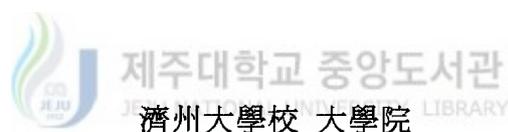


碩士學位論文

제주지역 대기 에어로졸의 분석에 관한 연구:  
한라산 1100 고지와 고산 지역 에어로졸의  
조성 비교



化學科

韓智淑

1998年 12月

Analysis of Atmospheric Aerosols in Cheju Island :  
Comparison of Aerosol Compositions between the 1100 Site  
in Mt. Halla and the Kosan Site

Ji-Suk Han

(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

1998. 12.

제주지역 대기 에어로졸의 분석에 관한 연구 :  
한라산 1100 고지와 고산 지역 에어로졸의 조성 비교

指導教授 姜 昌 禧

韓 智 淑

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

1998年 12月

 제주대학교 중앙도서관  
韓智淑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

1998年 12月

# 목 차

ABSTRACT .....	i
List of Tables .....	iii
List of Figures .....	iv
I. 서 론 .....	1
II. 실 험 .....	4
1. 측정 설비 및 기기 .....	4
1) 측정 설비 .....	4
2) 사용기기 .....	4
2. 에어로졸 시료 채취 및 분석 .....	5
1) 시료의 채취 .....	5
2) 시료의 전처리 .....	6
3) 양이온 분석 .....	6
4) 음이온 분석 .....	7
III. 결과 및 고찰 .....	8
1. 수용성 양이온 및 음이온 분석 결과 .....	8
2. 분석 신뢰도 조사 .....	11
3. 계절별 농도 변화 .....	14
4. 성분들간의 상관관계 비교 .....	29
5. 해염입자의 영향 .....	32
6. 토양입자의 영향 .....	34
7. 요인 분석 .....	36
IV. 결 론 .....	38
참 고 문 헌 .....	40

## ABSTRACT

The atmospheric aerosols have been collected with aerosol samplers installed at the 1100m site located at the Halla mountain and at the Kosan site in Cheju island from March, 1997 to May, 1998. The compositions of water-soluble ions have been analyzed in order to investigate the seasonal variation of aerosol compositions and the characteristics of aerosols. The reliability of analytical data, the seasonal concentration changes, enrichment factor and factor analysis have been investigated in this study.

The correlation coefficients for the sum of the cation and anion equivalent concentrations showed the values  $r=0.938$  for the 1100 site data and  $r=0.930$  for the Kosan site data, respectively, and it has been found that the reliability of the analytical data was in quite good satisfaction.

The  $\text{NH}_4^+$  concentration were higher than the other ions during all seasons at the 1100 site, however, at the Kosan site, the  $\text{NH}_4^+$  concentrations were higher than the other ions during the spring and summer, but the  $\text{Na}^+$  concentrations were higher than the other ions during the fall and winter. The mean concentrations of anions were in the order of  $\text{SO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$  during all seasons at the 1100 site and the mean concentrations of anions were in the order of  $\text{SO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$  during the summer, fall and winter, but  $\text{SO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$  during the spring at the Kosan site.

The amounts of total suspended particulates (TSP) were in the range of 17.6 ~ 41.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  with the highest concentrations in spring season due to the yellow sand effect. And the particulates with the size less than 3.3 $\mu\text{m}$  were more than 56.3% of all the aerosols. Most of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  components were found in the fine particles(0.43~2.1 $\mu\text{m}$ ), and  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{K}^+$  components were found mostly in the coarse particles(2.1~7.0 $\mu\text{m}$ ), while  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Cl}^-$  components were found through of all size particles.

From the investigation of the sea-salt effect with the enrichment factors, the  $\text{SO}_4^{2-}$ ,

$\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{K}^+$  were found to be suspended to the air due to the other factors rather than sea-salt effect. And in the effect of soil with the enrichment factors, the  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{NH}_4^+$  were found to be introduced into the air through the other path but the soil itself.

Three sources were identified by factor analysis using the SPSS program. The explanation ability of first, second and third Principal Component were 35.5%, 32.5%, 18% of total variance at the 1100 site. The sources classified by factor analysis were found to be anthropogenic source, soil, and sea salt, respectively. For the Kosan site, those were 33%, 31%, 22% of total variance, and the sources were found to be sea salt, anthropogenic source, and soil, respectively.

## List of Tables

Table 1. Mean concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water soluble ions aerosols. ....	9
Table 2. Data quality control parameters and % imbalance. ....	12
Table 3. Seasonal comparison of cations and anions mean concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) between the Kosan site and the 1100 site. ....	19
Table 4. Partical size and seasonal concentration( $\mu\text{g}/\text{m}$ ) of TSP. ....	24
Table 5. Partical size and mean concentraton( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of major ions. ....	24
Table 6. Concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble ions in fine, coarse and total particles. ....	26
Table 7. Cross corralation for all components. ....	31
Table 8. Seawater enrichment factors(EF) calculated from analytical data of aerosols. ....	33
Table 9. Soil enrichment factor(EF) calculated from analytical data of aerosols. ..	35
Table 10. Results of varimax factor matrix. ....	37

