
석사학위논문

제주지역 대기강하물의 화학적
조성 특성

제주대학교 대학원

해양환경공학과



1996년 12월


제주지역 대기강하물의 화학적 구성 특성

지도교수 허 철 구

송 문 호

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

1996년 12월

 제주대학교 중앙도서관
송문호의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원장 허 목

위 원 이 기 호

위 원 허 철 구




제주대학교 대학원

1996년 12월

Chemical Characteristics of Atmospheric Deposition in Cheju Area

Moon-Ho Song

(Supervised by professor Chul-Goo Hu)

 제주대학교 중앙도서관
A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF MARINE ENVIRONMENTAL ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1996. 12.

목 차

Summary	
I. 서 론	3
II. 문헌고찰	5
1. 강하분진의 개요 및 측정방법	5
2. 입자상물질의 생성메카니즘	7
3. 대기강하물의 침착메카니즘	11
4. 토양 및 해양입자의 비산메카니즘	13
III. 실험 및 분석방법	19
1. 시료 채취지점	19
2. 시료채취 및 분석방법	21
IV. 결과 및 고찰	26
1. 강하분진량	26
2. 강하분진량의 시간적 변동특성	28
3. 강하분진의 화학적 조성	32
1) 수용성 이온성분의 조성특성	33
2) 중금속성분의 조성	39
3) 강하분진과 부유분진 및 빗물의 성분 비교	43
4) 주성분 분석	50
V. 결 론	53
VI. 참 고 문 헌	55

List of figures

Fig. 1. Classification of deposition.	11
Fig. 2. Reaction of particulate and gaseous materials in precipitation and removal mechanism on the surface of the earth.	12
Fig. 3. Forms of particle movement from the ground surface.	15
Fig. 4. Several stages in the formation of sea salt aerosol.	17
Fig. 5. The location of sampling site.	20
Fig. 6. Sampling apparatus of dustfall.	22
Fig. 7. Analytical procedure of dustfall.	23
Fig. 8. Pretreatment procedure of insoluble component in dustfall.	25
Fig. 9. Analytical procedure of TSP sample.	25
Fig. 10. Monthly variation of total deposition of dustfall at each sampling site.	29
Fig. 11. Monthly variation of the deposition of dustfall, soluble and insoluble components in dustfall on Cheju area.	31
Fig. 12. Monthly variation of the concentration of each ion species in dustfall deposited on Cheju area.	38
Fig. 13. Contribution of each ion species to soluble component in dustfall, TSP and rain at site S-5.	45
Fig. 14. Contribution of each metal element to total metal contents in dustfall and TSP at site S-5.	48

List of tables

Table 1. Measurement methods of dustfall.	6
Table 2. Analytical method for each component of dustfall.	24
Table 3. Deposition of dustfall sampled at 5 sites in Cheju area.	27
Table 4. Seasonal deposition of dustfall in Cheju area.	32
Table 5. Content of water soluble ions in dustfall sampled in Cheju area. ..	34
Table 6. Mass concentration ratio of each ion species to Na ⁺ in dustfall. ..	35
Table 7. Predicted contributions of sea salt to soluble components in dustfall. ..	36
Table 8. Content of heavy metals in dustfall sampled in Cheju area. ...	40
Table 9. Enrichment factor of metal element in dustfall deposited on Cheju area.	41
Table 10. Predicted contributions of soil to dustfall in Cheju area.	42
Table 11. Content of water soluble ion and heavy metal element in dustfall, TSP and rain sampled at site S-5.	44
Table 12. Mass concentration ratio of each ion species to Na ⁺	46
Table 13. Predicted contributions of sea salt to soluble components in dustfall, TSP and rain at site S-5.	47
Table 14. Enrichment factors of each metal element in dustfall and TSP relative to crustal composition at site S-5.	49
Table 15. Predicted contribution of soil to dustfall and TSP at site S-5. ..	50
Table 16. Result of varimax-rotated PCA for Cheju area dustfall data. ...	51

Summary

This study is carried out to determine and characterize the chemical composition and variations of atmospheric deposition with time and localities in Cheju Island located at the unpolluted and coastal region. For this purpose, dustfall is sampled by dust jar for one year from August, 1995 to July, 1996 at five sampling sites in Cheju Island. Total suspended particulate(TSP) and rain is also sampled at one site.

These samples are divided into soluble and insoluble components and then analyzed, respectively. The results of this study are summarized as follows :

Total deposition of dustfall on Cheju Island is 4.944 ton/km²/month in annual average and shows less than the standard of WHO. The highest deposition is 10.889 ton/km²/month at S-4 site and the lowest deposition of 2.493 ton/km²/month at S-3 site. It can be shown that the total deposition of dustfall is largely varied with different sites.

The deposition of soluble components in dustfall contributes to 41.4% of total deposition of dustfall. This contribution ratio is relatively higher than that of other regions, such as Seoul or Kwangju. It can be also shown that the monthly variation of total deposition of dustfall is closely related to that of insoluble components rather than soluble components. The order of seasonal deposition of dustfall is winter, spring, fall and summer.

The amount of anion in soluble components is to 65% or more of total content of soluble components in dustfall. Most of soluble components is

affected by both of sea salts and non-sea salts. The contribution ratio of the sea salt to the soluble components in dustfall is 32.2% in average.

The order of heavy metal content in dustfall is Fe>Al>Ca>Zn>Cu>Mn>Pb>Cr>Ni>Cd. Based on the enrichment factor of each metal element in dustfall, it can be estimated that Mn, Cr and Ni are originated from soil but Cu, Zn, Cd and Pb are originated from anthropogenic sources. The contribution ratio of soil to total deposition of dustfall is 26.4%.

Compared with the chemical compositions of dustfall, TSP and rain, the contribution ratio of sea salt to soluble components is in order of rain>TSP>dustfall. The contribution ratio of soil for the dustfall and TSP is 23.5% and 15.8%, respectively.

In order to estimate the origin of each component in dustfall deposited on Cheju area, the principle component analysis is performed by SPSS. Six factors that account for eigenvalue greater than 1 are extrated. This result shows that 75% of the total variance is attributable to these six factors. Considering these results of principle component analysis, it can be concluded that the first group(Cl, SS-SO₄²⁻, SS-Ca²⁺, Na⁺ and K⁺), the second group(NO₃⁻, NH₄⁺, NSS-SO₄²⁻ and Cd) and the third group(Al, Fe, Mn, Ni and Cr) are originated from marine, anthropogenic and soil sources, respectively. And the remaining three groups are assumed to be originated from the specific minor sources. It can be also shown that this result of principle component analysis is consistent in the previous explanation for chemical composition of dustfall.

I. 서론

산업의 발달 및 생활 수준의 향상으로 대기의 오염도가 점진적으로 증가되어 왔으며 최근에는 그 정도가 매우 심각하여 가장 시급을 요하는 환경 문제 중의 하나로 인식되고 있다. 특히 오존층 파괴, 지구온난화, 산성비등의 대기 오염 사례들이 전세계의 도처에서 광범하게 관찰됨에 따라 대기오염 문제로 인한 인간의 직·간접적 피해상황에 대해 관심이 집중되고 있다(Godish, 1988).

대기오염 물질은 존재 형태에 따라 기체상 오염물질과 입자상 오염 물질로 분류할 수 있다. 이중 입자상 오염물질(대기 Aerosol 입자)인 분진의 경우 인체보건학상의 위해 뿐 아니라 시정악화, 재산상의 피해 및 지구 생태계의 변화를 유발하는 대기오염물질로서 최근 이에 대한 연구와 관심이 모아지고 있다(정, 1993).

입자상 오염물질은 부유분진과 강하분진으로 대별되는데 이중 강하분진에 관한 연구는 미국, 일본을 비롯한 캐나다, 그리스 등 여러 나라에서 다양한 연구가 진행되고 있다(Stohlgren and Parsons, 1987; Peters and Reese, 1995; Possant 1994). Baeyens(1990), Ataman 등(1995)은 연안의 산업지역 부근에 대한 강하물의 화학적조성을 통하여 습성 및 건성강하물을 연구하였고, West and Feagley(1995)는 강하분진중 수용성이온의 화학적조성 성분분석을 통하여 강하분진의 발생기원을 규명한 연구결과를 보고한 바 있다. Poissant 등(1994), Scudlark 등(1994), Zhang 등(1993), Rojas 등(1993)은 강하분진중 중금속성분에 관한 연구를 통하여 오염원을 밝히고 있고 Wu 등(1994)은 aerosol 입자들에 있는 중금속 원소들의 발생원 및 건성강하물에 대한 연구결과를 보고한 바 있다.

국내의 경우에는 이(1994), 류(1993), 강 등(1992), 이(1990), 김 등(1989)에 의해 서울, 광주, 대구지역 등 대도시 지역에서 강하분진의 강하량 및 수용성 성분 농도를 근거로 대기강하물의 거동 및 특성에 관한 연구를 하였고, 고(1980)는 서울시내 강하분진중의 중금속 함량에 관한 조사를 실시한 바 있다. 또한 김 등(1989), 김 등(1990), 최 등(1995)에 의해 분진 배출원 인근에서 수용모델(receptor model)을 이용한 분진의 이동 경향을 파악한 연구가 수행된 바 있다. 그리고 우(1994), 최(1987) 그리고 문(1992)에 의해 청정지역에서의 입자상 물질의 특성 등에 대한 연구도 부분적으로 이루어진 바 있다. 그러나 외국의 경우와 비교하면 이런 방면에서의 연구는 역사가 짧아 체계적이지 못한 실정이며 우리나라에서 이제까지의 강하분진에 대한 연구는 주로 대기오염이 심각한 특정 지역을 대상으로하여 그 지역의 총체적인 강하분진량의 평가 또는 습성과 건성강하분진을 동시에 포집하여 전체적인 조성만을 파악해 왔으며 청정지역에서의 대기강하물에 대한 연구가 아직은 아주 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 인위적인 오염원의 영향을 무시할 수 있는 청정 지역으로 알려진 제주지역에서의 대기강하물의 화학적 조성 특성을 파악하기 위하여 5개의 측정지점에서 매월 1회씩 1년간 강하분진을 포집하고 강하분진중의 수용성 이온성분과 중금속 성분을 분석하였다. 이 분석 결과로부터 제주지역 강하분진량의 공간적 분포 특성과 시간적 변동 특성을 평가하고 이온조성비와 주성분 분석 등을 통해 강하분진의 화학적 조성 특성 및 발생기원 등을 밝히고자 하였다. 아울러 부유분진과 강우의 화학적 조성도 분석하여 이 결과를 강하분진의 화학적 조성과의 상호 비교함으로써 대기강하물의 형태에 따른 조성 특성을 비교 평가하였다.

II. 문헌 고찰

1. 강하분진의 개요 및 측정방법

통상 대기오염 물질은 가스상과 입자상 물질로 대별되어 지는데 일반적으로 분진이라 함은 대기중의 먼지, 해염, 화분, 미생물 등의 고형물질을 총칭하는 것으로 그 크기는 수 μm 에서 500 μm 까지 다양하다. 입자의 크기나 밀도에 따라 분진이 공중에 체류하는 시간은 다르지만 결국 지상으로 낙하한다 이러한 분진중에서 입자가 비교적 무거워서 침강하기 쉬운 것을 강하분진(Dust-fall)이라 하며, 입자가 미세하고 가벼워서 좀처럼 침강하기 어려워 장기간 공기중에 부유하는 것을 부유분진(Suspended particle)이라 한다(박, 1989).

대기중에 일시 부유하고 있는 물질이 대기중의 수분 및 가스를 흡착할때와 분진 상호간의 충돌, 간섭, 응집현상에 의해 분자의 자체하중이 증가하여 지상으로의 낙하속도가 빠르게 증가하게 된다. 대기중에서 체류시간이 긴 가스 및 입자상 오염물질은 서서히 대기중에 축적되거나 장거리 이동되어 광역대기오염의 중요한 원인이 되고 있다. 이외에도 분진은 보건위생상 또는 심미적인 이유로 대기질 관리에 중요시 하고 있다. 그러나 대부분의 강하분진은 공기역학적 입경(aerodynamic diameter)이 대략 20 μm 이상으로 호흡을 통하여 폐까지 도달하기에 너무 크기 때문에 주로 건강상의 문제보다는 물질적 피해와 심적 불쾌감을 초래하게 된다(류, 1993).

강하물은 건성 강하물과 습성 강하물로 구분되며 건성 강하물은 기체나 고체형태로 지표부근의 풀, 나무, 토양 그리고 건물 등에 강하하는 것을 말한다. 습성 강하물의 대표적인 것은 비(rain)로서 대기중 오염물질이 우적에 흡수되어 지표로 강하하며, 이외에도 눈이나 안개에 의해 강하하기도 한다(류, 1993).

置, 1990). 이러한 강하분진을 측정한다는 것은 일정지역에 있어서 침강물질의 월별 평균적인 강하량을 측정하는 것으로서, 일반적으로 특정한 오염원을 대상으로 하는 것은 아니다. 또한 월별 강하분진량의 변동에는 발생원 이외에 바람, 강수량 등의 기상조건 변동이 크게 기여하므로 오염도의 경향을 보기 위해서는 장기간의 관측이 필요할 뿐 아니라 기상관측도 동시에 실시할 필요가 있다.

강하분진계로서는 영국규격에 의한 Deposit Gauge와 미국에서 많이 사용되고 있는 Dust Jar의 두 종류가 대표적인데 이에 대한 개요를 Table 1에 나타냈다.

Table 1. Comparison of measurement methods of dustfall.

	Sampler	Sampling method
Deposit Gauge	Funnel($\varnothing=30\text{cm}$) with sampling bottle (10~20 ℓ)	<ul style="list-style-type: none"> • 5m above ground addition of 0.02N CuSO_4
Dust Jar	Jar($\varnothing=11.2\text{cm}$, depth=20.2cm) with polyethylene or glass	<ul style="list-style-type: none"> • 3~15m above ground • 1.2m above bottom • addition of distilled water (500~1500ml) • addition of algacide, if necessary
APCD (Los Angeles)	Bottle with wide mouth($\varnothing=10.8\text{cm}$, 3.5 ℓ)	<ul style="list-style-type: none"> • Proper height • Addition of distilled water (3.5 ℓ)

강하분진량의 측정결과는 절대치로서의 의미보다는 월별변동 특성 또는 지역간 비교를 위한 하나의 지표로서 이용하기 위해 통상 1개월간 단위면적

(km³)당의 무게로써 표시하는 것이 일반적이다.

2. 입자상 물질의 생성 메카니즘

대기중에 방출되는 오염물질중 가스상물질은 대기중의 농도로서 오염정도를 평가할 수 있다. 그러나 입자상물질은 다양한 성상으로 이루어져 있고, 대기중의 거동 및 인체·동식물에 주는 영향이 입자의 입경(size), 농도(concentration), 화학적조성(chemical composition)에 따라 다르기 때문에 이러한 인자들은 대기오염의 평가 및 수용모델(Receptor model) 등에서 각종 대기 Aerosol 입자의 거동을 평가하는데 중요한 인자로 취급되고 있다(Kasahara 등, 1984).

각종 인위적 및 자연적 발생원에서 배출된 SO₂, NO_x, HCl 및 기타 산성가스 그리고 황산 mist 등은 대기중에서 여러 반응에 의하여 황산염 또는 질산염입자로 변환되어 다시 지상으로 강하한다. 여기에서는 황산염과 질산염의 생성메카니즘에 관하여 간단히 고찰해 보고자 한다.

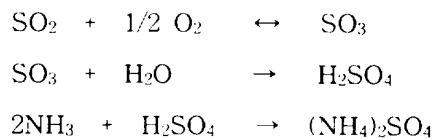


1) 대기중 황산염의 생성메카니즘

대기중 유황화합물에는 Carbonyl sulfide(COS), Carbon disulfide(CS₂), H₂S, (CH₃)S, SO₂ 그리고 Sulfate(SO₄²⁻ 입자)가 있다. 또한 황산기(-SO₃)를 가진 입자에는 황산입자(H₂SO₄)와 황산염입자(NH₄HSO₄, (NH₄)₃H(SO₄)₂, (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄, CaSO₄ 등)로 나눌 수 있다. 대기중 유황화합물의 입자변환을 통해 생성되는 SO₄²⁻ 입자는 생성과정에 따라 성상에 차이가 있으며 이러한 황산염 입자의 생성과정은 다음과 같이 분류할 수 있다(박, 1992).

