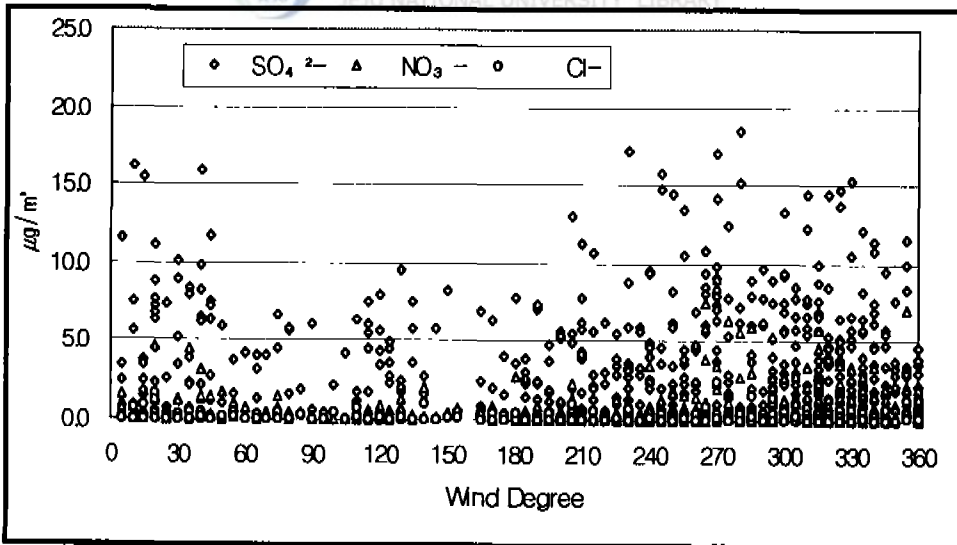


Figure 11. Variations of anion concentrations for TSP aerosols according to wind direction

**Table 13.** Comparison of mean concentration( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of TSP components for six flow wind directions

	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
Korea Peninsula	1.33	0.48	0.30	0.40	0.14	5.43	0.81	0.29
East Sea	0.83	0.34	0.15	0.16	0.10	3.27	0.50	0.12
Kyushu	0.98	0.36	0.17	0.15	0.10	3.75	0.37	0.17
Marine south	0.76	0.29	0.11	0.14	0.08	3.11	0.30	0.10
South China	1.05	0.27	0.27	0.49	0.09	4.72	0.59	0.15
North China	1.01	0.26	0.22	0.30	0.10	4.12	0.60	0.12



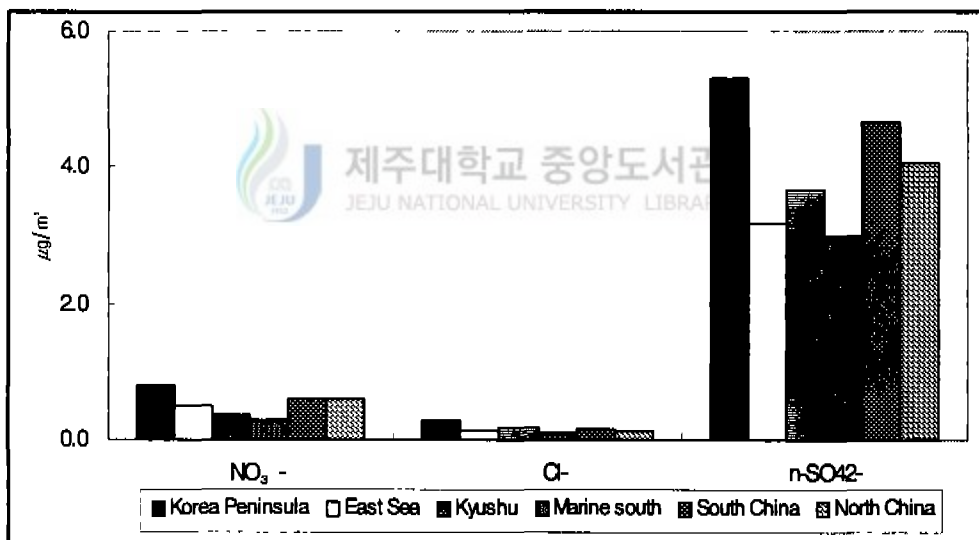
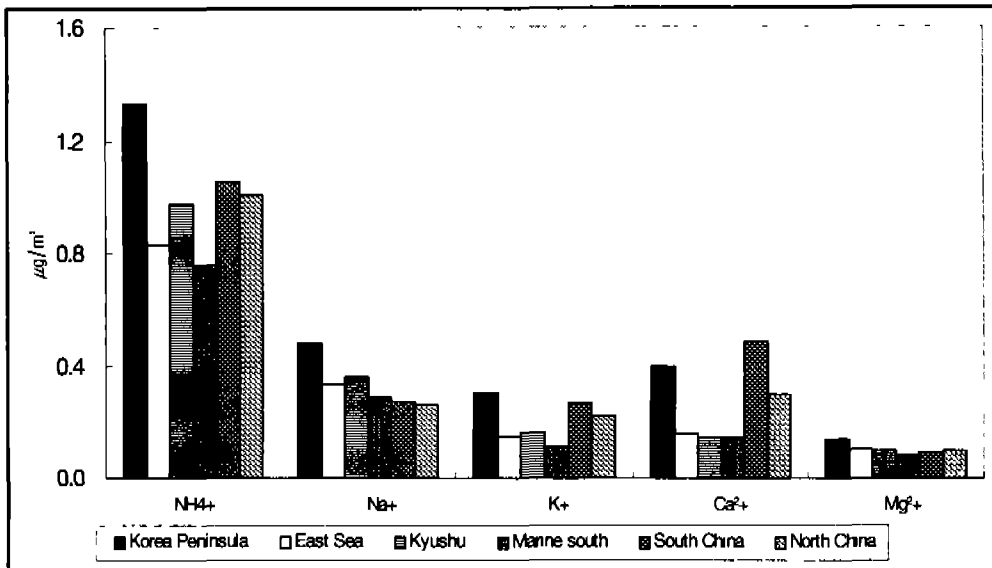