## List of Figures

Figure 1. Mean compositions of water-soluble ions. ....	10
Figure 2. Correlation of $T_{\text{Cation}}$ versus $T_{\text{Anion}}$ . ....	13
Figure 3. Daily variations of $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ concentrations. ....	20
Figure 4. Daily variations of $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ concentrations. ....	21
Figure 5. Seasonal comparisons of cation concentrations. ....	22
Figure 6. Seasonal comparisons of anion concentrations. ....	23
Figure 7. Comparison of seasonal variations of TSP concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). ....	25
Figure 8. Concentrations of $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ in various particle sizes. ....	27
Figure 9. Concentrations of $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ in various particle sizes. ...	28
Schem 1. Analytical procedure for atmospheric aerosol analysis. ....	7

# I. 서 론

대기중에 부유되어 있는 에어로졸 입자들은 직접적으로는 빛의 산란, 흡수 등에 의해 지구의 복사평형에 영향을 미치며, 간접적으로는 구름 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 미칠 수 있기 때문에 중요한 대기오염 물질중의 하나로 분류되고 있다. 에어로졸은 발생기원에 따라 입자의 크기, 밀도, 흡습성 등의 물리적 특성과 중금속, 수용성 성분의 함량 등 화학적 조성이 다양한 특성을 보이며 에어로졸의 이러한 물리적, 화학적 특성을 규명하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다(Huebert *et al*, 1998).

분진은 입자크기에 따라 크게 두 가지로 구분되며 2.5 $\mu\text{m}$  이상의 입자를 조대입자(coarse particle), 2.5 $\mu\text{m}$  미만의 입자를 미세입자(fine particle)로 분류 한다. 조대입자는 비산된 토양 입자, 해염 등과 같이 기계적 분쇄 과정을 거쳐 생성되며 대부분 자연적 발생원에 의해 생성된다. 조대입자는 일반적으로 대기중에서의 체류시간이 짧고 호흡시 비강에서 걸러지기 때문에 인체에 대한 피해는 상대적으로 적은 편이다. 그러나 입자크기가 2.5 $\mu\text{m}$  이하의 미세입자는 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 의해 발생된 오염물질과 기체상 오염물질(SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, VOCs 등)이 입자상으로 전환된 2차 입자로 구성되어 있다. 이러한 미세입자는 황산염, 강산, 암모늄, 질산염, 유기화합물, 중금속 등을 포함하고 호흡시 폐 내부까지 깊숙히 흡수되기 때문에 인간의 건강에 피해가 큰 것으로 알려져 있다. 일부 연구 결과에서는 대기분진이 폐렴, 폐 기능 손실, 천식 등 호흡기 질환 뿐만아니라 심장혈관, 암발생과도 크게 관련이 있는 것으로 보고되고 있다(U. S. EPA, 1996).

우리나라도 극히 일부를 제외한 대부분의 대도시에서 분진 농도가 환경 기준치를 넘고 있어 이를 관리하기 위한 대책 마련이 시급한 상태이다. 우리나라에서는 총부유분진(Total Suspended Particulate, TSP)과 PM<sub>10</sub> 기준을 신설하여 1995년 1월 1일부터 시행하고 있으며, 기준치는 TSP가 연평균 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (일평균 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 이하, PM<sub>10</sub>이 연평균 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (일평균 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 이하로 규정하고 있다. (김선태 외, 1997)

대기부유분진의 소멸과 지표면으로의 침착은 두 가지 기본 경로로 이루어지며, 첫째는 중

력, 충돌, 확산에 의한 건식침착(dry deposition), 둘째는 강우, 안개, 응축 등에 의한 습식침착(wet deposition)이다. 대기중으로 방출되는 황산화물, 질소산화물 등은 강수에 의한 습식침착으로 제거되기도 하며, 입자상 물질로 전환되어 건식침착으로 제거되기도 한다. 이러한 침착현상은 산성우, 시정 거리, 오염물질의 장거리 수송 등에 영향을 미치며, 토양, 수계, 동식물 생태계는 물론 인공 구조물의 수명에도 영향을 주고 있다. 또 대기분진은 장거리 이동에 의해 인접국가에도 영향을 미칠 수 있기 때문에 단기적이고 국지적인 대기질 변화 보다는 장기적이고 보다 광범위한 연구의 필요성이 요구되고 있다.

동북아 지역은 최근 급속한 산업화 정책으로 다량의 오염물질을 배출하고 있고 태평양 연안 여러 국가들의 대기오염에 크게 영향을 미칠 것으로 예상되고 있다. 이러한 영향을 조사하기 위하여 대기오염물질의 장거리 이동에 대한 연구가 선진국들을 중심으로 활발히 이루어지고 있다. 이와 관련된 대표적 연구로는 International Global Atmospheric Chemistry (IGAC)이 주관한 East Asia/ North Pacific Regional Experiment (APARE), NASA가 주관한 Pacific Exploratory Mission-West (PEM-WEST), 그리고 Perturbation of East Asian Continental Air Mass to Pacific Oceanic Troposphere (PEACAMPOT) 등이 있다(Hoell *et al.*, 1996; Hatakeyama *et al.*, 1995).