가. 연소에 의한 SO₄²⁻ 입자생성

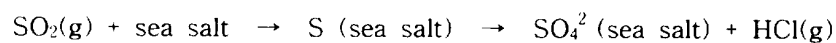
연료중 유황성분이 포함되어 있는 경우, 연소를 통해 SO₂ 가스로 산화되며, SO₂ 일부는 O₂와 반응하여 SO₃ 가스로 전환되고, 다시 수증기와 반응하여 H₂SO₄ 가스가 된다. H₂SO₄는 포화수증기압이 낮기 때문에 H₂O와의 사이에는 H₂SO₄-H₂O의 이성분계 균질액을 형성하여 황산입자의 상태로 되며, 연소시 암모니아 가스가 존재하면 (NH₄)₂SO₄의 미세입자를 생성하는데(박, 1992), 그 반응식은 다음과 같다.



이 과정에서 배출된 SO₂는 대기중에서 OH, HO₂, RO₂등과 같은 각종 활성 화학종과 반응하여 황산염을 생성하게 된다.

나. SO₂와 입자의 반응에 의한 SO₄²⁻ 입자생성

SO₂는 구름, 안개 등의 액적과의 물리적인 용해반응을 통하여 액적을 SO₄²⁻ 입자로 산화시킬 수 있다. 특히 액적중 Mn²⁺, Fe²⁺과 같은 미량의 중금속원소가 포함되어 있으면, 입자로의 변환속도가 빨라지는 것으로 알려져 있다(박, 1992). 해염입자와의 반응과정을 살펴보면, 해염입자의 주성분인 NaCl 입자는 중량비로써 해염입자 총량의 86%를 점하고 있으며, 상대습도가 75% 이상에서는 수용액 상태를 유지하는데 SO₂ 가스와 쉽게 반응하여 조대입자인 해염입자를 산화시킨다.



또한 해염입자중의 염소는 포화수증기압이 낮아 HCl이 가스상으로 휘발하

는 “chlorine loss” 현상이 일어난다(Ottley and Harrison, 1992).

다. SO₂ 이외의 유황화합물의 기상산화에 의한 SO₄²⁻ 입자의 생성

인위적 발생원에서는 보통 SO₂로 배출되지만, 자연적 발생원에서는 생물활동에 의해 H₂S, CS₂, COS 등의 형태로 배출되어지며, 육상에서는 미생물에 의한 유기유황화합물의 발효분해에 의해 60%는 H₂S 형태로 배출되어진다. 대기중으로 배출되어진 H₂S 등은 산화과정을 거쳐서 SO₂ 또는 메탄술폰산(CH₃SO₃H)을 생성한 후 입자과정을 거쳐서 SO₄²⁻ 입자를 형성한다.

2) 대기중 질산염의 생성메카니즘.

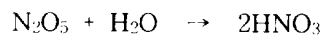
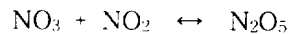
대기중에 부유하는 질산염입자는 발생원에서는 직접 질산염입자로서는 배출되지 않으며, 질산과 입자와의 반응, 혹은 질산과 다른 기체성분의 반응결과로 생성된 것으로 알려져 있다. 입자변환과정에는 주로 균질핵형성 및 HNO₃-H₂O 이성분계의 균질핵형성을 통해 일어나며 입자변환 과정은 다음과 같이 분류할 수 있다(박, 1992).

가. NO₂의 기상산화에 의한 NO₃ 입자의 생성

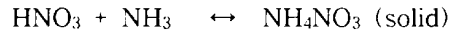
일반적으로 대기중 주간에 NO₂는 O₃와 반응하여 질산(HNO₃)을 생성한다.



야간에는 O₃에 의한 NO₂의 산화가 진행된다.



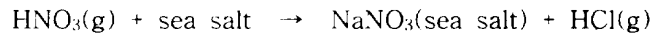
생성된 질산은 대기중에 암모니아(NH₃) 가스가 존재하면, 중화반응에 의해 NH₄NO₃를 생성한다.



이러한 NH₄NO₃ 입자는 미세영역에서 지배적인 농도를 유지하고 있으며, 특히 NH₄NO₃ 입자의 포화수증기압은 온도에 크게 의존하는데, 기온이 약 0℃로 낮아질 때에는 입자로 존재하지만, 기온이 약 20℃로 높아질 때에는 HNO₃, NH₃의 가스상으로 분해하기 쉽게 된다.

나. 해염입자와의 반응에 의한 NO₃ 입자의 생성

질산은 액적의 해염입자와 반응하여 NaNO₃ 입자 및 HCl 가스를 생성하며, 그 반응식은 다음과 같다.



이러한 반응을 통해 생성된 NO₃ 입자는 대기중에서 중량분포의 형태로는 이산형분포를 나타내고 있으며, 미세영역에서는 NH₄NO₃ 입자로서 그리고 조대영역에서는 NaNO₃ 등의 입자가 많이 존재하고 있다.

이러한 대기 Aerosol 입자를 장기평균한 결과, 화학조성중 SO₄²⁻, NO₃, NH₄⁺, Cl 등의 이온성분은 총입자의 10~30%를 점유하고 있는데, 계절적인 변동이 커서 여름에는 SO₄²⁻ 농도가 전입자중 20%를 초과하는 경우도 있고 NO₃ 은 통상 SO₄²⁻ 의 1/2 또는 1/3 정도를 나타내고 있지만, 겨울철에는 오히려 NO₃ 의 농도가 높은 경향을 나타낸다는 보고가 있다(박, 1992).

3. 대기강하물의 침착 메카니즘

강하물은 Fig. 1에 나타낸 바와같이 침착하는 경로에 따라서 건성침착(Dry Deposition)과 습성침착(Wet Deposition)으로 나눌 수 있다(原宏, 1991).



Fig. 1. Classification of atmospheric deposition.

1) 건성침착

건성침착하는 것으로는 가스나 입자상물질이 있는데 입자상물질은 입경에 따라 조대입자와 미세입자로 분류할 수 있다. 또 형태상으로 습성침착이지만 비, 눈과는 달리 이슬이나 서리가 있다. 이것들은 지상에서 응결한 물에 가스나 입자상 물질이 건성침착하여 흡수된 것이다. 이러한 강하물은 가스상 물질(SO_2 , NO_2 , HNO_3 , HCl 등)의 경우에는 흡착 또는 흡수를 통해서 입자상

물질(황산 mist 등)은 확산, 관성충돌 또는 중력낙하에 의해서 지표근처의 풀, 나무, 토양 및 건물 등에 침착한다(原宏, 1991 ; 大畝, 1984).

2) 습성침착

일반적으로 강수에 의한 침착은 대기중의 성분이 대기로부터 지표면으로 제거되는 1차 메카니즘으로 생각된다(Ahamed 등 1990). 대기중의 각종 가스, 입자상 물질들이 운적, 우적 및 설편 등으로 흡착하는 과정을 Fig. 2에 나타냈다(大畝, 1984).

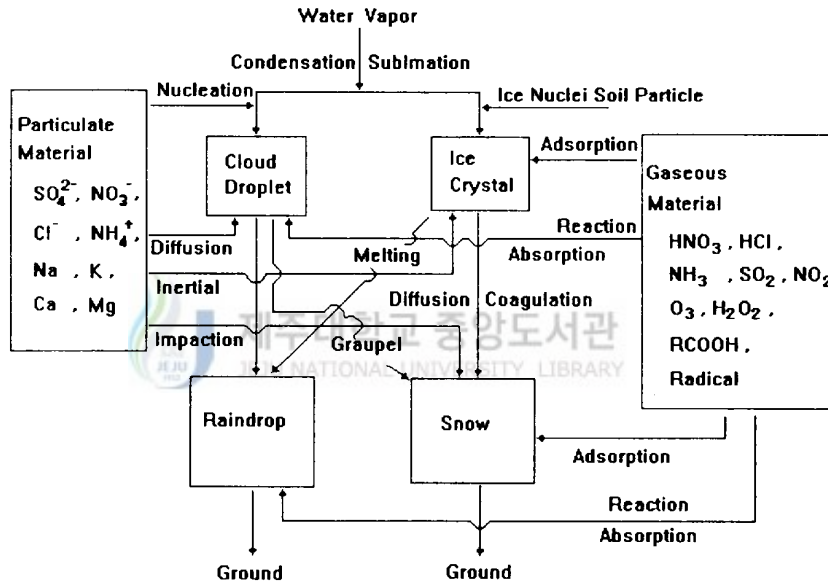


Fig. 2. Reaction of Particulate and faseous materials in precipitation and removal mechanism on the surface of the earth

4. 토양 및 해염입자의 비산메카니즘

1) 토양입자의 비산 메카니즘

환경대기중 입자상물질의 발생원은 자연기원과 인위기원으로 분류되어지는 반면, 입자의 생성과정에서는 입자로서 직접 대기중으로 방출되는 일차 입자와 대기중에 방출된 가스상 물질이 대기중에서 물리·화학적인 상변화를 거쳐 생성되는 이차 입자로 분류된다(日本環境廳大氣保全局, 1977).

대기중 토양입자는 자연적으로 발생하는 것(자연발생)과 인간활동에 의하여 간접적으로 발생하는 것(인위발생)이 있는데, 인위발생에는 도로의 청소불량, 교통수단에 의한 비산, 나대지 및 연탄의 사용에 의하여 생성되는 것이 대부분이다.

지표면으로부터 대기중으로의 토양입자의 비산은 다음과 같은 과정을 거쳐 이루어진다. 바람에 의하여 대기중으로 토양입자가 날아오르는 것은 매우 낮은 현상이지만, 입자가 지표면에서 떨어져 나와서 대기중으로 운반되는 물리적인 과정은 쉽게 설명될 수 있도록 표현하기는 간단하지 않아 생각보다 쉽게 나타낼 수 있는 것은 아니다.

Bagnold의 이론(Twomey, 1977)에 의하면 지표면에서의 입자의 이탈과정은 식 ①로 설명되고 있다.

입자의 물리량 n 의 수치 flux S 는

$$S = K \frac{\partial n}{\partial Z} \quad \text{————— ①}$$

여기에서 K 는 와동확산계수이고, Z 는 지표면으로 부터의 고도이다. 또 접지층내의 풍속 u 의 고도분포는 대수분포를 하고 있어 다음의 식 ②와 같이 나타내어진다.

$$u = u^* \beta^{-1} \ln \left(\frac{Z}{Z_0} \right) \quad \text{————— ②}$$

여기에서 u^* 는 마찰속도($= (s/\rho)^{1/2}$, ρ : 공기의 밀도)이고 β 는 Karmann 상수이다. Z_0 는 지면의 거칠기를 나타내는 길이로, $Z = Z_0$ 일 때 $u=0$ 이 된다.

n 에 바람의 수평운동량 ρu 를 고려하면 식 ①과 식 ②에서

$$S = K \frac{\partial(\rho u)}{\partial Z} = K \rho u^* \beta^{-1} Z^{-1}$$

이 된다. 또 u^* 의 정의에서 $S = \rho (u^*)^2$ 이므로 다음의 식 ③과 같이 된다.

$$K = \beta Z u^* \quad \text{---} \quad \text{③}$$

입자가 Z_0 이상의 고도에 있으면, 와동확산으로 식 ①과 식③에 의해 (n 은 Aerosol 입자의 수밀도로 한다) 지표면 위로 운송되지만, 지표면에 있는 입자는 어떤 작용에 의해 지표에서 떨어져서 $Z > Z_0$ 의 높이까지 방출되지 않으면 안된다.

Bagnold의 실험에 의하면, 지표면에 놓여진 1개의 입자의 주위를 흐르는 기류의 Reynolds 수($\rho d u^* / \mu$, d 는 입자의 직경, μ 은 공기의 점성계수)의 임계치는 3.5이나, 입자를 움직일 수 있는 풍속의 최소치는 입자반경이 $40\mu\text{m}$ 인 점에서 나타나고, 그 값은 20cm/sec 이다.

반경 $40\mu\text{m}$ 의 입자가 바람에 가장 움직이기 쉬우며 이것보다 큰 입자는 그 자체의 무게 때문에 또 작은 입자는 Van der Waals 흡착력에 의하여 움직이기 어렵게 된다. Bagnold의 실험에 의하면 작은 입자가 공중으로 날아 오르는 것은 바람의 직접적인 효과가 아니고, 바람에 의하여 굴러온 큰 입자($40\mu\text{m}$ 부근의 입자)에 충돌되어진 결과라고 한다. 공중으로 날아오르는 입자는 점성항력을 받기 때문에 Submicron 입자는 Z_0 를 넘어서 식 ②에 기술된 것처럼 확산수송영역에 들어가는 것은 생각하기 어렵다. 특히 Aerosol입자의 거의 대부분이 집중되고 있는 $0.01 \sim 0.1\mu\text{m}$ 의 입경범위에서는 "바람에 의해서 날아오르는 입자"는 전혀 존재하고 있지 않은 것으로 알려져 있다(Twomey, 1977).

이러한 이론을 근거로하여 입자의 운동은 처음 운동을 시작한 입자가 지면을 따라 와동·전동을 계속하는 표면와동(Surface creep), 지면에서 이탈한

후 하강하여 지면에 충돌하는 도약(Saltation), 그리고 지면에서 이탈한 후 난류에 의하여 일어나는 부유(Suspension)의 양식으로 나누어 진다. 지표면에서의 입자운동형태와 비산을 표현하면 Fig. 3과 같이 나타낼 수 있다.

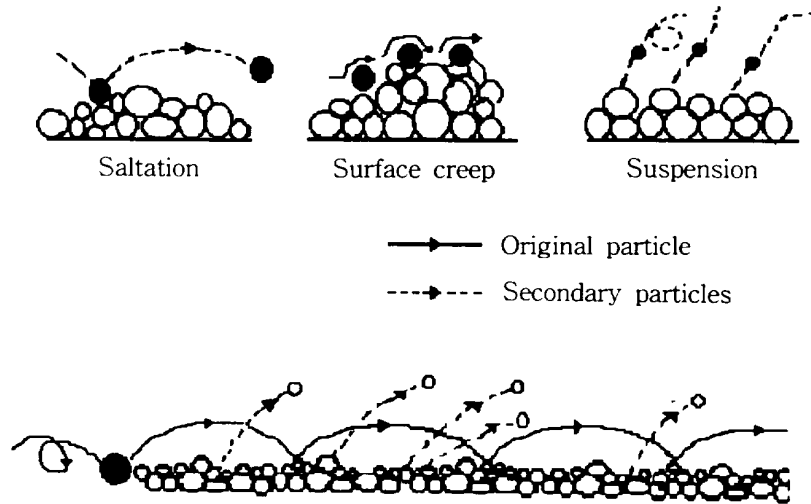


Fig. 3 Forms of particle movement from the ground surface.

이와 같은 과정을 거쳐 대기중으로 유입된 토양입자가 대기중의 에어로졸 성분에 미치는 영향을 평가하기 위해 일반적으로 지각농축계수(enrichment factor: $E \cdot F$)를 널리 이용한다. 지각농축계수는 지각에 많이 함유된 Al이나 Fe 등을 지표물질로 이용하여 지각에서의 이들 지표물질에 대한 각 성분의 농도비와 입자중에서의 농도비를 비교한 값이다.

예를들어 Fe를 지표물질로 이용할 경우 다음 식으로부터 각 성분의 지각농축계수를 구할 수 있다.

$$E \cdot F = \frac{(X_i/Fe)_{dustfall}}{(X_i/Fe)_{crust}} \quad \text{--- ④}$$

여기서, (X_i/Fe) 는 강하분진 또는 지각중의 Fe농도에 대한 각 성분의 농도 비이다.