Figure 12. Comparison of mean concentration of TSP components for six flow wind directions

## V. 결 론

한라산 1100 고지에 high volume air sampler와 PM<sub>2.5</sub> air sampler를 설치하여 에어로졸 시료를 채취하고, 에어로졸의 수용성 성분을 분석하였다. 분석 결과로부터 에어로졸의 특성을 조사하고, 풍향별 농도 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다

- 1 한라산 1100 고지에서 1996년 8월부터 1999년 5월까지 총 454개의 TSP 에어로졸과 1997년 9월부터 1999년 5월까지의 총133개의 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 시료를 채취하여 수용성 성분을 분석하고, 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합간의 상관계수를 구해 본 결과 각각 0.9441과 0.954로 분석 데이터의 분석신뢰도는 비교적 양호한 것으로 확인되었다.
2. 수용성 성분의 평균농도는 TSP 에어로졸의 경우  $SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Ca^{2+} > Na^+ > K^+ > Cl^- > Mg^{2+}$ 의 순으로 나타났으며,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ 의 함량이 각각 60%, 15%, 10%로 전체 성분의 85%를 차지했다. 또 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸은  $SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > K^+ > Ca^{2+} > Na^+ > Cl^- > Mg^{2+}$ 의 순으로 나타났으며,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ 의 함량이 각각 64%, 15%, 6%로 전체 성분의 85%를 차지했다.
3. 각 성분들간의 상관성을 비교한 결과  $SO_4^{2-}$ 은 주로  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$  상태로, 그리고  $NO_3^-$ 는 주로  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ 로 존재하고 있음을 알 수 있었다.
4. 농축계수를 구하여 해염 영향을 조사한 결과  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$  성분은 주로 해염의 영향으로 대기 중에 유입되고 있으나,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  성분은 다른 요인에 의해 대기 중으로 유입되고 있음을 알 수 있었다.
5. 농축계수를 구하여 토양입자의 영향을 조사한 결과  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  성분은 주로 토양으로부터 유입되고 있으나  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  성분들은 다른 요인으로 대기에 유입되고 있음을 알 수 있었다.
6. MSA 성분을 분석하고  $nss-SO_4^{2-}/MSA$ 의 질량비를 구한 결과 359의 값을 보였으며 제주지역의 대기는 인위적 오염원의 영향을 많이 받고 있으며 외부로부터 오염된 공기가 유입되고 있을 가능성이 큰 것으로 조사되었다.
7. 수용성 성분의 기원을 확인하기 위하여 인자분석을 실시한 결과 TSP는 인위적 요인이 40.2%, 해양 영향이 26.9%, 토양 영향이 17.9%를 보인 반면, PM<sub>2.5</sub>는 인위적 영향이 34.4%, 토양 영향이 27.5%, 해양 영향이 21.7% 인 것으로 조사되었다.

8. 풍향을 6개 방향으로 분류하여 각 풍향별로 수용성 성분들의 농도를 비교한 결과 거의 모든 성분들이 남동풍보다는 북서풍 계열의 바람이 불 때 농도가 증가하는 경향을 보였다. 특히  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{NO}_3^-$ 은 북서풍 계열의 바람이 불 때 각각 약 3배와 2배 정도로 농도가 증가하였다.