특히 최근에는 에어로졸의 영향을 집중적으로 조사하기 위해 국제공동연구인 ACE (Aerosol Characterization Experiment) 프로젝트가 WMO 산하 IGAC의 주관하에 계획되었으며, 이미 1995년과 1997년에 호주 남쪽 타스매니아와 대서양에서 ACE-1과 ACE-2 실험을 수행하여 남반구와 유럽 대륙의 인위적 에어로졸 및 아프리카 사막 먼지의 유출에 대한 조사를 끝낸 상태이다. 그리고 2001년에는 에어로졸을 다량으로 발생시키는 것으로 알려져 있는 동아시아와 북서태평양 지역에서 에어로졸의 집중 관측과 연구를 위한 ACE-Asia 프로젝트가 계획되고 있다. 이 ACE-Asia의 수행을 위하여 제1차 기획 회의가 1997년 11월에 일본의 나고야에서 개최되었으며, 제 2차 기획 회의(2nd ACE-Asia Planning Meeting)가 1998년 11월에 우리나라 제주도에서 개최되었다(Hueber and Bates, 1998).

대기부유분진은 기체상 오염물질과 함께 오염 정도를 확인하는데 아주 중요한 요소이며 에어로졸은 대기중에서 기류를 타고 이동할 수 있기 때문에 오염농도 변화는 지역적인 영향을 많이 받는 대도시 지역 보다는 오염원으로부터 격리된 청정지역에서의 측정이 필요하다 (Akimoto and Narita, 1994). 대기오염물질의 장거리 이동에 관한 연구를 수행하기 위해서는 자체 오염원이 없는 청정지역에서 오염물질의 양을 지속적으로 측정해야 하며, 동아시아 지역의 대기오염물질 이동 현상을 규명하기 위한 지상 측정소로는 대만의 Kenting, 홍콩의

Kato-Crooked Island, 중국의 Waliguang Mountain, 일본의 Okinawa, 그리고 우리나라에서는 제주도가 가장 적합한 지역으로 꼽히고 있다(Carmichael *et al.*, 1997). 우리나라와 중국, 일본을 포함하는 동북아시아 지역은 최근의 급속한 산업발달과 더불어 많은 양의 대기오염 물질을 배출하고 있으며, SO<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub>의 대부분이 중국에 의해 배출되는 것으로 추정되고 있다. 또 이 지역에서는 서풍이 지배적이어서 중국의 풍하지역인 우리나라와 일본에서는 중국에서 발생한 오염물질에 의한 산성 대기오염물질의 강하량이 크게 증가하고 있는 것으로 평가되고 있다. 특히 한반도는 중국에서도 공업화가 가장 빠른 북동부 해안 공업지대와 거리가 가깝고 편서풍 지역에 위치하고 있어서 중국 공업화 영향을 가장 직접적으로 받고 있는 것으로 알려져 있다(김용표 등, 1996). 이러한 주변국가의 오염 영향을 평가 하기 위해서는 순간적이고 국지적인 영향을 피할 수 있는 청정 지역에서의 지속적인 대기질 관측이 필요하다(Carmichael *et al.*, 1997; 문길주의 1997). 제주도는 산업시설이 거의 없고 인구밀도가 낮아 국내에서는 가장 청정지역이며 중국과 일본의 중앙에 위치하여 주변국가들의 오염 영향을 측정하기에 아주 적합한 지역이다.

본 연구는 국내 청정지역인 한라산 1100 고지와 고산 지역에서 에어로졸을 연속적으로 채취하고 에어로졸 중의 주요 수용성 양이온 및 음이온 성분의 농도를 분석하여 에어로졸 조성의 계절별 변화, 발생기원, 오염 특성을 조사, 비교한 결과이다. 이러한 연구는 제주도 대기 환경의 장기적 변화는 물론 장거리 이동에 의해 주변국가로부터 유입된 오염물질의 영향을 효과적으로 평가하고 한반도에 영향을 미칠 수 있는 대기오염원과 그 이동경로를 규명하기 위한 중요한 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## II. 실험

### 1. 측정 설비 및 기기

#### 1) 측정 설비

1100 고지 측정소는 인가와 멀리 떨어진 한라산 중턱의 해발고도 1100m 지점(33°21' 23" N, 126°27' 46" E)에 위치해 있으며 제2횡단도로에서 서쪽으로 약 500m 떨어져 있다. 측정소 주변에는 한국통신망 운영소와 군 파견대가 있으나 이 곳의 상주 인원이 소수이고, 이동오염원, 점오염원, 면오염원에 의한 영향을 비교적 적게 받고 있는 제주도에서도 가장 청정한 지역에 속하는 곳이다. 반면에 고산 측정소는 제주도 북제주군 한경면 고산리 소재 제주 고층레이다 기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300m 정도 떨어진 곳(북위 33°17', 동경 126°10')으로 바다와 접해 있으면서 해발 72m인 언덕위에 위치해 있다. 고산 측정소로부터 가장 가까운 거리에 위치한 도로는 국도 12호선으로 이곳에는 1일 약 3,326대 정도의 차량통행이 있으나 현장 관측소와는 약 2km 정도 떨어져 있어서 이동오염원에 의한 영향이 크지 않은 곳이며, 측정소로부터 가장 가까운 마을이 약 1km 정도 떨어져 있어서 면오염원의 영향도 크지 않은 곳이다.