또한 대기중의 입자상 물질에 대한 토양입자의 영향을 정량적으로 파악하기 위해 토양입자의 기여율을 이용할 수 있는데, 이때 토양입자의 기여율은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{토양입자의 기여율(\%)} &= \frac{C_{soil}}{C_{dustfall}} \times 100 \\ &= \frac{C_{Fe}/0.05}{C_{dustfall}} \times 100 \quad \text{--- ⑤} \end{aligned}$$

여기서 C_{soil} 은 강하분진중의 토양입자 함유량, $C_{dustfall}$ 은 총강하분진량이며 C_{Fe} 는 강하분진중의 Fe 함유량이고 0.05는 지각중의 Fe 중량 농도비이다 (Mason and Moore, 1982).

2) 해염입자의 비산메카니즘

해염입자는 자연발생원에서 생성되는 입자상물질의 44%정도를 차지하는 주된 배출원으로 연간 약 10억톤 정도가 대기중으로 유입되는 것으로 추정되고 있다(문, 1992; Stoker and Seager, 1976). 해면으로부터 대기중으로 비산되는 해염입자의 생성은 Fig. 4에 나타낸 바와 같은 두 가지 과정을 거쳐 이루어진다. 이 때 해수표면에 드러난 기포의 상부표면에 의해 생성되는 해염입자를 film입자라고 하는데, 하나의 기포가 파열될 때 약 200개의 입자가 생성되는 것으로 알려져 있다. 그리고 기포가 파열될 때 기포의 하부바닥에서는 대기중으로 해수의 분출(jet)이 일어나고 이 분출류에 의해서도 많은 입자가 생성되는데 이렇게 생성된 해염입자를 jet입자라고 한다.

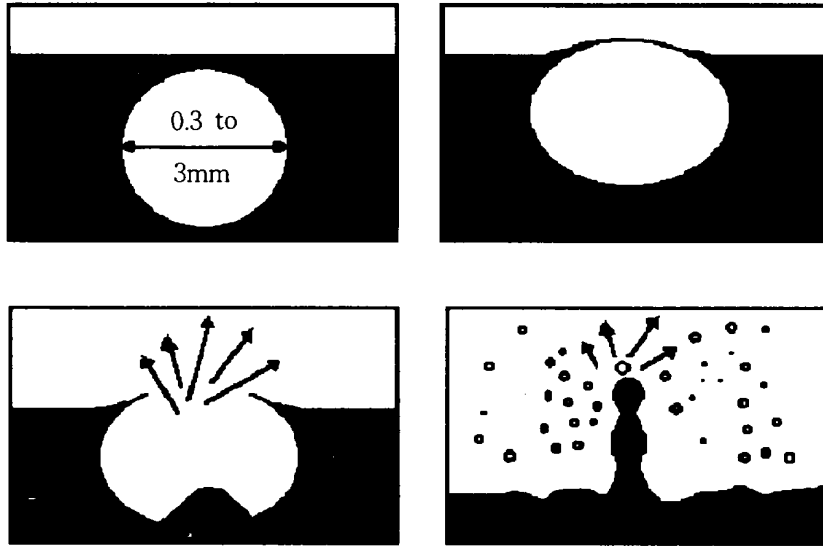
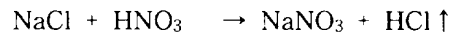


Fig. 4. Several stages in the formation of sea salt aerosol.

대기중으로 유입된 해염입자는 수분이 매우 빨리 증발하여 1~10 μ m 크기의 미세한 입자상태로 대기중에 부유하게 되며 대기중 체류시간은 통상 수 시간에서 수 일 정도로 알려져 있다(문, 1992; Stoker and Seager, 1976).

또한 이와 같이 발생된 해염입자는 대기중에서 여러 가지 복잡한 과정에 의하여 순환하게 되는데 대기 응결핵으로 작용하기도 하며 대기에서 H₂SO₄ 나 HNO₃와 같은 산성가스와 반응하게 된다. 이때 다음 식과 같이 입자상물질이 가스상의 HCl을 방출하여 “chlorine loss” 현상이 일어나기도 한다 (Ottley and Harris- on, 1992).



한편 대기중의 에어로졸 성분에 대한 해염입자의 영향을 평가하기 위해 일반적으로 해염입자의 기여율을 널리 이용하는데 해염입자의 기여율을 추정하는 방법에는 여러 가지 접근법이 제시되고 있으나 해염이외에는 인위적 발생원이 거의 없는 Na⁺ 성분을 지표물질로 이용하는 것이 가장 일반적인 방법이다. 대기중의 입자상 물질에 대한 해염입자의 기여율은 다음과 같이 구할 수 있다(문, 1992).

$$\text{해염입자 기여율(\%)} = \left(\sum_i C_{i,ss} \right) / \left(\sum_i C_{i,t} \right) \times 100 \quad \text{--- ⑥}$$

여기서 $\sum_i C_{i,ss}$ 는 해염입자로부터 유래한 각이온성분들의 농도를 합한 것이며 $\sum_i C_{i,t}$ 는 강하분진중의 각 수용성 이온성분들의 농도를 합한 것으로서 다음과 같이 계산된다.

$$\sum_i C_{i,ss} = (\text{Na}^+) + (\text{SS-SO}_4^{2-}) + (\text{SS-Cl}) + (\text{SS-K}^+) + (\text{SS-Ca}^{2+}) + (\text{SS-Mg}^{2+})$$

$$\sum_i C_{i,t} = (\text{F}) + (\text{Cl}) + (\text{NO}_3) + (\text{SO}_4^{2-}) + (\text{K}^+) + (\text{Ca}^{2+}) + (\text{Na}^+) + (\text{Mg}^{2+}) + (\text{NH}_4^+)$$

그리고 해염입자로부터 유래한 각 이온성분의 농도 $C_{i,ss}$ 는 Na⁺ 성분을 지표물질로 이용하여 다음과 같이 구할 수 있다.

$$C_{i,ss} = (\text{해수중의 } i \text{성분의 질량농도} / \text{해수중의 Na}^+ \text{의 질량농도}) (\text{강하분진중의 Na}^+ \text{ 질량농도})$$

Ⅲ. 실험 및 분석방법

1. 시료채취지점

제주지역 강하분진의 전반적인 특성을 파악하기 위해 시료채취지점은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 지리적으로 제주도의 북, 남, 동, 서 방향에 각각 위치한 제주기상대(S-1), 서귀포 기상관측소(S-2), 성산포 기상관측소(S-3), 제주고층레이더기상대(S-4) 등 4개지점과 비교지점으로 중산간에 위치한 제주대학교(S-5) 등 총 5개 지점을 시료채취대상 지점으로 선정하였다.

S-1 측정지점과 S-2 측정지점은 제주시 건입동(북위 33° 31' 동경126° 32') 및 서귀포시 서귀동(북위33° 14' 동경126° 34')에 위치하며 인위발생원인 차량의 배기가스에 의한 인위적오염과 북쪽 300m지점 및 남쪽 500m지점에 바다와 접해 있어서 자연적으로 발생하는 해염입자의 영향은 받을 것으로 생각되나 인근도로가 포장되어 있어 토양입자의 비산에 의한 영향은 다소 적을 것으로 사료되는 지점이다. 그리고 S-3 측정지점은 남제주군 성산읍 신산리(북위33° 23' 동경126° 53')에 위치하고 있는데 주변은 대부분이 녹지지역이고 약간의 농경지가 산재해 있고 동쪽으로 400m에 바다가 위치하고 있으며 S-4 측정지점은 북제주군 한경면 고산리(북위33° 17' 동경126° 10')에 위치하여 주변에 넓은 농경지 및 목초지 등이 산재하고 서쪽으로 바다와 인접해 있다. 따라서 S-3와 S-4 측정지점은 자연발생원인 해염입자와 토양입자 등 자연발생원이 많은 반면 인근에 약간의 주거지를 제외한 뚜렷한 인위 발생원은 없는 지점들이다. 이에 비해 S-5 측정지점은 제주시 아라동 제주대학교 건물 옥상에 위치하여 해발 300m인 중산간 지대로서 해안에서 7km이상 떨어져 있어 해염입자의 영향은 다른 4개지점 보다는 다소 적을 것이고, 주변이 삼림으로 둘러싸여 있는 지점이다.

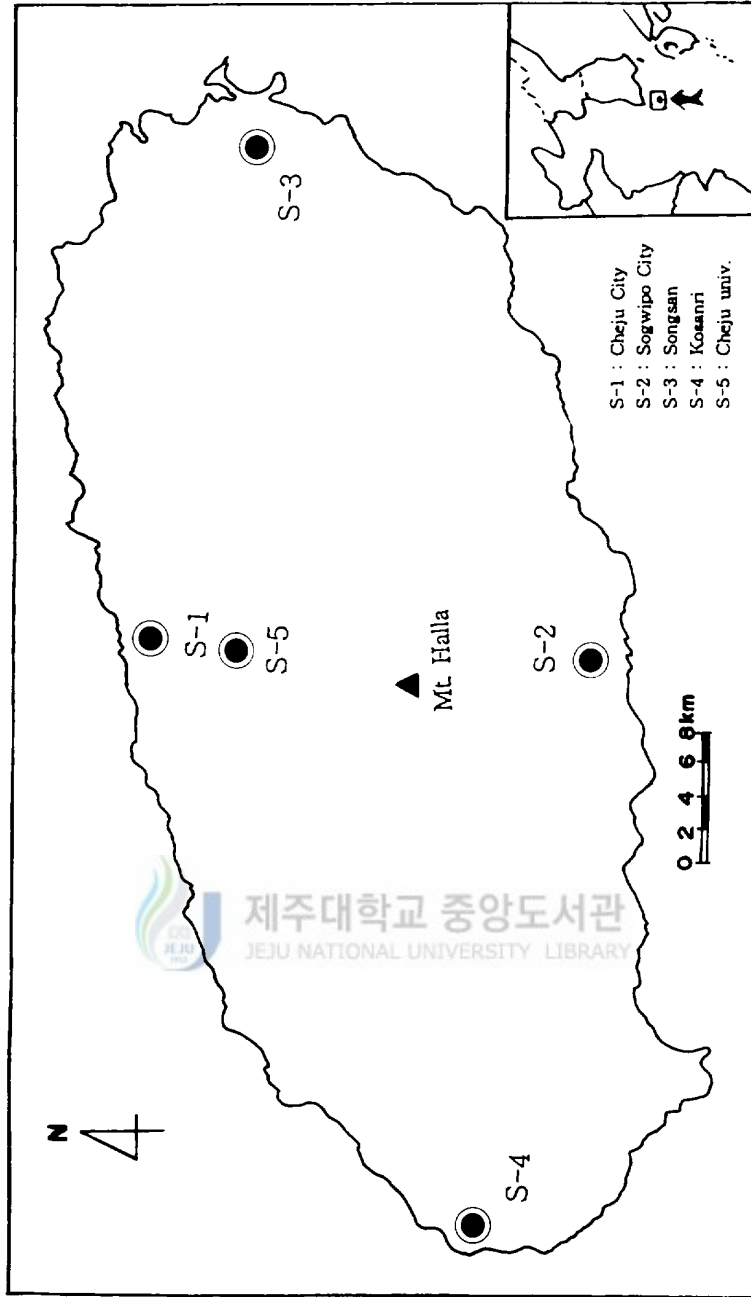


Fig. 5. The location of sampling site.

2. 시료채취 및 분석방법

강하분진 시료의 채취기간은 1995년 8월부터 1996년 7월까지 1년간이었으며 시료채취는 매달 1회씩 12회 포집하였다. 강하분진의 포집에는 Fig. 6과 같은 Dust jar(내경 : 21.4cm, 높이 : 16cm, 용량 : 4.7ℓ)를 이용하였으며, 각 측정지점에 설치된 Dust jar는 바닥면으로부터 1.5m의 스탠드위에 부착시켜 설치한후 입구를 개방한채 30~3일동안 대기중에 방치하여 습성(rain and snow) 및 건성(aerosol, gas) 강하물을 함께 포집하는 일괄채취방식(bulk sampling method)으로 채취하였다. 약 1개월 동안 방치한 Dust jar는 매월 말일을 기준으로 수거하여 실험실로 운반한 후 분석방법에 준하여 실험을 행하였다.

한편 부유분진 시료는 S-5지점에서 1995년 10월부터 1996년 7월까지 매월 2~5회씩 걸쳐 채취하였다. 이때 사용한 시료채취 장치는 High Volume Air Sampler (MODEL. AS-D1)로써 Glass Microfibre Filter(0.45 μ m)로 약 1.2m³/min 정도의 유량으로 24시간 동안 연속 채취하였다.

그리고 빗물시료는 1995년 10월부터 1996년 7월까지 매 강수시마다 오전 9시부터 익일 오전 9시까지를 기준으로하여 강수를 채취하였다. 강우채취는 강우발생시마다 증류수로 세척 건조한 직경 20cm의 유리채취구를 사용하여 500ml용량의 폴리에틸렌 채수병에 먼저 담기게 하고, bypass된 시료는 1ℓ용량의 폴리에틸렌 채수병으로 전량채수되도록 하였으며, 무강우시에는 에어로졸의 건성 침착을 막기위해 포집구를 덮어두었다. 하루를 주기로 24시간 내에 포집된 총 우수량이 30ml이상이 된 경우에만 분석 가능한 시료로 수거하고 그렇지 못한 경우에는 다음 24시간 동안 더 많은 우수가 계속적으로 포집되도록 수거하지 않았다.

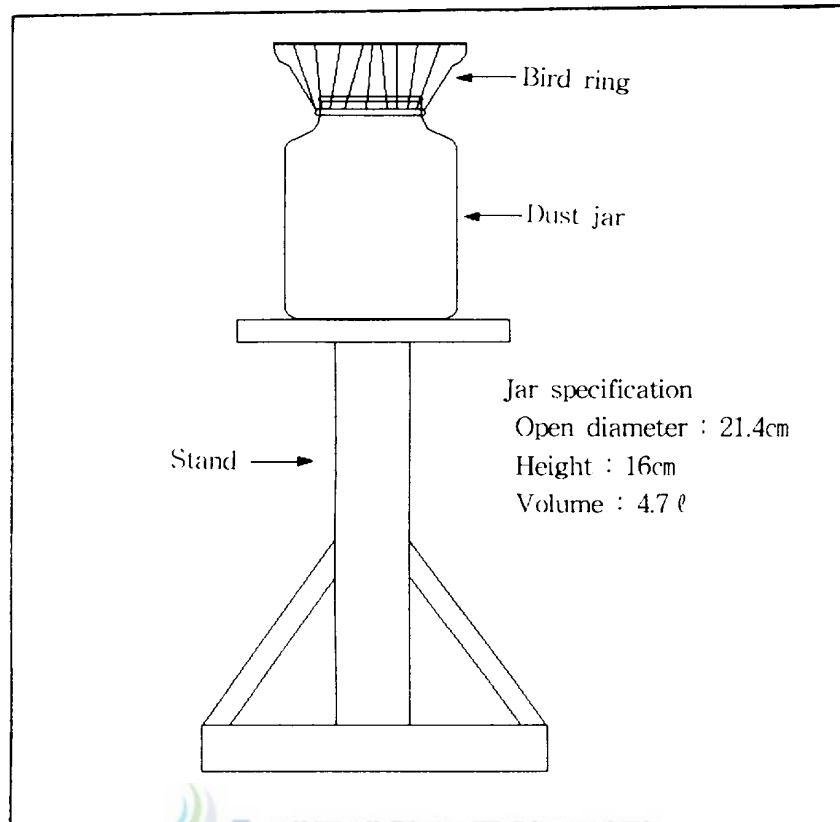


Fig. 6. Sampling apparatus of dustfall.

Dust jar를 이용하여 채취한 강하분진 시료는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 불용성 성분과 수용성 성분으로 구분하여 측정하였다. 분석과정을 살펴보면, Dust jar내에 혼입된 곤충 또는 낙엽 등과 같은 큰 협잡물들은 20 mesh의 체로 여과하여 제거하였다. 여과된 시료의 액량을 메스실린더로 측정하고 Glass Microfibre Filter를 이용하여 진공 여과후 여과액은 항량된 코니컬 비이커에 옮겨 열판 위에서 끓음을 방지하면서 가열하여 수분을 증발 건조시킨 후 105℃에서 2시간 동안 건조한후 데시케이터에서 방냉, 항량으로하여 칭량

하였다. 이때 얻은 칭량치에 시료액량을 곱해서 수용성 성분무게로 하였다. Glass Microfibre Filter상의 불용성 잔류물을 항량으로해서 칭량하여 불용성 성분무게로 하였다.