## 참 고 문 헌

- 1) 김기현 · 이강용 · 허철구 · 강창희(1997) 제주도 연안해역을 중심으로 한 DMS 농도의 관측, 「한국대기보전학회지」, 13(2), 161-170
- 2) 김신도외(1997) 2000년대 서울시의 대기 오염물질 배출량 예측 및 관리방안 연구, 서울시립대 수도권 개발연구소
- 3) 김용표, 김성주, 진현철, 백남준, 이종훈, 김진영, 심상규 · 강창희, 허철구(1996) 제주도 고산에서의 1994년 여름 측정: (I) 입자 이온 조성, 한국 대기보전학회지, 12(3), 297-306.
- 4) 문길주의(1997) 동북아 대기오염 장거리이동과 환경보전협력방안에 관한 조사(II), 국립환경연구원보고서.
- 5) 백남준, 김태오, 김용표, 문길주(1994) 시정장애현상 원인과 그 규명방법 : 수도권 지역의 시정장애 현상 연구를 위하여, 대기보전학회지, 10(1), 1-23.
- 6) 심상규 · 강창희 · 김용표(1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국 대기보전학회지, 10(2), 98-104.
- 7) 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구(1995) 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245-252
- 8) 천만엔, 김희강(1995) 생성메카니즘에 따른 부유분진 중 입자상 Nitrate 농도, 한국대기보전학회지, 11(1), 37-44
- 9) 최금찬 · 박정호 · 임경택 (1994) 대기에어로졸중 음이온성분에 대한 입경분포의 변화특성, 한국대기보전학회지, 10(2), 124-129.
- 10) 최만식, 조성록, 이동수(1989) 서해안 분진의 화학적 조성 및 기원에 대한 연구(I), 한국대기보전학회지, 5(2), 72-83.
- 11) 허문영, 유기선, 김경호, 손동헌(1990) 대기부유분진중 미량 유해물질들의 통계적 오염해석, 한국대기보전학회지, 6(2), 155-160.
- 12) 홍민선, 이상훈, 이동섭, 강창희, 박경윤(1992) 제주도 고산에서의 대기오염물질 측정 및 분석에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(4), 257-261.
- 13) 황인조, 김동술(1998) Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1), 11-23.
- 14) Akimoto R., R. A. Duce, D. L. Savoie, J. M. Prospero, R. Talbot, J. D. Cullen, U. Tomza, N. F. Lewis, B. J. Ray (1996) Relationships among aerosol constituents from

- Asia and the North Pacific during PEM-West A, *J. Geophys. Res.*, 101(D1), 2011-2023
- 15) Akimoto R., and H. Natria(1994) Distribution of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion and industrial activities in Asia with 1° × 1° resolution, *Atmospheric Environment*, 28(2), 213-225.
  - 16) Appel, B.R.(1978) Sulfate and nitrate data from the California aerosol characterization experiment(ACHEX), *Environ. Sci. & Tech.*, 12(4), 418-425.
  - 17) Appel, B. R., Y. Tokiwa, J. HSU, E. L. Kothny, E. Hann(1985) Visibility as related to atmospheric aerosol constituents, *Atmospheric Environment*, 19, 1525-1534.
  - 18) Arndt R. L., G. R. Carmichael, and J. M. Roorda(1998) Seasonal source-receptor relationships in asia, *Atmospheric Environment*, 32(8), 1397-1406.
  - 19) Ayers G. P. and M. J. Manton(1991) Rain water compositionas two BAPMoN regional stations in SE Australia, *Tellus*, 43B, 379-389.
  - 20) Berico M., A. Luciani, M. Formignani(1997) Atmospheric aerosol in urban area- measurements of TSP and PM<sub>10</sub> standards and pulmonary deposition assessments, *Atmospheric Environment*, 31(21), 3659-3665.
  - 21) Carmichael G. R. , M. S. Hong, H. Ueda, L. L. Chen, K. Murano, J. K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shim(1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6047-56061.
  - 22) Carmichael G. R., Y. Zhang, L. L. Chen, M. S. Hong, and H. Ueda(1996) Seasonal variation of aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 30(13), 2407-2416.
  - 23) Chen L. L. , G. R. Carmihaele, M. S. Hong, H. Ueda, S. Shim, Chul H. Song, Y. P. Kim, R. Arimoto, J. Prospero, Dennis Savoie, K. Murano, J. K. Park, H. Lee, and C. Kang(1997) Influence of continental outflow events on the aerosol composition at Cheju Island, South Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D23), 28551-28574.
  - 24) Chesselet R., J. Morelli, and P. Buat-Menard(1972) Variations in Ionic Ratios between Reference Sea Water and Marine Aerosols, 77(27), 5116-5131.
  - 25) Davis R. A. (1972) Principles of ocean ography;Part III, Chemical oceanography, *Addison - Wesley*, p134-145.