두 측정소에는 측정기기를 탑재하고 작동에 적합한 온도, 습도 등을 유지시키면서 장기간 동안 측정기기를 원활히 가동시키기 위해 1100 고지 측정소에는 실내 면적이 3평 정도인 소형 컨테이너와 5kw의 전원 설비를 갖추었고, 고산 측정소는 5평 정도의 컨테이너와 10kw의 전원 설비를 갖추었다. 그리고 지속적인 에어로졸 시료 채취를 위하여 두 측정소 모두 aerosol sampler를 이 컨테이너 내부에 탑재하였고, 컨테이너 내부는 측정 장비의 습기, 온도에 의한 기기고장 및 기기 오작동을 방지하기 위하여 에어컨 및 제습기를 사용하여 항상, 항상 습 조건을 유지하였으며, AVR을 사용하여 안정한 전원을 공급하였다.

#### 2) 사용기기

##### (1) Aerosol Sampler

시료는 두 지역에서 모두 High Volume Tape Sampler를 이용했으며 일본 KIMOTO

ELECTRIC사에서 제작한 Model 195A를 사용하였다. 이 aerosol sampler는 roll type의 teflon filter(PTFE)를 사용하여 연속적으로 시료를 채취할 수 있는 자동시스템이며, 시료의 채취시간을 임의로 조절할 수 있다. High Volume Tape Sampler는 측정소의 컨테이너 내부에 탑재하여 흡입관 (길이 6m, 내경 38mm인 flexible hose)은 컨테이너의 천정 측면을 관통시켜 1100 측정소는 지상 약 5m, 고산 측정소는 지상 약 6m 높이의 에어로졸이 포집될 수 있도록 고정시켰다. 또 TSP 측정용 aerosol sampler로는 일본 Kanomax사 Model AN-200 Andersen Air Sampler를 사용하였다.

#### (2) 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.

#### (3) Ion Chromatograph

에어로졸의 주요 수용성 음이온 성분  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 미국, DIONEX사의 Model DX-500 Ion Chromatograph를 사용하여 분석하였다. 이 때 음이온 분리용 칼럼은 IonPac AG4A-SC / IonPac AS4A-SC를 사용하였으며, 검출기는 conductivity detector를 사용하였다.

#### (4) UV-Visible Spectrophotometer

수용성 양이온 성분중에서  $\text{NH}_4^+$  이온은 Indophenol 법에 의해 비색법으로 분석했으며, 이 때 사용한 분광광도계는 스위스 KONTRON사의 Model UVIKON860 UV - Visible Spectrophotometer이다.

## 2. 에어로졸 시료의 채취 및 분석

### 1) 시료의 채취

에어로졸시료는 High Volume Tape Sampler와 PTFE(polytetrafluoroethylene) filter를 사용하여 1997년 3월 부터 1998년 5월 까지 1100 고지에서 총 256개, 고산 지역에서 총 196개

를 채취하였다. 시료 채취시 공기의 유속은 대략 150~170L/min이 되도록 조절하였으며, 채취 시간은 24시간 단위로 봄철에는 매일, 나머지 기간에는 3일 간격으로 채취하였다. PTFE 필터는 100 mm × 10 m 크기의 롤테이프형으로 테프론 재질이며, 한 개의 롤테이프가 완전히 감길 때 마다 sampler로부터 filter를 분리하여 수용성 성분을 분석하였다. 총 공기의 유량은 recording chart에 기록된 유속과 비교하여 계산하였다.

## 2) 시료의 전처리

PTFE filter는 에어로졸 시료가 포집된 부분을 원형으로 잘라낸 뒤 수용성 이온 분석에 사용하였으며, 3~5월 봄철에 채취한 필터들은 2등분하여 이 중 한 개는 수용성 성분 분석에, 나머지 부분은 중금속 분석에 이용하였다. 수용성 이온 분석용 필터는 에탄올 0.5mL에 침적시킨 후 초순수 (17.8-18 MΩ) 50 mL를 가하여 초음파 세척기에서 30분간 초음파 분쇄 후 다시 shaker에서 1시간 진탕시켜 수용성 성분들을 용출시켰다. 이 때 용기는 125 mL 용량의 PE 또는 PP병 (Nalgene)을 사용하였으며, 세척후 1차 증류수로 1회, 다시 초순수로 2회 반복 세척하여 오염에 의한 분석오차를 최대한 방지하였다. 용출액은 0.45 μm membrane filter와 주사기를 사용, 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) 및 음이온 (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 분석용 시료로 이용하였다.