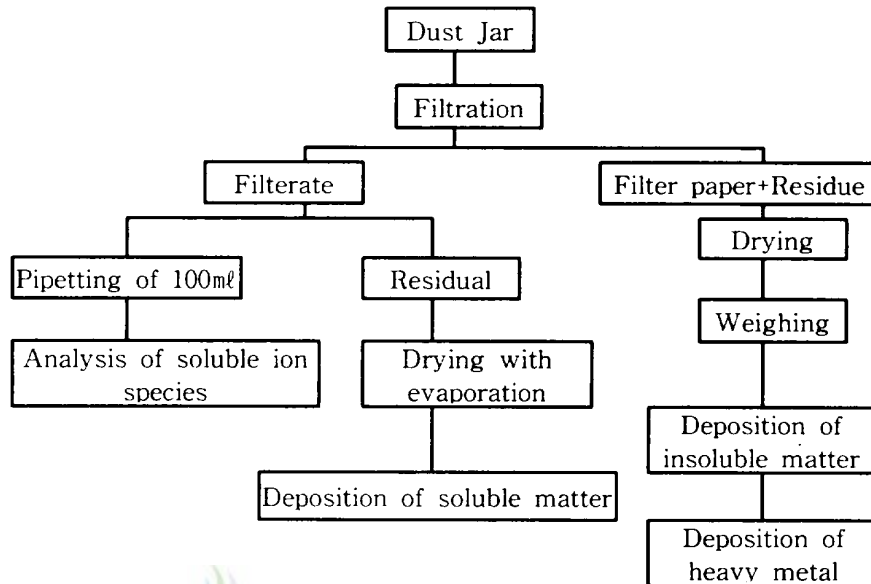


Fig. 7. Procedure of measurement for deposition of soluble and insoluble component in dustfall.

불용성성분 무게로부터 아래의 식에 의하여 불용성 강하량(ton/km²/month)을 구하고 또한 시료액량을 보정해서 수용성 강하량(ton/km²/month)을 구한 다음 불용성 강하량과 수용성 강하량을 합하여 총강하분진량(ton/km²/month)으로 산출하였다.

$$C = 1.273 \times \frac{W}{D^2} \times \frac{30}{n} \times 10^4 \times \frac{V}{a}$$

- C : 수용성 및 불용성 강하분진량 (ton/km²/month)
 W : 수용성 및 불용성 강하분진량의 무게 (g)
 D : Dust jar의 직경 (21.4cm)
 n : Dust jar의 방치일수 (day)
 V : 전체 시료량 (ml)
 a : 증발 건고량 (ml)

그리고 수용성 강하물의 성분으로서는 F, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺를 선정하였으며 불용성 강하물 중 중금속 성분은 토양기원 원소와 인위기원 원소를 고려하여 총 10가지 성분(Al, Fe, Mn, Ca, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Ni)을 선정했다. 각 성분들은 Table 2에 나타낸 방법으로 분석을 행하였으며 분석용 시료는 분석시까지 4℃의 냉장고에서 보관하였다. 강하분진 중의 각 중금속 성분의 분석을 위한 전처리 과정은 Fig. 8과 같다. 그리고 부유분진 시료의 분석 과정은 Fig. 9와 같으며 빗물은 위에서 설명한 수용성 이온성분과 동일한 방법으로 분석하였다.

Table 2. Analytical method used this study.

Species	Analytical method	Model
Metals :		
Al, Fe, Mn, Ni, Ca,	Atomic Absorption	GBC(Model : 908PBT)
Zn, Cr, Cu, Pb, Cd	Spectrophotometry(AAS)	
Water soluble species :		
NH ₄ ⁺	Indophenol Blue Method	UV(Model : 8452A)
Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	Atomic Absorption Spectrophotometry(AAS)	GBC(Model : 908PBT)
SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , F	Ion Chromatography(IC)	DIONEX(Model:DX-100)

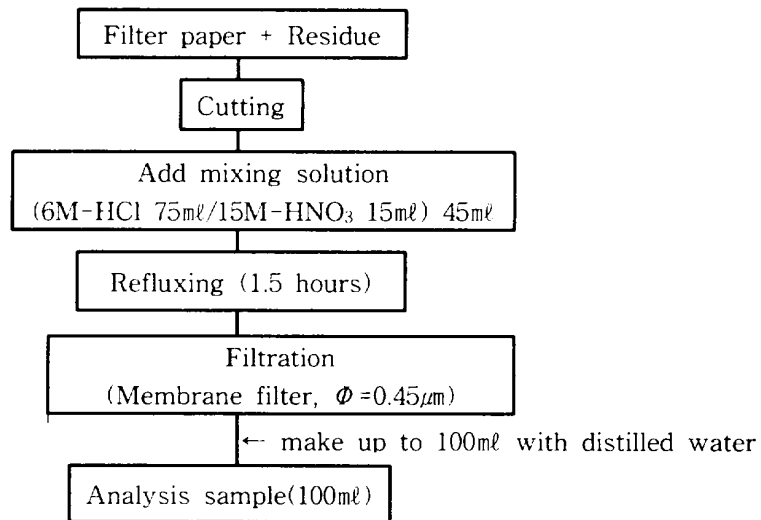


Fig. 8. Analytical procedure of insoluble component in dustfall.

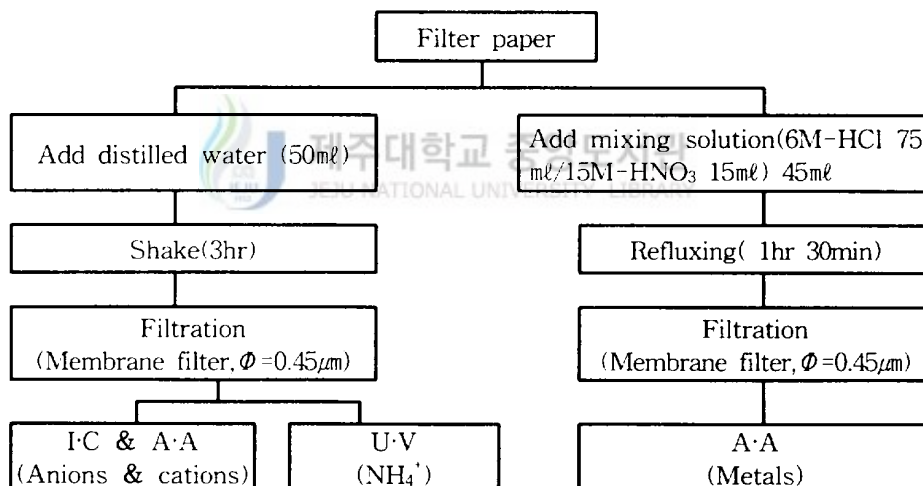


Fig. 9. Analytical procedure of TSP sample.

IV. 결과 및 고찰

1. 강하 분진량

제주지역의 강하분진량을 파악하기 위해 1995년 8월부터 1996년 7월까지 1년간 1개월 간격으로 시료를 채취하여 얻은 결과를 지점별로 구분하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보면 제주지역의 년평균 강하분진량은 4.944 ton/km²/month으로 나타나 WHO의 환경기준에 크게 미달하는 수준이며 미국 펜실버니아주의 강하분진 오염 등급기준(Stern, 1976)에 따라 분류할 때 가장 약한 등급(0~7.7 ton/km²/month)에 속한다. 그리고 각 지점별 년평균 강하분진량을 보면 제주서부지역인 S-4 지점이 10.889 ton/km²/month로 가장 높아 전측정지점 평균치보다 약 2배이상 높은 강하분진량을 나타냈으며 제주북부지역인 S-1지점은 5.699 ton/km²/month로 전측정지점 평균 강하분진량보다 높은 값을 보였다. 나머지 지점의 년평균 총 강하분진량은 2.493~2.827 ton/km²/month로 서로 비슷한 수준을 보이는데 이러한 결과로 볼 때 제주지역에서의 총 강하분진량은 지역에 따라 많은 차이가 나타남을 알 수 있다. 특히 인위적인 오염원의 영향을 많이 받을 것으로 판단되는 S-1 지점보다 S-4 지점의 강하분진량이 많은 것으로 보아 제주지역의 강하분진량은 인위적 오염원에 기인해 2차적으로 생성된 입자상 물질보다 토양입자의 비산 등에 의한 자연적 발생원에 지배적인 영향을 받는 것으로 사료된다.

Table 3. Deposition of dustfall sampled at 5 sites in Cheju area.

Component Site	deposits(ton/km ² /month)		ID/TD** (%)	SD/TD* (%)
	Total	Soluble		
S-1	5.699	3.326	41.6	58.4
S-2	2.827	1.334	52.8	47.2
S-3	2.493	1.567	37.1	62.9
S-4	10.889	2.553	76.6	23.4
S-5	2.811	1.453	48.3	51.7
Mean	4.944	2.046	58.6	41.4
Seoul ¹⁾	10.335	2.142	79.3	20.7
Kwangju ²⁾	7.671	2.940	61.7	38.3
Pohang city ³⁾	23.6	-	-	-
Youngilgun ⁴⁾	14.5	-	-	-
WHO	15.0	-	-	-

Sampling period

- 1) Mar., 1992 ~ Feb., 1993(이, 1994)
- 2) Jul., 1992 ~ Dec., 1992(류, 1993)
- 3) May, 1987 ~ Oct., 1987(dry deposit only)(최, 1987)
- 4) May, 1987 ~ Oct., 1987(dry deposit only)(최, 1987)

*. SD/TD : Soluble deposition / Total deposition of dustfall

**.. ID/TD : Insoluble deposition/ Total deposition of dustfall

Table 3에서 보는 바와같이 전 측정지점의 평균 수용성 강하분진량은 2.046 ton/km²/month로써 총 강하분진량의 41.4%를 차지하고 있어 서울이나 광주 등의 타지역에 비해 수용성 강하분진량의 기여율이 다소 높은 특성을 보였다. 그리고 측정지점별 수용성 강하분진량을 비교해 보면 S-1지점의 수

용성 강하분진량이 3.326 ton/km²/month로써 총 강하분진량이 월등히 많은 S-4 지점의 2.553 ton/km²/month보다 오히려 높은 값을 나타내며 나머지 지점에서는 1.334~1.567 ton/km²/month로 비교적 낮은 강하분진량을 보였다. 특히 S-4 지점은 총 강하분진량에 대한 수용성 강하분진량의 기여율이 23.4%로 다른 측정지점에 비해 수용성 강하분진량의 기여율이 훨씬 낮은 특징을 보이는데 이는 측정기간중 S-4지점의 평균풍속이 7.1 m/sec로써 다른 지점의 평균풍속 3.4, 2.6, 3.2 m/sec보다 훨씬 바람이 강하고 주변에 넓은 나대지 상태의 경작지가 분포되어 있어 토양입자의 비산으로 인한 영향이 다른지점에 비해 상대적으로 크기 때문으로 생각된다.

2. 강하 분진량의 시간적 변동 특성

강하분진량의 시간적 변동 특성을 알아보기위해 각 측정지점의 월별 총 강하분진량을 측정한 결과를 Fig. 10에 나타냈다. Fig. 10에서 보면 전체적으로 총 강하분진량의 월별 변동폭(33.848~0.686 ton/km²/month)은 아주 크게 나타남을 알 수 있으며 총 강하분진량이 높게 나타난 S-4 지점과 S-1 지점은 변동폭 또한 크게 나타난 반면 총 강하분진량이 적은 나머지 3지점에서의 월별 변동폭은 다소 작은 특징을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 월별 변동폭이 크지 않은 청정지역의 부유분진이나 기체상 오염물질 농도 변화 경향과 대비되는 것으로 강하분진은 비교적 이동성이 적어 주변지역의 표토상태나 국지 기상요소에 지배적인 영향을 받기 때문으로 생각된다(신, 1992 ; 류, 1993).

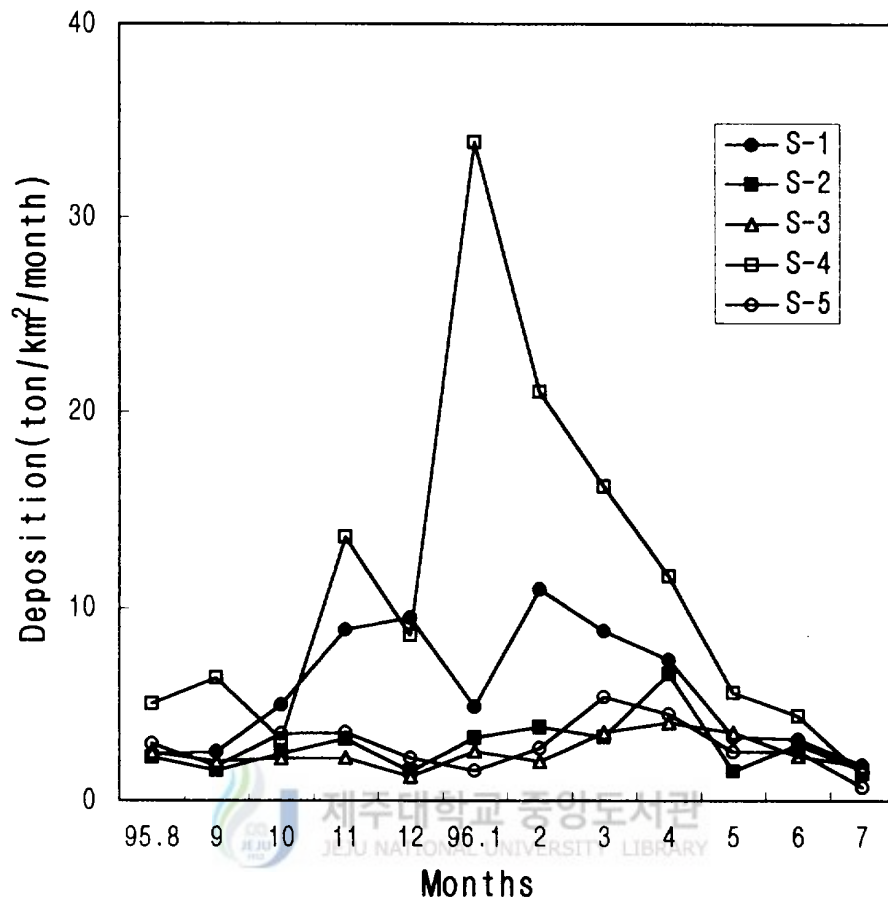


Fig. 10. Monthly variation of total deposition of dustfall at each sampling site.

또한 제주지역의 강하분진중 수용성, 불용성, 총 강하분진량의 월별 변동 특성을 각 측정지점별로 Fig. 11에 나타냈다. Fig. 11에서 볼 수 있듯이 각 측정지점의 총 강하분진량, 불용성 및 수용성 강하분진량의 월별 변동특성은 각 지점간에 일관된 변화 경향을 보이지 않는데, 이는 강하분진이 국지적 영향을 지배적으로 받는다는 사실을 잘 반영한 결과로 생각된다. 특히 S-1지점과 S-4지점을 비교해 보면 S-1지점은 총 강하분진량과 수용성 강하분진량의 월별 변화경향이 거의 일치되는 반면에 S-4지점에서는 총 강하분진량과 불용성 강하분진량의 월별 변화경향이 유사한 특징을 보이고 있다. 이 결과로 볼 때 S-1지점은 수용성 성분이 총 강하분진량에 지배적인 영향을 미치며 S-4지점은 불용성 강하분진량이 총 강하분진량에 절대적인 기여를 하고 있음을 알 수 있다. 나머지 지점도 위 두지점 만큼 뚜렷하지는 않지만 전체적으로 볼 때 총 강하분진량에 대한 불용성 성분의 의존도가 다소 높은 것으로 생각된다.