- 26) Finlayson-Pitts B. J. (1993) Chlorine atoms as a potential tropospheric oxidant in the marine boundary layer, *Res. Chem. Int.*, 19, 235-249.
- 27) Gao Y., R. Arimoto, A. Duce, L. Q. Chen, M. Y. Zhou, and D. Y. Gu (1996) Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfoate over the China Sea *J. Geophys. Res.*, 101(D7), 12,610.
- 28) Gatz D. F. (1978) Identification of aerosol sources in the St. Louis Area using factor analysis, *J. Applied Meteorology*, 17, 600-608.
- 29) Gingzburg B., I. Chalifa, J. Gun, I. Dor, O. Hadas, O. Lev, (1998) DMS Formation by Dimethylsulfoniopropionate Route in Freshwater, *Environ Sci. Technol.*, 32, 2131
- 30) Harrison R. M., Andrew R. Deacon and Marcus R. Jones (1998) Sources and processes affecting concentrations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particulate matter in Birmingham (U.K), *Atmospheric Environment*, 31(24), 4103-4117.
- 31) Hatakeyama S., *et al.*, (1995) The 1991 PEACAMPOT aircraft observation of ozone, NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> over the East China Sea, the Yellow Sea, and the Sea of Japan, *J. Geophys. Res.*, 100,23,143-23,151,1995.,
- 32) Hayami H. and G. R. Carmichael (1998) Factors influencing the seasonal variation in particulate nitrate at Cheju island, South Korea, *Atmospheric Environment*, 32(8), 1427-1434.
- 33) Hoell J. D., D. Davis, S. Liu, R. Newell, M. Shipman, H. Akimoto, R. McNeal, R. Bndura, and W. Drewry (1996) Pacific exploratory mission A : September-October 1991, *J. Geophys. Res.*, 101, 1641-1654
- 34) Hong Zhuang, Chak. Chan, Ming Fang, Anthony S. Wexler (1999) Size distributions of particulate sulfate, nitrate, ammonium at a coastal site in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 33, 843-853.
- 35) Hong Zhuang, Chak. Chan, Ming Fang, Anthony S. Wexler (1999) Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles, *Atmospheric Environment*, 33, 4223-4233.
- 36) Howells G. (1995) *Acid rain and acid waters (2nd Ed.)*, Ellis Horwood, p110.
- 37) Huebert B. and T. Bates (1998) ACE-Asia (Asian Pacific regional Aerosol Characterization Experimental) project prospectus, The 2nd ACE-Asia planning meeting, Nov.

10-13, Cheju.

- 38) Huebert B., T. Bates, J. Gras, Y. Suzuki(1997) A Propectus for an Asian Aerosol Characterization Experiment
- 39) iwasaka Y., M. Yamato, R. Imasu, and A. Ono(1988) Transport of Asian dust(KOSA) particles: importance of weak KOSA events on the geochemical cycle of soil particles, *Tellus*, 40B, 494-503.
- 40) J. E. Dibb, R. W. Talbot, E. M. Scheuer(1999) Aerosol chemical composition and distribution during the Pacific Exploratory Mission(PEM) tropics, *J. Geophys. Res.*, 104(D5), 5786-5800.
- 41) John W., S. M. Wall, J. L. Ondo, W. Winklmayr(1990) Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosol, *Atmospheric Environ.*, 24A, 2349-2359.
- 42) Kessler C J., Thomas H. potter, David Firth, T. W. Sager, M. W. Hemphill(1992), Factor analysisoftrends in Texas acidic deposition, *Atmos. Environ.*, 26A(6), 1137-1146.
- 43) Khwaja H. A. and L. Husain(1990) Chemical characterization of acid precipitation in Albany, NewYork, *Atmospheric Environment*, 24(7), 1869-1990.
- 44) Kotamarthi V. R. and Gregory R. Carmichael(1993) A modeling study of the long - range transport of Kosa using particle trajectory methods, *Tellus*, 45B, 426-441.
- 45) National Air Quality and Emissions Trends Report(1996) EPA-454/R-97-013, U. S. EPA, OAQPS, Research Triangle Park, NC 27711.
- 46) Nishikawk M., Y. Ambe and S. Chubachi(1986) Concentrations of trace elements in surface snow in the area near Syowa Station, Antarctica, *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, 47-55.
- 47) Okada K., A. kobayashi, Y. Iwasaka, H. Naruse, T. Tanaka, and O. Nemoto(1987) Features of Individual Asian Dust - storm Particles Collected at Nagoya, Japan, *J. Meteor. Soc. Japan*, 65(3), 515-521.
- 48) Okada K., Hiroshi Naruse, Toyoaki Tanaka, Osamu Nemoto, Yasunobu Iwasaka, Pei-Ming Wu, akira Ono, Robert A. Duce, Mitsuo Uematsu, andJohn T. Merrill(1990) X-ray Spectrometry of Individual Asian Dust - storm Particles over the Japanese Islands and the North Pacific Ocean *Atmospheric Environ.*, 24A(6), 1369~1378.
- 49) Pio C. A., M. A. Cerqueira, L. M. Castro, and M. L. Salgueiro (1996) Sulphur and