## 3) 양이온 분석

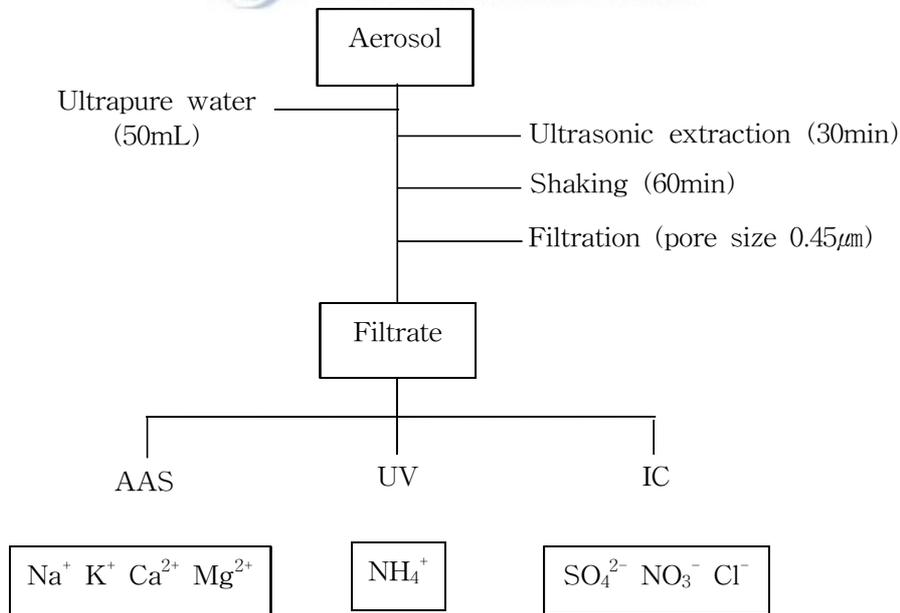
NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 등의 수용성 양이온 분석에는 앞에서 전처리를 거친 시료용액을 사용하였으며, 이 용액은 항상 4°C 냉장실에 보관한 상태로 사용하였다. 이 중 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 양이온은 원자흡광광도법으로 분석하였으며, 원자흡광광도법에서 검량선 작성시 사용한 표준용액의 농도는 Na<sup>+</sup> = 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 μg/mL, K<sup>+</sup> = 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 μg/mL, Ca<sup>2+</sup> = 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 μg/mL, Mg<sup>2+</sup> = 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 μg/mL 이고, 표준용액은 MERCK사의 1000 ppm 용액을 초순수를 사용하여 필요한 농도로 희석시켜 조제하였다. 이 때 원자흡광광도계의 분석 조건은 다음과 같다.

AAS	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Fuel Gas	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /Air	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /Air	N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /Air
Slot Length(cm)	10	10	5	10
Detection Wavelength(nm)	589.0	766.5	422.7	585.2

$\text{NH}_4^+$ 는 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 정량분석하였다. 이 때 검량선 작성시 사용한 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준급 시약  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (99.999 %)과 초순수를 사용하여 조제하였다.

#### 4) 음이온 분석

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  음이온은 앞의 방법으로 전처리를 거친 시료용액을 4°C 냉장실에 보관한 채로 소량 분취하여 사용하였으며, Ion Chromatography 법으로 동시에 분석하였다. 이 때 검량선 작성시 사용한 표준용액의 농도는 대부분  $\text{Cl}^- = 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 \mu\text{g/mL}$ ,  $\text{NO}_3^- = 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 \mu\text{g/mL}$ ,  $\text{SO}_4^{2-} = 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 \mu\text{g/mL}$  이며, 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준급 시약  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (99.999%),  $\text{KNO}_3$  (99.99%),  $\text{NaCl}$  (99.99%)과 초순수를 사용하여 실험실에서 조제하였다. IC는 Dionex 사의 DX-500 Ion Chromatograph를 사용하였고, 이들 음이온의 분리조건은 Sample Volume = 25 $\mu\text{L}$ , Eluent = 2.4 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  / 2.25 mM  $\text{NaHCO}_3$ , IonPac AG4A-SC Guard Column, IonPac AS4A-SC Separator Column 이다.



**Scheme 1.** Analytical procedure for atmospheric aerosol analysis.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 수용성 양이온 및 음이온 분석 결과