Table 4는 제주지역에서의 계절별 평균 총 강하분진량을 서울지역과 비교한 것으로서, 제주지역의 계절별 총 강하분진량의 변동폭을 보면 제주지역이 서울지역보다 훨씬 크게 나타났으며, 강하분진량의 변화는 서울의 경우 봄, 여름, 겨울, 가을의 순인데 비해 제주지역은 겨울, 봄, 가을, 여름의 순으로 나타나는 특징을 보였다. 이와같은 변화경향의 차이를 보이는 이유는 서울의 경우 나대지 상태의 표토가 거의 없어 토양입자의 비산에 의한 직접적인 영향이 적어 봄철에 나타나는 황사현상이나 화분 등을 제외하고는 강하분진 발생원의 계절적 차이가 뚜렷하지 않은 반면에 제주지역의 강하분진은 토양입자의 비산에 지배적인 영향을 받아 강수가 적으며 상대습도가 낮아 표토가 건조하고 바람이 강한 계절일수록 강하분진량이 증가하기 때문으로 생각된다.

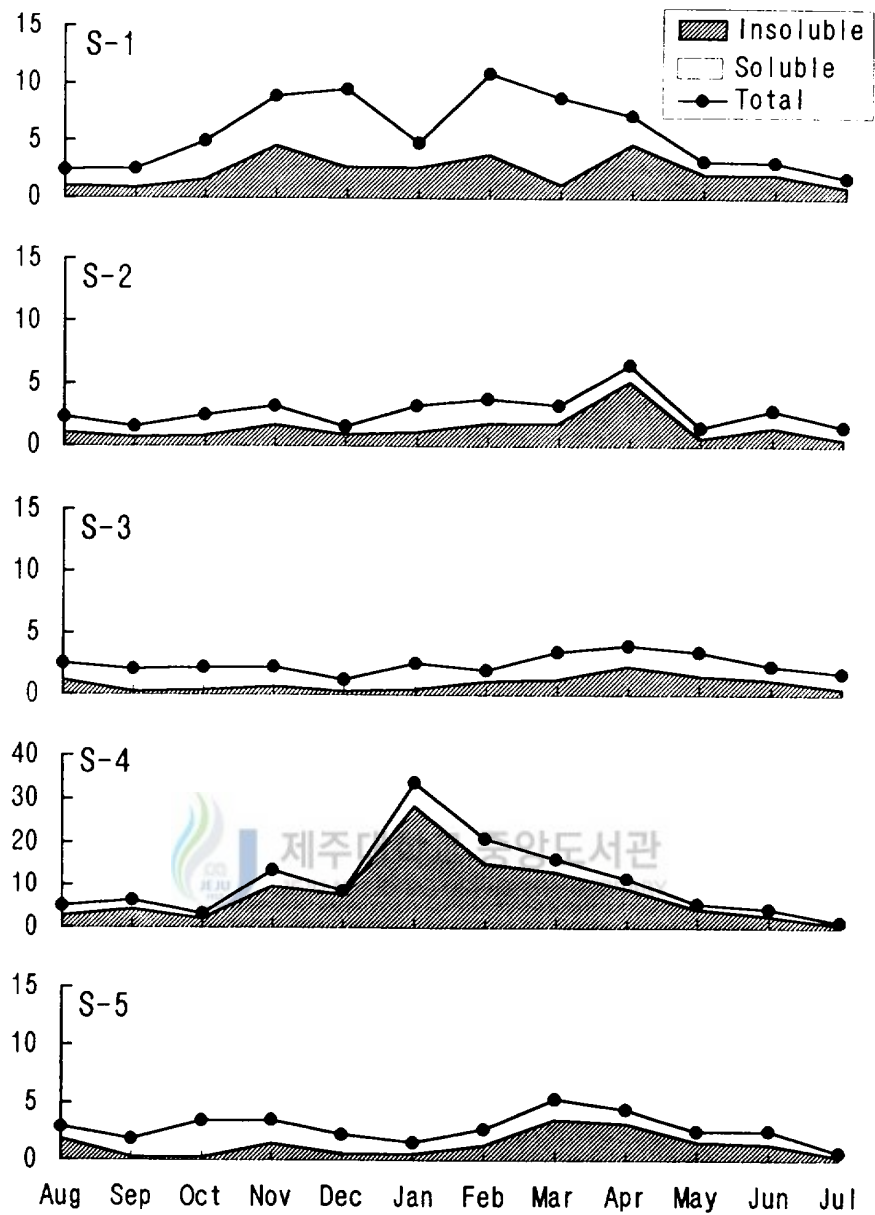


Fig. 11. Monthly variation of the deposition of dustfall, soluble and insoluble components in dustfall on Cheju area.

Table 4. Seasonal deposition of dustfall in Cheju area.

Season	This study			Seoul ¹⁾		
	Total deposits (ton/km ² /month)	ID/TD** (%)	SD/TD* (%)	Total deposits (ton/km ² /month)	ID/TD** (%)	SD/TD* (%)
Spring	5.828	64.0	36.0	13.508	81.5	18.5
Summer	2.517	52.9	47.1	9.983	85.5	14.5
Fall	4.126	47.6	52.4	8.697	72.0	28.0
Winter	7.304	62.5	37.5	9.003	78.2	21.8
Mean	4.944	58.6	41.4	10.335	79.3	20.7

1) Sampling period : Mar., 1992~Feb., 1993(이, 1994)

* SD/TD : Soluble deposition/Total deposition of dustfall

** ID/TD : Insoluble deposition/Total deposition of dustfall

또한 총 강하분진량에 대한 수용성 성분의 기여율을 비교해 보면 제주지역이 서울에 비해 훨씬 높게 나타나는데 그 이유는 제주지역의 경우 직접 강하되거나 지면상에 침적되어 토양입자와 함께 유입되는 해염입자의 영향을 많이 받을 뿐 아니라 강수량이 많아 강수중에 함유된 수용성 성분의 영향도 크게 받기 때문으로 사료된다. 그리고 총 강하분진량에 대한 불용성 강하분진량의 기여율이 겨울과 봄에 60% 이상으로 높게 나타난 이유는 앞에서 설명된 토양입자의 기여율이 상대적으로 높기 때문이다.

3. 강하분진의 화학적 조성

1) 수용성 이온성분의 조성특성

강하분진중 수용성 이온성분의 조성을 파악하기 위해 주요 수용성 이온성분인 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 양이온과 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- 등의 음이온 농도를 측정된 결과를 지점별로 구분하여 Table 5에 나타냈다. Table 5에서 보면, 저농도로 존재하는 이온성분의 농도변화는 표준편차가 평균치보다 다소 클 정도로 농도차가 크게 나타나지만 고농도로 존재하는 이온성분의 농도 변화폭은 상대적으로 적게 나타남을 알 수 있다. 그리고 총수용성 성분에 대한 각 이온성분의 비율을 보면 SO_4^{2-} 이 38.7%, Cl^- 이 27.27%로 전체 이온성분의 약 65%이상을 차지해 뚜렷한 음이온 과잉현상을 보였다.

SO_4^{2-} 이 47.7%, Cl^- 이 8.3%로 나타난 광주지역의 연구결과(류, 1993)와 비교해 볼 때, 본 연구 결과에서 Cl^- 성분의 농도가 월등히 높게 나타나는 특징을 보이는데 이는 도서지역인 제주도의 지역적인 특성을 크게 반영하는 것으로 생각된다. 제주지역에서의 측정지점간에도 S-1, S-2, S-5지역에서의 SO_4^{2-} 함유비가 경작지 및 목초지가 산재해 있는 S-4지점보다 훨씬 높게 나타나는 것으로 보아 이들 지역에서는 강하분진에 대한 인위적인 오염원의 영향이 상대적으로 크게 나타남을 알 수 있다. 반면에 Cl^- 과 Na^+ 성분의 함유비는 S-1, S-2, S-5지점에 비해 S-3, S-4지점이 높게 나타남을 알 수 있는데 이로 미루어 볼 때 S-3, S-4지점에서는 해염성분이 강하분진의 화학적 조성에 더욱 큰 영향을 미치고 있는 것으로 생각된다.

이와 같이 제주지역의 경우 지리적인 특성상 강하분진중의 수용성 이온성분에 대한 해염입자의 영향이 클것으로 예상되므로 강하분진의 화학적 조성을 설명하기 위해서는 해염입자의 영향을 정량적으로 고려할 필요가 있다.

Table 5. Content of water soluble ions in dustfall sampled in Cheju area.

(unit : mg/g)

Item	Water soluble anions				Water soluble cations					
	F	Cl	NO ₃	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	
Range	0.00	3.77	0.73	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	
	~	~	~	~	~	~	~	~	~	
	20.23	366.02	116.22	487.53	11.06	129.26	140.22	46.53	71.81	
Cheju area	Mean	0.91	105.17	33.97	149.28	3.69	30.48	40.50	12.28	9.40
	S-D*	2.88	88.67	26.09	101.28	3.166	23.11	30.86	8.19	11.90
	Fraction (wt, %)	0.24	27.27	8.81	38.70	0.96	7.90	10.50	3.18	2.44
S-1	Mean	0.65	93.54	29.92	169.59	3.89	34.78	37.69	9.16	8.53
	Fraction (wt, %)	0.17	24.12	7.72	43.74	1.00	8.97	9.72	2.36	2.20
S-2	Mean	0.13	93.67	37.65	190.24	3.01	37.92	39.20	14.09	16.10
	Fraction (wt, %)	0.03	21.68	8.72	44.03	0.70	8.78	9.07	3.26	3.73
S-3	Mean	2.64	180.71	42.17	172.12	5.11	23.30	55.74	17.69	9.31
	Fraction (wt, %)	0.52	35.52	8.29	33.83	1.00	4.58	10.95	3.48	1.83
S-4	Mean	0.59	85.99	19.34	59.58	3.44	13.65	36.85	9.75	5.74
	Fraction (wt, %)	0.25	36.60	8.23	25.36	1.47	5.81	15.69	4.15	2.44
S-5	Mean	0.54	72.07	40.82	155.26	3.01	42.77	33.13	10.71	7.35
	Fraction (wt, %)	0.15	19.71	11.16	42.46	0.82	11.70	9.06	2.93	2.01

* S-D : Standard deviation

본 연구에서는 각 이온성분에 대한 해염입자의 영향을 평가하기 위해 해염입자의 조성이 해수의 조성과 같다고 가정하고 해수중에서의 Na⁺에 대한 각 이온성분의 질량농도비와 강하분진중의 Na⁺에 대한 각 이온성분의 농도비를

측정지점별로 산출하여 Table 6에 나타냈다. 여기서 NO_3^- 와 NH_4^+ , F 는 모두 비해염기원 성분으로 가정하였다.

Table 6. Mass concentration ratio of each ion species to Na^+ in dustfall.

Ion Species	$(C_i/C_{\text{Na}^+})_s^*$	$(C_i / C_{\text{Na}^+})_d^{**}$				
		S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
F	-	0.017	0.003	0.047	0.016	0.016
Cl	1.797	2.482	2.390	3.242	2.334	2.175
NO_3^-	-	0.794	0.960	0.757	0.525	1.232
SO_4^{2-}	0.252	4.500	4.853	3.088	1.617	4.686
K^+	0.037	1.103	0.077	0.092	0.093	0.091
Ca^{2+}	0.038	0.923	0.967	0.418	0.370	1.291
Na^+	1	1	1	1	1	1
Mg^{2+}	0.120	0.243	0.359	0.317	0.265	0.323
NH_4^+	-	0.226	0.411	0.167	0.156	0.222

*. $(C_i/C_{\text{Na}^+})_s$:mass concentration ratio of each ion to Na^+ in sea water

**. $(C_i/C_{\text{Na}^+})_d$:mass concentration ratio of each ion to Na^+ in dustfall



Table 6에서 보면 해염 입자 (sea salt)로부터 유래될 수 있는 주요 수용성 성분의 Na^+ 에 대한 질량농도비가 해수중에서의 질량농도비 보다 대부분 높게 나타나는 것으로 보아 강하분진중 수용성 성분의 조성은 해염기원과 비해염기원(non sea salt)의 영향을 동시에 받고 있는 것으로 생각된다. 성분별로는 SO_4^{2-} 와 Ca^{2+} 성분의 질량농도비는 해수중에서의 질량농도비보다 20~30배 정도 높게 나타나는 반면에 Cl 성분은 1.2~1.8배 그리고 K^+ 와 Mg^{2+} 성분의 질량농도비는 2~3배 정도의 비교적 낮은 값을 나타냄을 알 수 있다. 이 결과로 볼 때 강하분진의 수용성 이온 성분중 SO_4^{2-} 와 Ca^{2+} 성분은 비해염 기원으로부터 유래되는 양이 해염기원으로부터 유래되는 양보다 훨씬 많으며 Cl 성분

은 대부분 해염기원으로부터 유래되고 K⁺와 Mg²⁺ 성분은 해염기원과 비해염기원의 영향을 비슷한 정도로 받고 있는 것으로 생각된다.

강하분진중 수용성 이온성분 전체에 대한 해염입자의 기여율을 파악하기 위해 식 ⑥과 같은 일련의 계산과정을 거쳐 각 측정지점에서의 해염입자 기여율을 추정하였다. 식 ⑥과 같은 방법으로 산정된 해염입자의 기여율을 각 측정지점별로 Table 7에 정리하여 나타냈다.

여기서 보면 제주지역 강하분진중 수용성 이온성분에 대한 해염입자의 기여율은 평균적으로 32.2% 정도 되어 다른 내륙지방에서 조사된 부유분진에 대한 해염기여율(10%)보다는 월등히 높고 강화, 양양 등의 해안지역에서 조사된 결과와는 비슷한 값을 보였다(문, 1992). 제주지역내의 측정 지점별 해염기여율을 비교해 보면 S-4지점에서의 해염기여율은 약 42%로 다른 지점에 비해 월등히 높으며 해안으로부터 가장 멀리 떨어진 S-5지점이 가장 낮았다. 그리고 비교적 도시화된 지역에 위치한 S-1, S-2지점이 그렇지 못한 S-3, S-4지점보다 훨씬 낮은 기여율을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Table 7. Predicted contributions of sea salt to soluble components in dustfall.

Site	Seasonal contribution (%)				Average contribution(%)
	Spring	Summer	Fall	Winter	
S-1	21.2	18.3	40.2	41.2	30.2
S-2	19.6	36.6	38.1	15.4	27.4
S-3	29.6	34.0	55.9	20.0	34.9
S-4	32.8	39.3	72.5	21.9	41.6
S-5	15.8	36.6	38.2	16.1	26.7
Average	23.8	33.0	49.0	22.9	32.2

이와 같이 S-4지점에서 해염기여율이 높게 나타나는 것은 이 지점이 바람이 강해 비산해염 발생량이 많을 뿐 아니라 해염이외의 다른 기원으로 유래한 수용성 이온성분량이 상대적으로 적기 때문으로 생각된다. 반면에 S-1, S-2지점은 인위기원으로부터 유래하여 2차적으로 생성된 입자들에 의한 수용성 성분들의 유입이 S-3, S-4지점보다 상대적으로 많아 해염기여율이 낮은 것으로 추정된다. 그리고 계절적으로는 각 측정지점별로 다소 차이가 있지만 전체적으로 여름과 가을철이 높고 봄과 겨울에는 다소 낮는데, 이는 각 지점에서의 계절별 주풍향과 풍속 그리고 강수에 의한 대기중의 해염입자 세정효과등이 복합적으로 작용하여 나타난 결과로 사료된다.

Fig. 12는 수용성 이온성분중 음이온과 양이온의 월별 변동 특성을 나타낸 것이다. Fig. 12(a)에서 보는 바와 같이 음이온인 경우 F는 전체적으로 월별 극미량 농도를 보이고 있으며 황산이온과 염소이온은 농도가 높을 뿐 아니라 월별 변동폭 또한 크게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 그리고 각 음이온 성분의 월별 변화 경향을 비교해 보면 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 성분은 서로 비슷한 변화 경향을 나타내고 있는 반면에 Cl 성분은 이들 성분과는 아주 판이한 변화 경향을 보이고 있다. 이 결과로 볼 때 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 성분은 같은 범주의 오염원으로부터 유래한 것으로 추정되며 Cl 성분은 이들과는 다른 기원으로부터 유래한 것으로 생각된다.