nitrogen compounds variable marine/continental air masses at the southwest european coast, *Atmospheric Environment*, 30(18), 3115-3127.

- 50) Querol X., Andres Alastuey, Jose A. Puigercus, Mantilla, C. R. Ruiz, A. Lopez-Soler, F. Plana and R. Juan(1998) Seasonal evolution of suspended particles around a large coal - fired power station : Chemical characterization, *Atmos. Environ.*, 32(4), 719-731.
- 51) Ralf Staebler, Desiree Toom-Sauntry and Leonard Barrie(1999) Physical and chemical characteristics of aerosols at spits bergen in the spring of 1996, *J. Geophys. Res.*, 104(D5), 5515-5529.
- 52) Seinfeld J. H.(1986) Atmospheric chemistry and physics of air pollution, *John Wiley & Sons*, New York, U.S.A., 23-26.
- 53) Sirois A., W. Fricke(1992) Regionally representative daily air concentration of acid-related substances in Canada, *Atmospheric Environment*, 26A(4), 593-607.
- 54) Stelson W. and John H. Seinfeld(1982) Relative humidity and Temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, *Atmos. Environ.*, 16 (5), 983-992.
- 55) Stelson W. and John H. Seinfeld(1982) Relative humidity and pH dependence of the vapor pressure of ammonium nitrate - nitric acid solutions at 25°C, *Atmospheric Environment*, 16(5), 993-1000.
- 56) Sutton M. A., D. S. Lee, G. J. Donnard and D. Fowler(1998) Introduction atmospheric ammonia : Emission, deposition and environmental impacts, *Atmospheric Environment*, 32(3), 269-271.
- 57) Zhuang L. and B. J. Huebert(1996) Lagrangian analysis of the total ammonia budget during Atlantic Stratocumulus Transition Experiment/Marine Aerosol and Gas Exchange, *J. Geophys. Res.*, 101(D2), 4341-4350.



## 감사의 글

대학원을 입학한지가 엇그제 같은데 벌써 2년이라는 시간이 흘러 이렇게 논문을 완성하게 되었습니다. 그 동안 대학원 생활을 잘 할 수 있도록 지도해 주시고, 미흡한 논문을 세심하게 다듬어 주신 강창희 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 논문심사를 해주신 김원형 교수님과 이선주 교수님께도 감사 드립니다. 학부 때부터 항상 저를 따뜻하게 지켜봐 주신 한성빈 교수님, 정덕상 교수님, 김덕수 교수님, 변종철 교수님, 이남호 교수님께 감사 드립니다. 또한 실험실 생활과 실험을 하는데 많은 조언을 해주신 홍상범 선배님, 실험을 도와주신 영진오빠, 경희, 찬호오빠, 제철, 주혜, 수연, 소영에게도 고마운 마음을 전합니다. 조교 생활을 하면서 많은 도움을 주신 김명월 선생님과 이지혁 선배님께도 감사드리고, 모든 대학원 선·후배님께도 고마움을 표합니다. 새 천년에도 모두 건강하시고 하시는 모든 일이 잘 되시기를 기원합니다.

저에게 항상 크고 든든한 기둥이 되어 주시는 부모님께 감사 드립니다. 걱정 끼치지 않는 딸이 되도록 노력하겠습니다. 아래층에 사시면서 많은 조언을 주시는 이모부, 이모께도 감사 드립니다. 추운 날씨에도 국방의 의무를 다 하고 있을 범석, 용석이 무사히 군복무를 마치기를 기원합니다.

**이 논문을 존경하고 사랑하는 아버지와 어머니께 드립니다.**