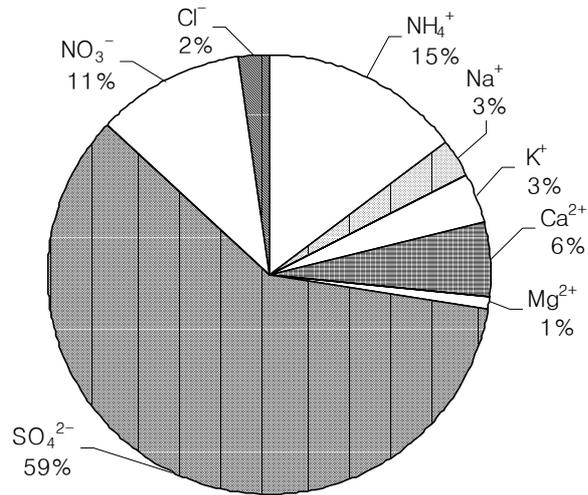
1997년 3월부터 1998년 5월까지 계절별로 두 측정소에서 채취한 에어로졸 시료들에 대해  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 수용성 양이온과  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  수용성 음이온을 분석하여 평균농도를 표 1에 요약하였고, 그 결과를 중국, 일본, 그리고 국내 강화도에서 측정된 데이터와 비교하였다. 우선 1100 고지 분석결과를 살펴보면 양이온의 함량은  $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ , 음이온의 함량은  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 순으로 나타났다. 이 중  $\text{NH}_4^+$ 의 농도는  $1.11\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 전체 양이온 성분의 53%를 차지하였고,  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도는  $4.51\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 전체 음이온 성분의 82%를 차지하여 수용성 양이온과 음이온 중에서 가장 높은 농도를 보였으며 그림 1을 보면 알 수 있듯이 주요 구성성분  $\text{SO}_4^{2-}$ (59%),  $\text{NH}_4^+$ (15%),  $\text{NO}_3^-$ (11%)의 함량이 전체 성분의 85%를 차지했다. 고산 지역에서는 양이온과 음이온 함량이 각각  $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 순으로 나타나 1100 고지와는 달리 양이온 성분중에서는  $\text{Na}^+$ 이  $1.50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 최고치를 나타냈다. 그러나 음이온은 1100 고지와 동일하게  $\text{SO}_4^{2-}$ 가  $7.01\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 최고치를 나타냈다. 이는 양이온과 음이온 성분중에서 각각 36%, 68%에 해당되는 양이며 주요 구성성분  $\text{SO}_4^{2-}$ (48%),  $\text{NO}_3^-$ (12%),  $\text{Na}^+$ (11%),  $\text{Cl}^-$ (11%),  $\text{NH}_4^+$ (9%)의 함량이 전체 성분의 91%를 차지했다. 두 측정소에서 분석된 수용성 성분들을 살펴보면 모든 성분들이 고산이 1100 고지 보다 높은 농도를 보이고 있고, 그 전체 비율은 약 1.4배 정도인 것으로 조사되었다. 특히 해염 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 고산이 1100 고지 보다도 월등히 높아 3.4~9.4배의 농도를 보였다. 또 타 지역과의 비교 결과 고산지역은 일본의 Kogoshima, Tsushima와 비슷한 수준의 농도를 보이고 있고, 국내 강화도 지역보다는 다소 낮은 경향을 보였다. 그러나 1100 고지 지역은 타 지역에 비해 가장 낮은 농도를 보였으며, 특히 중국의 산업도시인 Nanjing에 비하면  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 농도가 각각 4.6, 29.6배가 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	1.11	0.23	0.26	0.43	0.07	4.51	0.84	0.16	4.46
Kosan	1.22	1.50	0.50	0.57	0.24	7.01	1.67	1.46	6.64
*Kangwha	2.03	1.40	1.50	1.08	0.34	-	3.99	2.04	6.51
*Kogoshima	2.28	1.99	0.36	0.87	0.41	-	1.65	2.19	8.98
*Tsushima	1.73	2.18	0.35	0.60	0.27	-	1.98	2.14	6.91
*Jinan	2.53	0.94	2.08	5.71	0.35	-	10.83	1.22	12.66
*Nanjing	3.13	1.60	4.15	10.33	0.81	-	24.85	3.23	20.57

\* Reference : Carmicheal *et al.*(1997), Aerosol composition at Cheju island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), p6057

1100 site



Kosan site

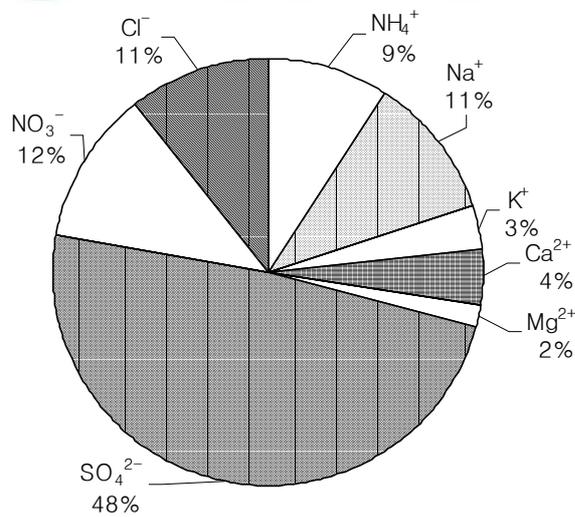


Fig. 1. Mean compositions of water-soluble ions.

## 2. 분석 신뢰도 조사

에어로졸의 수용성 성분을 정확히 모두 분석한다면 이론적으로 수용성 음이온과 양이온의 당량농도 합 즉,  $T_{\text{Anion}}$ 과  $T_{\text{Cation}}$ 은 일치해야 한다. 그러나 본 연구에서는 에어로졸의 수용성 성분 중 주요 성분만을 분석하였기 때문에  $T_{\text{Anion}}$ 과  $T_{\text{Cation}}$ 간에는 어느정도 차이를 보일 것으로 예상된다. 하지만 본 연구에서 분석된 에어로졸 시료들은 비슷한 성분으로 구성되기 때문에 분석 데이터에서  $T_{\text{Anion}}$ 과  $T_{\text{Cation}}$ 간의 차이가 모든 시료에 대해 어느정도 일관성을 보일 경우 일반적으로 분석 신뢰도가 증가할 것으로 보인다. 즉, 그림 2에서 상관계수가 1에 가까울수록 분석 신뢰도가 높다고 볼 수 있다. 에어로졸의 수용성 음이온 당량농도합과 양이온 당량농도의 합은 다음식에 의해서 구했고, 식에서  $C_i$ 는 이온  $i$ 의 농도( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ),  $Z_i$ 는 이온  $i$ 의 당량수,  $W_i$ 는 이온  $i$ 의 질량이며,  $m$ 은 음이온의 수,  $n$ 은 음이온과 양이온의 수를 나타낸다(심상규외, 1994; Khwaja and Husain, 1990).