Fig. 12(b)에서 보면, 수용성 양이온 중 Na^+ 과 Ca^{2+} 성분은 다른 성분에 비해 농도가 높고 변화폭도 아주 크게 나타났으나 나머지 성분들은 농도도 낮고 변화폭도 크지 않은 월별 변동 특성을 보였다. NH_4^+ 성분은 기온이 낮은 늦가을부터 초봄까지 지속적으로 낮은 농도를 보이는데 이 결과를 볼 때 NH_4^+ 의 주발생원은 토양으로 기온이 높은 계절에 토양중의 NH_3 생성 박테리아의 활동이 왕성하여 대기중에는 NH_3 농도가 높고 동계에는 기온이 낮아 NH_3 생성 박테리아의 활동이 저하되어 대기중의 NH_3 농도가 낮기 때문인 것으로 판단된다(천 등 1993a, 1993b).

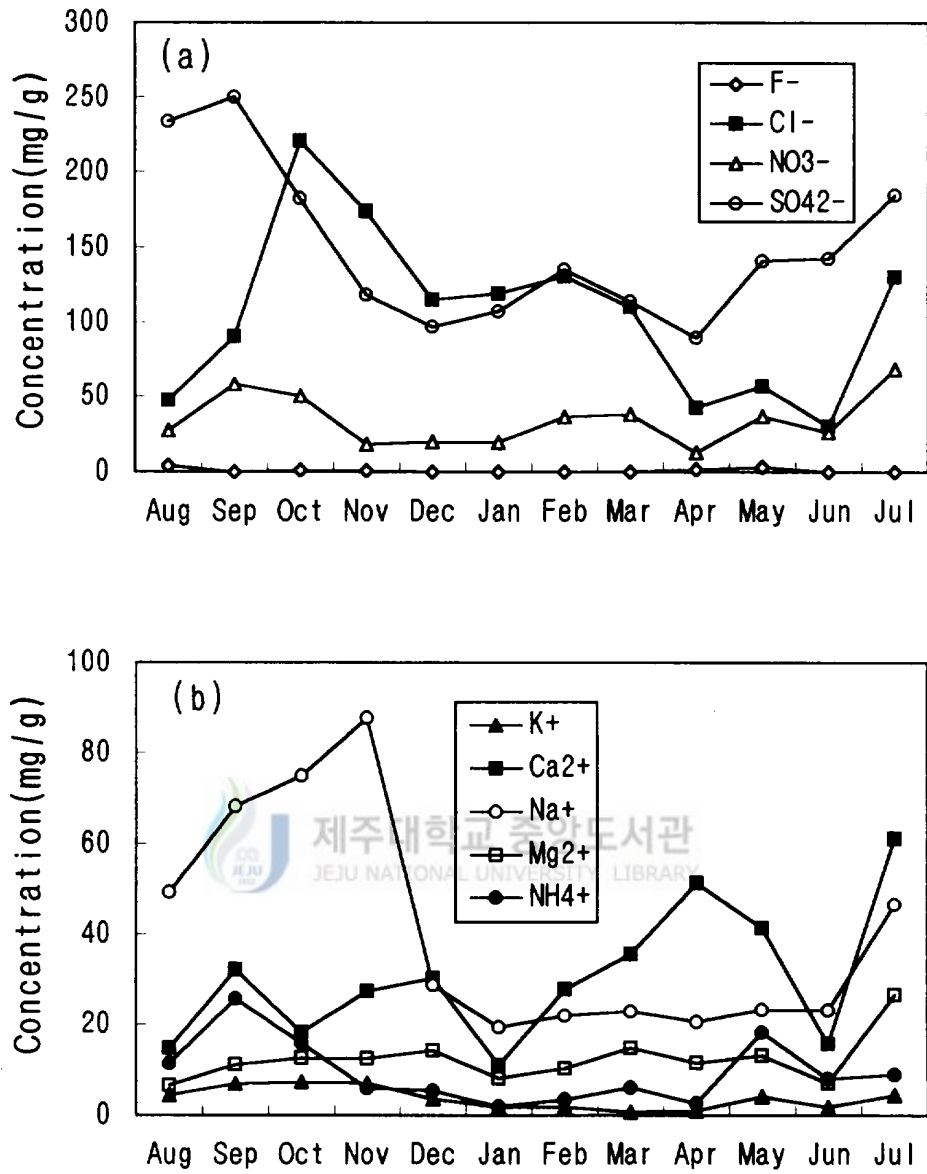


Fig. 12. Monthly variation of the concentration of each ion species in dustfall deposited on Cheju area.

(a) : anions (b) : cations

일반적으로 Ca^{2+} 은 토양에 많이 존재하는 알칼리 금속성분으로서 기후가 건조한 농사철에 지면으로부터 비산되어 대기중에 존재하다가 다시 지표로 강하하거나 빗물에 섞여 강하하여 이 기간중의 강하분진에 다량 포함되며 이와는 반대로 동계에는 토양의 동결로 인해 Ca^{2+} 비산이 억제되어 강하분진중의 Ca^{2+} 농도가 낮아진다고 보고(이 1994)된 바 있으나 제주지역은 동절기에도 표토가 동결되는 경우가 거의 없어 이와 같은 월별 변화 경향은 보이지 않은 것으로 생각된다. 한편 각 수용성 양이온의 성분별 변화 경향을 보면 Na^+ 의 월별 변화경향은 Cl^- , Mg^{2+} 등과 유사한 변화경향을 나타내며 NH_4^+ 성분은 NO_3^- , SO_4^{2-} 등과 유사한 변화 경향을 나타낸 반면 Ca^{2+} 성분은 다른 이온 성분과는 유사성이 거의 없는 변화 특성을 보였다.

2) 중금속 성분의 조성

Table 8은 본 측정기간 중 제주지역 강하분진중 중금속 성분의 함량을 조사한 결과를 나타낸 것이다. Table 8에서 볼 수 있듯이 제주지역 강하분진중의 중금속 성분의 농도 분포범위는 대부분이 매우 크게 나타났으며 토양기원의 지표성분으로 알려져 있는 Al과 Fe성분은 다른 성분에 비해 월등히 높은 농도를 나타낸 반면에 인위기원으로 알려진 Cd 등은 극미량 농도를 나타냈다. 그리고 강하분진량이 많을수록 중금속 농도가 다소 높은 경향이 있으나 측정지점간에는 매우 큰 변동폭을 나타내며 뚜렷한 경향성을 찾을 수 없었다.

제주지역의 강하분진중에 함유된 중금속 성분의 평균 농도는 $Fe > Al > Ca > Zn > Cu > Mn > Pb > Cr > Ni > Cd$ 의 순으로 나타났는데 이런 분포 양상은 서울지역 강하분진중의 중금속 함량에 대한 고(1980)의 결과와 비교해 보면 서울은 $Pb > Mn > Ni > Cu > Cr > Cd$ 의 순이었다.

Table 8. Content of heavy metals in dustfall sampled in Cheju area.
(unit : mg/g)

Item	Heavy metal										
	Al	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Ca	Ni	
Cheju area	Range	0.000 ~ 158.905	1.999 ~ 53.481	0.000 ~ 0.976	0.000 ~ 12.789	0.000 ~ 8.536	0.000 ~ 0.022	0.000 ~ 0.243	0.000 ~ 0.136	0.000 ~ 43.775	0.000 ~ 0.101
	Mean	8.294	13.194	0.253	0.625	0.697	0.001	0.051	0.029	1.299	0.024
	S·D*	21.032	8.586	0.231	1.954	1.454	0.004	0.072	0.038	5.845	0.027
S-1	Range	0.039 ~ 15.848	2.310 ~ 20.870	0.013 ~ 0.788	0.002 ~ 3.448	0.000 ~ 1.785	0.000 ~ 0.022	0.000 ~ 0.203	0.000 ~ 0.129	0.000 ~ 9.790	0.000 ~ 0.044
	Mean	3.847	10.481	0.200	0.511	0.438	0.003	0.066	0.024	0.900	0.021
S-2	Range	0.046 ~ 158.905	7.673 ~ 25.115	0.057 ~ 0.624	0.004 ~ 4.451	0.000 ~ 5.881	0.000 ~ 0.008	0.000 ~ 0.220	0.000 ~ 0.134	0.000 ~ 0.331	0.000 ~ 0.053
	Mean	19.724	14.208	0.255	0.416	0.814	0.001	0.065	0.026	0.039	0.022
S-3	Range	0.000 ~ 15.294	2.442 ~ 18.265	0.000 ~ 0.660	0.001 ~ 1.672	0.000 ~ 2.206	0.000 ~ 0.004	0.000 ~ 0.243	0.000 ~ 0.077	0.000 ~ 1.180	0.000 ~ 0.036
	Mean	2.558	9.985	0.141	0.287	0.500	0.000	0.037	0.019	0.098	0.008
S-4	Range	2.934 ~ 25.923	1.999 ~ 53.481	0.185 ~ 0.976	0.004 ~ 5.721	0.000 ~ 3.824	0.000 ~ 0.015	0.000 ~ 0.122	0.004 ~ 0.107	0.000 ~ 43.775	0.005 ~ 0.096
	Mean	12.392	20.841	0.427	0.742	0.475	0.002	0.045	0.046	5.073	0.049
S-5	Range	0.108 ~ 17.262	2.672 ~ 17.815	0.002 ~ 0.603	0.000 ~ 12.789	0.000 ~ 8.536	0.000 ~ 0.001	0.000 ~ 0.228	0.000 ~ 0.130	0.000 ~ 2.107	0.000 ~ 0.101
	Mean	2.928	10.429	0.240	1.170	1.257	0.000	0.040	0.029	0.386	0.019

* S·D : Standard deviation

또한 강하분진중에 함유된 각 중금속 성분의 기원을 추정하기 위해 각 성분별 지각농축계수(Enrichment factor, E·F)를 구하여 Table 9에 정리하여 나타냈다. 지각 농축계수는 지각중의 지표원소에 대한 각 성분의 농도비를 강

하분진층의 지표원소에 대한 각 성분의 농도비로 표현할 수 있는데, 이 값이 클수록 인위기원으로부터 유래한 비율이 높다는 것을 의미한다. 이 때 지표원소로는 대표적인 토양기원 원소로 알려진 Al 또는 Fe를 이용할 수 있는데 일반적으로 Al을 지표원소로 이용하는 경우가 많으나 본 연구에서는 강하분진층의 Al농도가 변화폭이 너무 크고 때로는 검출한계 이하로 나타나는 경우가 있어 보다 신뢰성 있는 결과를 얻기 위해 Fe를 지표원소로 이용하였다.

Table 9에서 보면 Mn, Cr, Ni에 대한 지각농축계수는 거의 1에 가까운 값을 보이고 Cu, Zn, Cd, Pb는 매우 큰 지각농축계수를 나타내며 Al과 Ca의 지각농축계수는 1 보다 훨씬 낮은 값을 보임을 알 수 있다.

Table 9. Enrichment factor of each metal element in dustfall deposited on Cheju area.

Element	Xi/Fe* in crust	Enrichment Factor					Average Enrichment Factor
		S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	
Al	1.626	0.226	0.854	0.158	0.366	0.173	0.355
Fe	1	1	1	1	1	1	1
Mn	0.019	1.004	0.945	0.743	1.078	1.211	0.996
Cu	1.1×10^{-5}	44.323	26.618	26.130	32.366	101.988	46.285
Zn	1.4×10^{-5}	29.850	40.923	35.768	16.280	86.092	41.783
Cd	4.0×10^{-6}	71.558	17.596	-	23.991	-	22.629
Pb	2.6×10^{-4}	24.220	17.596	14.252	8.305	14.752	15.825
Cr	2.0×10^{-5}	1.145	0.915	0.951	1.104	1.390	1.101
Ca	0.726	0.118	0.004	0.014	0.335	0.051	0.103
Ni	1.5×10^{-5}	1.336	1.032	0.534	1.567	1.215	1.137

*. Mass concentration ratio of each metal element to Fe in crust (Mason and Moore, 1982)

이 결과로 볼 때 Mn, Cr, Ni은 토양입자로부터 유래한 것으로 판단되는 반면에 Cu, Zn, Cd, Pb은 토양이외의 인위기원으로부터 유래한 것으로 추정된다. 한편 Ca성분의 지각농축계수가 0.1정도로 낮게 나타나는 것은 Ca성분의 대부분이 용해되어 수용성이온 형태로 존재하기 때문으로 생각된다. 이 현상은 전술한 수용성이온 성분 에 대한 해염입자의 기여율에 추정(Table 6) 결과를 잘 반영하고 있다.

한편 강하분진량에 대한 토양입자의 영향을 정량적으로 파악하기 위해 Fe를 지표원소로 이용하여 식 ⑤로부터 각 측정지점에서의 강하분진에 대한 토양입자의 기여율을 추정하였다.

식 ⑤의 과정을 통해 산정한 각 측정지점에서의 토양입자 기여율을 계절별로 정리하여 Table 10에 나타냈다.

Table 10. Predicted contributions of soil to dustfall in Cheju area.

Site	Contribution of soil (%)				Annual average contribution of soil(%)
	Spring	Summer	Fall	Winter	
S-1	22.8	34.6	18.5	7.9	20.9
S-2	34.8	25.3	27.3	26.3	28.4
S-3	27.9	11.2	7.8	33.0	20.0
S-4	34.0	33.0	56.5	43.2	41.7
S-5	27.8	15.3	11.9	28.3	20.9
Average	29.5	23.9	24.4	27.7	26.4

Table 10에서 보면 제주지역의 총강하분진량에 대한 토양입자의 기여율은 평균 26.4% 정도 되는 것으로 추정되며 측정지점별로는 S-4지점의 토양입자

기여율이 41.7%로 다른 4개 지점보다 월등히 높게 나타나는데, 이는 S-4 측정지점의 지역적 특성을 잘 반영하고 있는 결과라고 생각된다.

그리고 계절적으로는 토양입자의 기여율이 큰 차이를 나타내지는 않으나 황사현상의 영향을 받는 봄철과 건조하고 바람이 다소 강한 겨울철이 타 계절에 비해 다소 높게 나타났는데, 부유분진에 대한 토양입자의 기여율은 신(1990)의 연구결과에서도 이와 유사한 계절적 변동 특성이 있는 것으로 보고된 바 있다.

3) 강하분진과 부유분진 및 빗물의 성분비교

강하분진, 부유분진, 빗물 등 대기로부터 침착될 수 있는 침착형태에 따른 화학적조성 특성을 비교 평가하기 위해 S-5지점에서 강하분진과 함께 부유분진 및 우수를 채취하여 이들의 화학적조성을 분석한 결과는 Table 11에 나타냈다. 정밀한 비교분석을 위해서는 각 성분의 시료 채취기간이 동일하여야 하나 본 연구에서는 강하분진은 한달동안 연속적으로 채취한 시료를 사용한 반면에 부유분진은 매월 2~5회씩 24시간 동안 시료를 채취하였으며 빗물은 매 강우시에 시료를 채취한 관계로 분석결과에 대한 직접적인 비교·고찰은 다소 무리가 있을 것으로 생각되지만 월 평균 또는 측정자료 전체의 평균치를 적용하면 전체적인 경향은 파악할 수 있을 것으로 판단된다. Table 11에 나타낸 분석결과들중 부유분진과 빗물의 분석결과는 그 달의 평균값을 나타낸 것이다.

강하분진과 부유분진 및 빗물에 함유된 수용성 이온성분의 조성을 보다 명확하게 비교하기 위해 각각에 대한 이온조성비를 구한 결과를 Fig. 13에 나타냈다.

Table 11. Content of water soluble ion and heavy metal element in dustfall, TSP and rain sampled at site S-5.