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

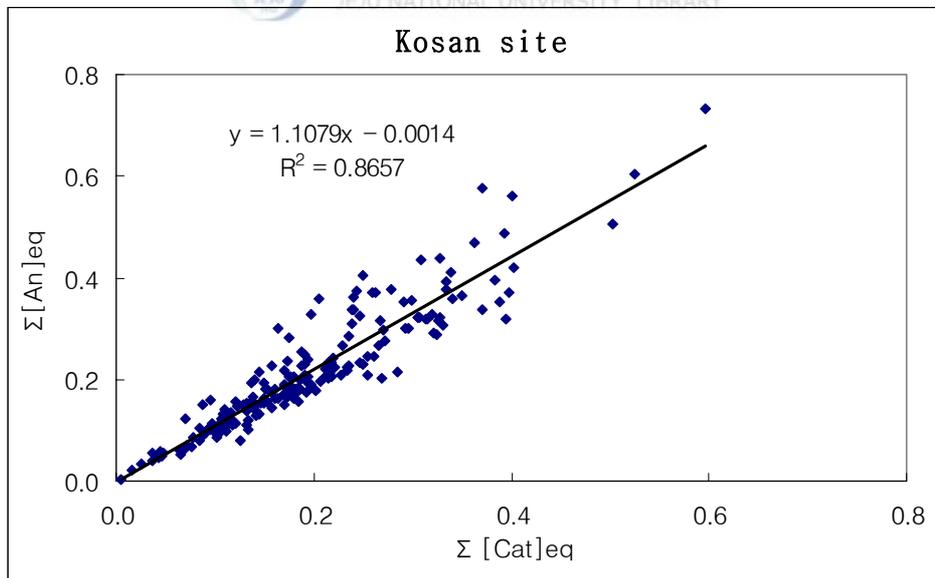
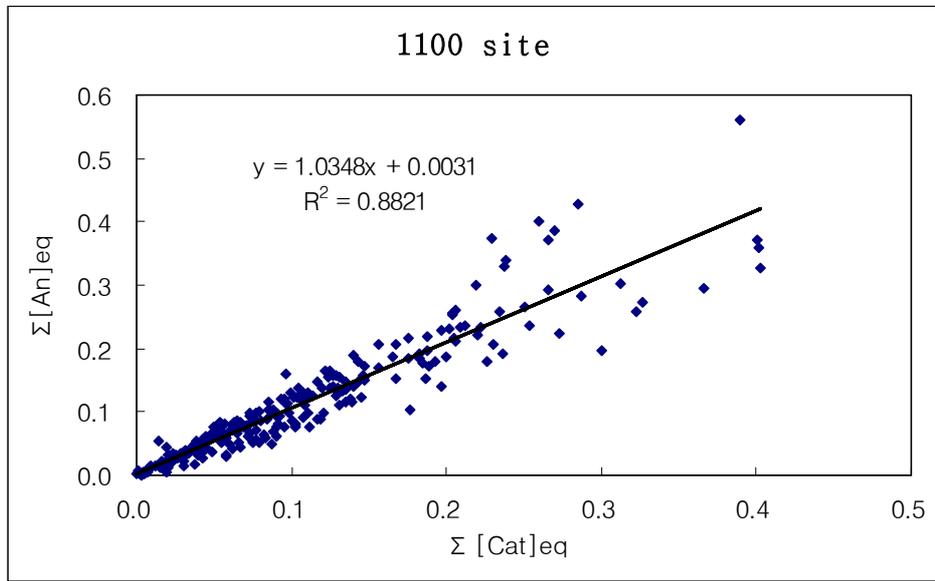
$$T_{\text{Cation}} = \sum_{i=m+1}^n C_i Z_i / W_i$$

본 연구에서 수행한 에어로졸 분석 결과들에 대해 이와 같은 방법으로 두 양간의 상관계수를 구하여 분석 정밀도를 조사한 결과를 표 2에 수록하였고, 수용성 양이온의 총합과 음이온의 총합에 대한 이온수지를 그림 2에 나타냈다. 두 측정소의 분석 데이터들에 대해 상관 계수를 구해 본 결과 1100 고지는 0.938을 나타냈고, 고산 지역은 0.930를 나타내 이들 분석 결과들은 비교적 신뢰도가 높은 것으로 확인되었다. 그리고 그림 2에서 기울기를 보면 1100 고지는 0.882, 고산 지역은 0.8657로 나타나 두 곳 모두 음이온 당량농도 총합이 양이온 당량농도 총합보다 약간 큰 것으로 나타났다. 또한 모든 시료의 분석 결과들에 대해 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합간의 불균형(imbalance) 정도를 조사해 본 결과 1100 고지는 전체 256개의 시료중에 94.5%의 데이터가 50%-imbalance 이하의 값을 보였으며 나머지 5.5%가 50%-imbalance 이상의 값을 나타내었다. 반면 고산 지역은 전체 196개의 시료중에 98.0%의 데이터가 50%-imbalance 이하의 값을 보였으며 나머지 2.0%만이 50%-imbalance 이상의 값을 나타내었다(Ayers and Manton, 1991).