Item	Dustfall(mg/g)		TSP(mg/g)		Rain(mg/ℓ)	
	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean
F	0.000 ~ 3.865	0.646	0.018 ~ 0.339	0.158	-	-
Cl	0.783 ~ 263.864	74.480	3.786 ~ 26.486	15.318	0.112 ~ 30.046	3.874
NO ₃	5.956 ~ 102.093	36.487	16.118 ~ 78.399	39.073	0.031 ~ 18.501	2.370
SO ₄ ²⁻	0.000 ~ 313.218	114.043	37.827 ~ 146.852	88.937	0.081 ~ 24.469	4.070
K ⁺	0.000 ~ 7.674	2.476	0.430 ~ 4.688	2.105	0.010 ~ 2.109	0.279
Ca ²⁺	7.906 ~ 129.262	46.437	3.055 ~ 11.218	6.883	0.065 ~ 4.534	0.829
Na ⁺	2.654 ~ 86.749	25.993	0.979 ~ 45.432	15.453	0.000 ~ 12.774	1.856
Mg ²⁺	1.288 ~ 18.271	10.826	0.768 ~ 4.604	2.610	0.000 ~ 2.409	0.335
NH ₄ ⁺	0.000 ~ 21.030	4.530	0.078 ~ 7.735	1.415	0.216 ~ 1.875	0.659
Al	0.188 ~ 17.262	3.228	0.388 ~ 8.141	2.997	-	-
Fe	2.672 ~ 17.815	11.526	3.524 ~ 13.451	7.886	-	-
Mn	0.028 ~ 0.603	0.280	0.105 ~ 0.503	0.283	-	-
Cu	0.000 ~ 12.789	1.400	0.230 ~ 1.453	0.510	-	-
Zn	0.000 ~ 8.536	1.273	0.224 ~ 2.332	0.774	-	-
Cd	0.000 ~ 0.001	0.000	0.000 ~ 0.096	0.023	-	-
Pb	0.000 ~ 0.228	0.046	0.009 ~ 0.754	0.418	-	-
Cr	0.000 ~ 0.130	0.032	0.000 ~ 0.208	0.073	-	-
Ca	0.000 ~ 1.517	0.252	0.000 ~ 9.075	2.805	-	-
Ni	0.000 ~ 0.101	0.022	0.015 ~ 0.168	0.062	-	-

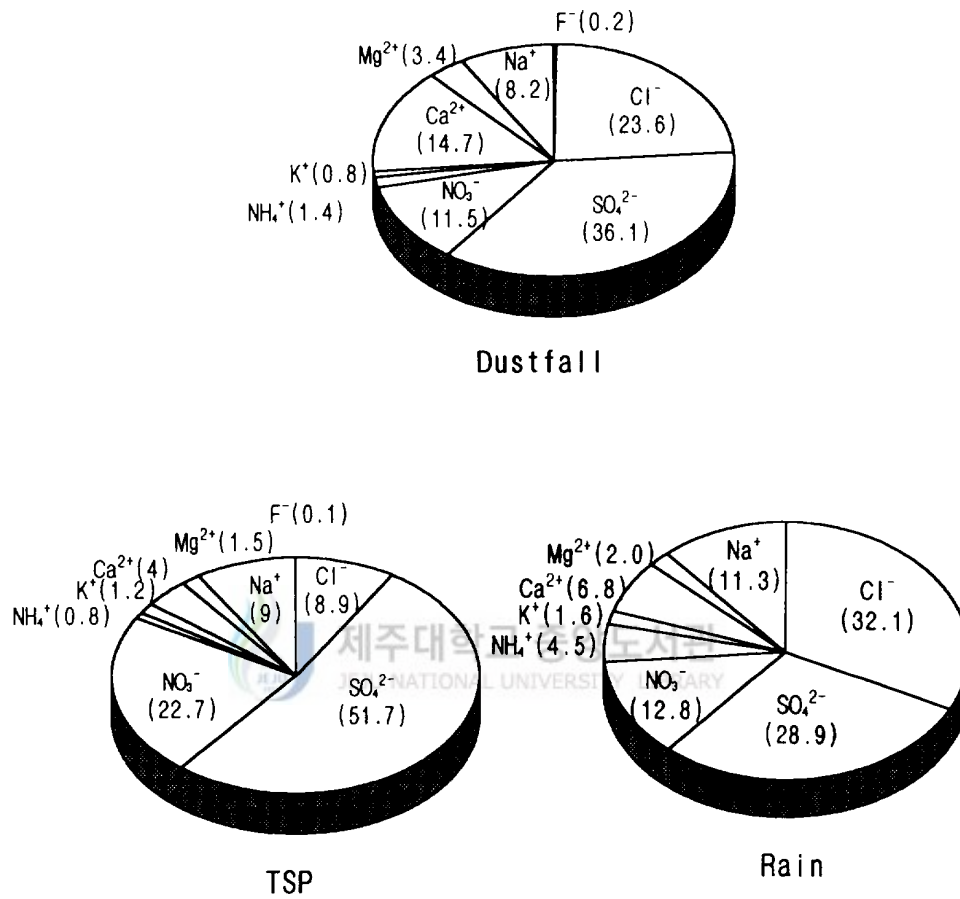


Fig. 13 Contribution of each ion species to soluble component in dustfall, TSP and rain at site S-5. (unit : %)

여기서 전체적인 이온성분의 조성비를 비교해 보면 강하분진은 부유분진과 빗물의 중간정도되는 특성을 보이는데 이는 본 연구에서 강하분진을 습성강하물과 건성강하물을 동시에 채취하는 일괄채취 방식으로 채취하였으므로 대기중의 입자상물질의 조성과 빗물의 조성에 대한 영향을 동시에 받고 있기 때문으로 사료된다.

각 수용성 이온성분의 기원을 추정하기 위해 해염기원의 평가에 이용되는 지표성분인 Na^+ 이온에 대한 각 이온성분의 질량농도비를 계산한 결과를 Table 12에 나타냈다.

Table 12. Mass concentration ratio of each ion species to Na^+ .

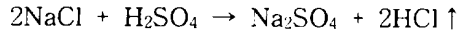
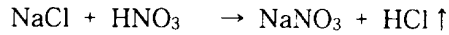
Ion Species	$(C_i/C_{\text{Na}^+})_S^*$	$(C_i / C_{\text{Na}^+})_{\text{d, t, r}}^{**}$		
		Dustfall	TSP	Rain
F	-	0.025	0.010	-
Cl	1.797	2.865	0.991	2.074
NO_3^-	-	1.404	2.529	1.277
SO_4^{2-}	0.252	4.487	5.755	2.192
K^+	0.037	0.095	0.136	0.151
Ca^{2+}	0.038	1.787	0.445	0.446
Na^+	1	1	1	1
Mg^{2+}	0.120	0.416	0.169	0.181
NH_4^+	-	0.173	0.092	0.355

*. $(C_i/C_{\text{Na}^+})_S$: Mass concentration ratio of each ion to Na^+ in sea water

** $(C_i/C_{\text{Na}^+})_{\text{d, t, r}}$: Mass concentration ratio of each ion to Na^+ in dustfall, TSP and rain

Fig. 13의 이온 조성비에서 본 바와 같이 부유분진 중의 Na^+ 이온 조성비가 강하분진 중의 Na^+ 조성비보다 높은 것으로 보아 해염입자의 영향을 크게 받는 것으로 판단되는데도 불구하고 부유분진 중의 Na^+ 에 대한 Cl의 질량농도비는 강하분진중의 질량농도비보다 훨씬 낮게 나타났다. 이러한 현상은 부

유분진은 강하분진보다 대기중에서의 체류시간이 길어 다음과 같은 "chlorine loss" 현상이 발생하기 때문으로 판단된다(Willison, 1989 ; Ohta and Okita, 1990 ; Ottley and Harrison, 1992).



또한 Fig. 13에서 본 바와 같이 인위기원 성분으로 알려진 NO_3^- 는 부유분진 중에 다소 많이 함유되어 있으며 SO_4^{2-} 성분은 강우에 비해 부유분진중의 농도비가 월등히 높은 특성을 보이는데 이는 대기중의 부유분진은 해염외에 인위기원이나 토양입자로부터 유래된 부분도 영향을 상당히 많이 받기 때문으로 생각된다. 그리고 Ca^{2+} 성분은 부유분진과 강우에 비해 강하분진중에 다량 함유되어 있는데 이 결과는 앞서도 설명된 바와 같이 강하분진은 토양입자의 직접적인 영향을 상대적으로 많이 받아 토양중에 다량 함유된 Ca 성분이 용해되었기 때문으로 사료된다. Table 13에서 보는 바와 같이 전체적으로 볼 때 수용성 이온성분에 대한 해염입자의 기여율은 빗물이 44.3%로 가장 높게 나타났으며 강하분진과 부유분진에 대한 해염입자의 기여율은 큰 차이는 없지만 부유분진이 다소 높은 특성을 보였다.



Table 13. Predicted contributions of sea salt to soluble components in dustfall, TSP and rain at site S-5.

Item	Dustfall	TSP	Rain
Contribution of sea salt(%)	26.7	29.2	44.3

한편 Fig. 14에 나타낸 강하분진과 부유분진 중의 중금속 함유비를 비교해보면 강하분진 중에는 토양기원 중금속성분들의 조성비가 높고 부유분진 중에는 인위기원 원소로 알려져 있는 중금속 성분들의 조성비가 상대적으로 높게 나타남을 알 수 있다.

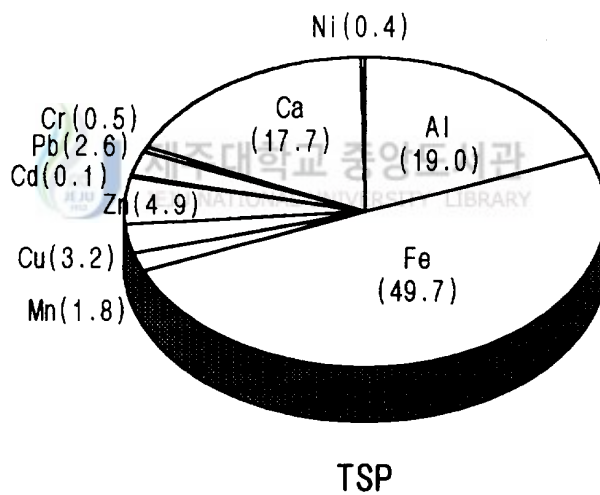
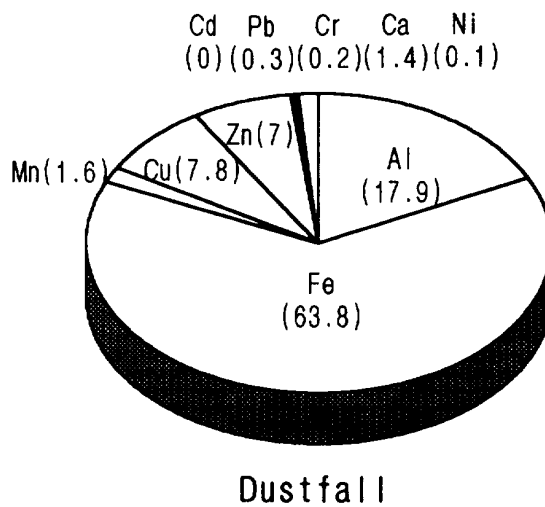


Fig. 14. Contribution of each metal element to total metal contents in dustfall and TSP at site S-5. (unit : %)

이러한 결과는 각 중금속성분에 대한 지각 농축계수를 나타낸 Table 14와 토양입자의 기여율을 측정한 결과를 정리한 Table 15에서도 확인할 수 있다. Table 14에서 보면 강하분진 중의 Cr과 Ni 성분은 대부분 토양기원에서 유래한 것으로 추정되지만 부유분진에 대해서는 인위기원으로부터 유래한 성분이 상당히 많은 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 그리고 전체적으로 볼 때 강하분진에 대한 토양입자의 기여율은 23.5% 정도인 반면에 부유분진에 대한 토양입자의 기여율은 이보다 훨씬 낮은 15.8% 정도밖에 되지 않는 것으로 추정되었다.

Table 14. Enrichment factors of each metal element in dustfall and TSP relative to crustal composition at site S-5.

Element	Enrichment factor	
	Dustfall	TSP
Al	0.172	0.234
Fe	1	1
Mn	1.279	1.889
Cu	110.422	58.792
Zn	78.890	70.106
Cd	-	72.914
Pb	15.350	203.867
Cr	1.388	4.628
Ca	0.030	0.490
Ni	1.272	5.241

Table 15. Predicted contribution of soil to dustfall and TSP at site S-5.

Item	Dustfall	TSP
Contribution of soil(%)	23.5	15.8

4) 주성분 분석(principle component analysis : PCA)

주성분 분석의 주된 목적은 결국 원자료의 통계적 특성을 잃지 않는 소수의 독립적인 변수들을 도출하기 위함이며, 이 과정에서 도출된 새로운 변수들, 즉 주성분(PC)의 해석이 용이하지 않을 경우가 실제로는 많이 나타나게 된다. 따라서 도출된 PC의 해석을 용이하게 하기 위해서 좌표축 회전기법이 흔히 적용되고 있는데, 본 연구에서는 VARIMAX기법을 채택하였다. 이 방법은 주성분 부하량이 양극화(1과 -1에 접근)되도록 좌표축을 직교변환에 나가는 방법으로서 일반적으로 가장 널리 이용되고 있는 방법이다.

제주지역 강하분진중의 수용성이온성분과 중금속성분의 분석결과에 대하여 주성분분석(PCA)을 시행한 결과를 Table 16에 나타냈다. 총 20개 변수에 대해 고유값(eigenvalue) 1.0 이상을 기준으로 할 때, 6개의 주성분 군이 선정되었으며, 이들 주성분 군에 의해서 전체 분산의 75.2%를 설명할 수 있었다.

첫 번째 주성분 군은 전체분산의 26.7%를 설명할 수 있는데, Cl^- , Na^+ , K^+ , $SS-SO_4^{2-}$, $SS-Ca^{2+}$ 이 높은 인자 부하량(0.61 ~ 0.96)을 나타내고 있어 동일한 기원에서 유래한 것으로 판단할 수 있는데 이들 성분의 일반적인 기원과 앞절에서 설명된 바와 같이 해염입자 기여율 등을 종합적으로 고려할 때 이들 성분은 해염으로부터 유래된 것으로 판단할 수 있다.

Table 16. Result of varimax-rotated PCA for Cheju area dustfall data.

Variable	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6	Communality
Cl ⁻	0.5909	-0.1528	0.0813	-0.1465	0.5087	-0.2049	0.7013
SS-SO ₄ ²⁻	0.9645	0.0094	0.1715	-0.0281	-0.0007	-0.0449	0.9625
SS-Ca ²⁺	0.9659	0.0158	0.1682	-0.0237	0.0081	-0.0353	0.9634
Na ⁺	0.9647	0.0083	0.1699	-0.0267	-0.0023	-0.0462	0.9624
K ⁺	0.8414	-0.1545	0.1733	0.0498	-0.0601	-0.0153	0.7683
NO ₃	0.2052	-0.1468	0.6814	0.2906	0.4143	0.0105	0.7842
NH ₄ ⁺	0.3318	-0.0797	0.7804	0.0123	-0.0734	-0.0335	0.7322
NSS-SO ₄ ²⁻	0.1677	-0.2403	0.7799	0.0786	0.1180	0.1833	0.7478
Cd	0.1902	0.2520	0.5524	-0.2423	-0.2694	-0.0792	0.5424
Al	-0.1400	0.7130	-0.2051	0.0556	-0.1812	0.3903	0.7582
Fe	-0.1020	0.7332	-0.1722	-0.1972	0.3243	0.0623	0.7255
Mn	-0.0337	0.6622	-0.2797	0.2057	-0.1410	0.2946	0.6668
Ni	0.1284	0.7478	0.0265	0.3594	-0.0966	-0.0773	0.7208
Cr	-0.1250	0.6436	0.3555	-0.0009	-0.3350	-0.0130	0.6687
Cu	-0.0199	0.1671	0.0046	0.8571	0.1750	-0.0971	0.8030
Zn	-0.0735	0.0443	0.0577	0.8693	-0.0856	0.2096	0.8176
NSS-Ca ²⁺	-0.2108	-0.0088	0.2714	0.1214	0.2999	0.7597	0.8000
Pb	0.0297	0.3315	-0.0878	-0.0075	-0.2312	0.8185	0.8419
Ca	0.2483	0.1753	0.0803	0.0612	-0.5454	0.0082	0.4001
Mg ²⁺	0.3058	0.0720	0.1838	0.3273	0.6615	0.0427	0.6790
Eigenvalue	5.3375	3.2216	2.3632	1.7154	1.2989	1.1093	
Pct of Var	26.7	16.1	11.8	8.6	6.5	5.5	
Cum Pct	26.7	42.8	54.6	63.2	69.7	75.2	

두 번째 주성분 군은 Al, Fe, Mn, Ni, Cr 등의 중금속성분들로써 이들의 인자부하량은 0.64~0.75 범위를 나타내고 있으며, 이들로써 전체분산의 16.1%를 설명할 수 있는데, 이 성분들은 화학적조성 특성에서 산정한 지각 농축계수 등을 함께 고려해 볼 때 토양에서 유래한 성분들로 판단된다. 그리고 세 번째 그룹은 전체분산에 11.8%를 설명할 수 있고 NO_3^- , NSS-SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cd 등이 0.55~0.79 정도의 인자부하량으로 연관되어 있는데 이 성분들은 해염입자 또는 토양입자 등의 자연적 기원의 기여율이 크지 않은 성분들로써 인위기원의 영향으로 추정된다.

한편 나머지 세 개의 주성분은 Cu, Zn과 Ca, Mg^{2+} 그리고 Pb, NSS-Ca^{2+} 성분으로 분류되는데 이 그룹들은 각각 전체 분산의 5.5~8.6% 정도를 설명할 수 있는 소규모 주성분 군들로써 이들은 국지적인 특정기원으로부터 유래한 것으로 추정되지만 본 연구범위로서는 구체적인 기원을 판단할 수 없었다.



IV. 결 론

인위적오염원이 거의 없는 제주지역 대기강하물의 화학적조성을 파악하기 위하여 5개지점에서 1995년 8월부터 1996년 7월까지 강하분진을 채취하여 강하분진량, 주요 수용성 이온성분, 중금속성분을 분석한 결과로부터 강하분진량의 시, 공간적 변화, 이온성분의 조성과 기원 등을 비교, 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제주지역의 년평균 강하분진량은 $4.944\text{ton}/\text{km}^2/\text{month}$ 로 WHO의 환경기준에 비해 훨씬 미달하는 강하량을 보였다. 그리고 각 지점별 년평균 강하분진량은 S-4지점이 $10.889\text{ton}/\text{km}^2/\text{month}$ 로 가장 높았고 S-3지점이 $2.493\text{ton}/\text{km}^2/\text{month}$ 로 가장 낮게 나타나 총 강하분진은 지역에 따라 많은 차이가 있음을 알 수 있었다. 또한 전 측정지점의 평균 수용성 강하분진량은 $2.046\text{ton}/\text{km}^2/\text{month}$ 로써 총 강하분진량의 41.4%를 차지하고 있어 타지역에 비해 수용성 강하분진량의 기여율이 다소 높은 특성을 보였다.
2. 총 강하분진량의 월별 변동폭은 $0.686\sim 33.848\text{ton}/\text{km}^2/\text{month}$ 의 범위로 아주 크게 나타났고 각 측정지점의 총 강하분진량과 불용성 및 수용성 강하분진량의 월별변동 특성은 국지적 영향을 지배적으로 받아 각 지점간에 일관된 변화경향을 보이진 않았으나 대체적으로 총 강하분진량에 대한 불용성 성분의 의존도가 다소 높게 나타났다. 또한 계절별 총 강하분진량의 변동폭은 서울지역의 변동폭보다 훨씬 크게 나타났으며 겨울, 봄, 가을, 여름의 순으로 강하분진량이 많은 특징을 보였다.
3. 강하분진중의 총수용성 성분에 대한 각 이온성분의 비율은 SO_4^{2-} 이 38.7%, Cl 가 27.27%로 전체 이온성분의 약 65% 이상을 차지해 뚜렷한 음이온 과

인현상을 보였다. 한편, Na⁺에 대한 각 이온성분의 질량 농도비를 지표로 평가할 때 수용성 이온성분의 대부분은 해염기원과 비해염기원의 영향을 동시에 받는 것으로 추정되며 강하분진중 수용성 이온성분에 대한 해염입자의 기여율은 평균 32.2%로 나타났다. 또한 수용성 이온성분중 음이온인 경우 SO₄²⁻, Cl⁻, 양이온인 경우 Na⁺, Ca²⁺ 성분이 다른 성분에 비해 농도가 높고 변화폭도 아주 크게 나타나는 월별변동 특성을 보였다.

4. 강하분진 중 중금속성분의 평균농도는 Fe > Al > Ca > Zn > Cu > Mn > Pb > Cr > Ni > Cd의 순으로 나타났다. 또한 지표원소(Fe)에 대한 지각농축계수를 볼 때 Mn, Cr, Ni은 토양기원에서 유래된 것으로, Cu, Zn, Cd, Pb은 인위기원에서 주로 유래된 것으로 추정된다. 한편 총강하분진량에 대한 토양입자의 기여율은 평균 26.4%로 나타났다.
5. 강하분진과 부유분진 및 빗물의 이온성분 조성비를 비교해 보면 강하분진은 부유분진과 빗물의 중간정도되는 특성을 보였으며 수용성 이온성분에 대한 해염입자의 기여율은 빗물>부유분진>강하분진의 순으로 나타났다. 한편, 강하분진과 부유분진에 대한 토양입자의 기여율은 각각 23.5%, 15.8%로써 강하분진에 대한 토양입자의 기여율이 훨씬 높은 특성을 보였다.
6. 제주지역 강하분진중의 수용성 이온성분과 중금속 성분의 기원을 추정하기 위해 주성분(PCA) 분석을 시행한 결과 6개의 그룹으로 분류되었는데 Cl⁻, SS-SO₄²⁻, SS-Ca²⁺, Na⁺, K⁺ 등은 해양기원, NO₃⁻, NH₄⁺, NSS-SO₄²⁻, Cd 등은 인위기원, Al, Fe, Mn, Ni, Cr 등은 토양기원 성분들로 추정되고 나머지 3개의 그룹은 특정 군소 기원으로부터 유래한 것으로 판단된다.

V. 참 고 문 헌

- Ahamed F. M., R. P. Singh and Aarif H. E., 1990, Chemistry of atmospheric precipitation at the Western Arabian Gulf Coast, *Atmos. Environ.*, 24A(12), 2927~2934.
- Ataman O. Y., Idrees F. Al-Momani, M. A. Anwari, S. Tuncel, C. Kose and G. Tuncel, 1995. Chemical Composition of precipitation near an industrial area at Izmir, Turkey. *Atmos. Environ.*, 29(10). 1131~1143.
- Baeyeus W., F. Dehairs and H. Dedeurwaerder, 1990. Wet and Dry Deposition Fluxes above the North Sea, *Atmos. Environ.*, 24A(7), 1693~1703.
- 최재영, 1987, 한국동해안 지역의 도시와 농촌에서 대기로부터의 강하분진량 측정에 관하여, 영남대학교 환경대학원 석사학위논문
- 최만식, 이선기, 최재천, 이민영, 1995. 소백산 대기중 입자상 물질의 화학적 특성에 관한 연구(II), 한국대기보전학회지, 11(2), 191~198.
- 정장표, 1993, 부산시 부유분진의 특성과 오염원 기여도에 관한 연구, 서울대학교 대학원 토목공학과 공학박사학위 논문
- 천만영, 이영재, 김희강, 1993a, 도시 대기중에서 $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s,aq})-\text{HNO}_3(\text{g})-\text{NH}_3(\text{g})$ 의 평형에 관한 연구(II), 한국대기보전학회지, 9(2), 154~159.
- 천만영, 이영재, 김희강, 1993b, 환경대기중에서 Nitrate의 생성에 관한 연구(II), 한국대기보전학회지, 9(3), 216~221.
- 大森多敏一, 1984, 酸性雨の物理と化學, 公害と對策, 20(10). 79~84.
- Godish T., 1988. Air Quality, Lewis Publishers, 113p.
- 日本環境廳大氣保全局, 1977, 浮遊粒子狀物質汚染の解析・豫測, 環境衛生セン

- ター, 1~24.
- 강병욱, 강공언, 김민영, 1992. 서울시 강하분진중 수용성 성분의 강하량, 한국 대기보전학회지, 8(4), 240~246.
- Kasahara M., K. Takahashi, M. Shimada, 1984, Identification and apportionment of Release sources of particulate matters in the atmosphere, J. Japan Soc. Air Pollut., 19(5), 337~358.
- 김동술, 김희강, 김신도, 김태오, 1990. 수용모델을 이용한 강하분진의 농도분포에 관한 연구, 대한환경 공학회지, 12(1), 1~9.
- 김민영, 이완중, 최금석, 김장열, 이용기, 이길화, 전용성, 임채국, 박상현, 1989, PbO₂ Candle Method 및 Deposit Jar에 의한 서울지역 대기오염도 조사, 서울특별시 보건환경연구원보, 25(22), 194~210.
- 고명숙, 서울시내 강하분진 중의 중금속 함량에 관한 조사, 이화여자대학교 일반대학원 석사학위논문
- 이창호, 1990, 분쇄 작업장내에서 포집된 강하분진의 입도분포와 화학조성, 영남대학교 환경대학원 석사학위논문
- 이종훈, 1994, 서울지역에서의 강하분진의 거동 및 특성에 관한 연구, 건국대학교 일반대학원 석사학위 논문
- Mason B. and C. B. Moore, 1982, Principles of Geochemistry, Smith-Wyllie intermediate geology series, ISSN 0196-427X, 42~51.
- 문승택, 1992, 부유입자상물질에 대한 해염입자의 기여율에 관한 연구, 건국대학교 대학원 공학석사학위논문
- Ohta S., T. Okita, 1990, A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo, *Atmos. Environ.*, 24A(4). 815~822.
- 玉置元則, 1990, 地球規模大氣汚染に關連する簡易測定法, 環境技術, 19(4), 218~231.
- Ottley C. J., R. M. Harrison, 1992, The speatial distribution and particle

- size of some inorganic nitrogen, sulphur and chlorine species over the North sea, *Atmos. Environ.*, 29A(9). 1689~1699.
- 박승조, 1989. 대기오염물 조사방법, 동화기술, 31-40.
- 박연호, 1992, 대기 Aerosol 입자중 이온성분의 거동에 관한 연구, 동아대학교 일반대학원 석사학위논문
- Peters N. E. and R. S. Reese, 1995. Variations of weekly Atmospheric Deposition for Multiple Collectors at a site on the shore of Lake Okeechobee, Florida. *Atmos. Environ.*, 29(2). 179~187.
- Poissant L., Jean-Pierre Schmit and P. Beron, 1994. Trace Inorganic elements in rainfall in the Montreal Island. *Atmos. Environ.*, 28(2). 339~346.
- Rojas C. M., J. Injuk and Rene E. V. Grieken, 1993. Dry and Wet Deposition Fluxes of Cd, Cu, Pb and Zn into the Southern Bight of the North Sea. *Atmos. Environ.*, 27A(2). 251~259.
- Scudlark J. R., Kathryn M. Conko and Thomas M. Church, 1994. Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake Bay: CBAD Study year 1 Results. *Atmos. Environ.*, 28(8). 1487~1498.
- 신찬기, 1992, 서울시 일부지점의 대기오염농도와 기상인자의 관련성에 관한 연구, 한양대학교 환경과학 대학원 공학석사학위논문
- 신은상, 1990, 대기부유분진에 대한 토양입자의 기여율에 관한 연구, 건국대학교 대학원 공학석사학위논문
- Stern A. C., 1976, Air Pollution, Academic Press, 2nd Ed, 1(80), 3 : 393~412.
- Stohlgren T. J. and D. J. Parsons, 1987, Variation of Wet Deposition Chemistry in Sequoia National Park, California, *Atmospheric Environment*, 21(6), 1369~1374.

- Stoker. H. S., L. S. Spencer, 1976, Environmental Chemistry air and water pollution, 84~102.
- Twomey S., 1977, Atmospheric aerosols, elsvier scientfic publishing company, Amsterdam Oxford-New York, 302p.
- West L. M. and Feagley S. E., 1995, The chmical Composition of Atmospheric Deposition Collected From six Loulslana sites From 1983 to 1992, *Atmos. Environ.*, 29(11). 1211~1217.
- Willison M. J., 1989, Chloride aerosol in central Northern England, *Atmos. Environ.*, 21(12), 2231~2239.
- Witte W. H., E. S. Macias, 1987, Particulate nitrate mesurments in rural areas of the western United States, *Atmos. Environ.*, 21(12), 1471~1486.
- 原宏, 1991, 酸性雨(酸性雨とそのメカニズム). *J. Japan Soc. Air Pollut.*, 26(2), A33 ~ A40.
- 우상윤, 1994, 청정지역에서 입자상물질의 특성에 관한 연구, 건국대학교 산업대학원 석사학위논문
- Wu Z. Y., M. Han, Z. C. Lin and J. M. Ondov, 1994. CBAD Study, Year 1: Sources and Dry deposition of selected elements in Aerosol particles. *Atmos. Environ.*, 28(8), 1471~1486.
- Zahang X., R. Arimoto, Z. An, T. Chen, G. Zhang, G. Zhu and X. Wang, 1993, Atmospheric Trace Element over Source Regions for Chiness Dust : Concentrations, Sources and Atmospheric Deposition on the Loess Plateau, *Atmospheric Environment*, 27A(13), 2051~2067.

감사의 글

부족함이 많은 나에게 본논문의 결실을 위해 논문구상에서 마무리 정리단계까지 따뜻한 조언과 아낌없는 충고로 제자신을 일으켜 주시던 허철구 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

또한 양질의 논문을 완성하기 위하여 심사과정에서 본 연구를 물심양면으로 지도해 주시고 말씀하게 조언해주신 허 목 교수님, 이기호 교수님께도 깊은 감사를 드리며 항상 관심을 보여주시고 격려를 해주신 오윤근 교수님, 김상규 교수님, 이용두 교수님께도 감사를 드립니다.

항상 바쁜 와중에도 실험과 논문의 자료편집을 위해 밤늦게까지 도와준 박용이 선생에게 특히 감사드리며, 굶은일을 마다하지 않고 실험이 끝날때까지 도와준 강춘희, 강용호, 김희준 학생에게도 고마움을 전합니다. 예비실험 할 때부터 장비를 자체 제작하여 도와주고 비바람을 맞으며 setting해준 김봉철, 오창용, 그외 대기오염실험실 후배들에게 고마움을 드리며, 서로의 고통을 함께한 김형철, 현익현, 임진숙, 송영철, 고인범 학생과 여러친구들에게 이 자리를 빌어 고마움을 전하고자 합니다. 또한 여러모로 도움과 관심을 보여준 해양환경공학과 여러분께도 고마움을 표합니다.

업무가 바쁜 와중에도 불구하고 배움의 여건을 마련해 주신 봉종현 기상청장님을 비롯한 제주기상대장님, 기상청 직원 모든분들의 따뜻한 위로와 협조에 대해서도 심심한 사의를 표합니다. 또한 그동안 직장에서 많은 채찍질을 해주신 이철형 대장님을 비롯 손칭장님, 김진배, 최만규, 조화형, 조영순, 김용수 과장님, 그리고 4기 동기생 여러분께 이글로 대신 사의를 표합니다.

오늘날까지 오직 희생으로 보살펴주신 어머니님, 그리고 열심히 학업에 전념할수 있게 2년동안 성은이를 돌봐준 수연엄마 진숙처제, 항상 어려움에 처해 있을 때 아낌없는 격려와 도움을 주신 형님과 마음쓰게한 형수님, 늘 궁지에

몰렸을 때 자기일 같이 도와준 송창우기자님, 그외 친·척이 모든가족, 그리고 항상 재물을 부리고 아빠의 따스한 손길을 바라는 딸 성은에게 작은 보람을 드립니다.

마지막으로, 어려움속에서도 온갖 뒷바라지를 마다하지않고 하는일마다 헌신적으로 옆에서 위로해주고 격려를 해준 이세상에서 가장 사랑하는 아내 해숙에게 장미꽃 한 송이 대신 이 작은 보람을 바칩니다.