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

Regression results	1100 site	Kosan site
Number of point	256	196
Slope	1.0348	1.1079
Intercept	0.003	-0.0014
Correlation coefficient(r)	0.938	0.930
% Imbalance		
<10% Imbalance	66	94
10~20% Imbalance	73	52
20~50% Imbalance	103	46
>50% Imbalance	14	4

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



**Fig. 2.** Correlation of  $T_{\text{cation}}$  versus  $T_{\text{anion}}$ .

### 3. 계절별 농도 변화

연구 기간 동안 계절별로 High Volume Tape Sampler를 사용하여 채취한 에어로졸 시료에 대해 주요 수용성 성분의 조성을 분석하고 이들의 계절별 농도를 표 3에 수록하였다. 그리고 각 성분들에 대해 일별 변화 경향을 그림 3~4에 나타냈으며, 또 계절별 변화를 방사형 그래프로 비교하여 그림 5~6에 나타내었다. 수용성 성분중에서 양이온 성분의 계절별 변화를 살펴보면 1100 고지에서는 봄, 여름, 가을 겨울 모두  $\text{NH}_4^+$  성분이 다른 성분들에 비해 월등히 높은 농도를 보였으며, 봄, 여름철 농도는 각각  $1.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가을, 겨울철의  $0.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 높은 경향을 보였다. 반면에 고산 지역은 봄, 여름에는  $\text{NH}_4^+$  성분이 증가하나 가을, 겨울에는 감소추세를 보이면서  $\text{Na}^+$ 보다 낮은 농도로 분포하고 있음을 확인할 수 있다.  $\text{NH}_4^+$ 은 동물의 배설물, 비료, 식물의 부식 등에 의해 주로 배출되며 이중 약 80%정도가 동물의 배설물에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다(Sutton *et al.*, 1998; Howells, 1995). 두 측정소에서 봄과 여름철에  $\text{NH}_4^+$  농도가 증가하는 이유는 계절적 요인으로 비료의 사용량 증가 및 높은 기온과 관련이 있는 것으로 보인다.  $\text{NH}_3$ 의 발생량을 결정하는 가장 중요한 인자는 생물학적 활성(biological activity)과 온도이다(Pio *et al.*, 1996). 일반적으로  $\text{NH}_3$ 는 비료의 사용량 증가에 따른 인위적 영향으로 봄철에 가장 높은 농도를 나타낸다(Carmichael *et al.*, 1996). 반면에 여름의 경우 동물의 배설물이나 식물의 부패가 높은 기온의 영향으로 활발히 이루어지면서  $\text{NH}_3$ 의 발생량이 증가하는 것으로 판단된다.  $\text{Na}^+$ 의 경우 1100 고지, 고산 지역의 계절별 농도는 각각  $0.15 \sim 0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.19 \sim 1.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 지리적으로 바다와 가까이 인접해 있는 고산 지역이 1100 고지에 비해 5~13배 정도 높은 농도를 보였다. 그리고 1100 고지는 계절별 변화가 거의 없는 반면 고산 지역은 다른 계절에 비해 가을철에 농도가 가장 높게 나타났으며 이때의 일변화( $\text{SD}=1.43$ )가 가장 큼을 확인할 수 있었다. 이전 분석 결과들을 보면 일반적으로 고산 지역에서는 풍속이 강한 겨울철에 해염의 영향을 가장 많이 받는 경향을 보였었다(Carmichael *et al.* 1997). 그러나 1997년 겨울의 경우 가을철보다도 농도가 낮게 나타나고 있는데 이러한 원인은 이 시기에 이상기온으로 예년에 비해 많은 비가 내렸고 세정효과로 인해 전체적으로 부유분진양이 감소하면서 해염성분의 양도 감소한 것으로 판단된다.  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농도를 보면 1100 고지와 고산 지역의 계절별 평균 농도가 각각  $0.13 \sim 0.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.27 \sim 0.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 두 지역 모두 봄에 농도가 증가하고 있다. 제주지역의 계절별 주 풍향을 보면 대체적으로 봄에는 북서 계절의 풍향이 주류

를 이루고 있고, 여름에는 남동 계절, 가을에는 북동 계절, 그리고 겨울에는 북풍이 주류를 이루고 있어 일년중 70%가 대륙의 영향을 받는 것으로 나타났다(Carmichael *et al.*, 1997). 주로 북서 계절이 우세한 봄에  $\text{Ca}^{2+}$  농도가 이처럼 크게 증가하는 것은 이러한 풍향과 상관성이 큰 것으로 보인다. 특히 황사 영향을 크게 받는 봄철에 이와 같이  $\text{Ca}^{2+}$  농도가 증가하는 것은 제주지역의 대기질이 중국의 영향을 많이 받고 있음을 의미하며, 봄철에 중국의 황사가 다량으로 제주지역 대기부유분진에 유입되고 있음을 잘 뒷받침해 주고 있다(Kotamarthi and Carmichael, 1993; Iwasaka *et al.*, 1988; Okada *et al.*, 1987; Okada *et al.*, 1990). 주로 해양기원을 나타내는  $\text{Mg}^{2+}$ 와 대부분 토양에서 유래되는 것으로 알려진  $\text{K}^+$ 의 농도를 살펴보면 1100 고지에서는 황사시기가 겹쳐있는 봄철에 두 성분 모두 농도가 증가하는 반면, 고산 지역에서는  $\text{K}^+$ 은 97년 봄,  $\text{Mg}^{2+}$ 은  $\text{Na}^+$ 과 함께 가을철에 농도가 증가하면서  $\text{K}^+$ 은  $\text{Ca}^{2+}$ 과 그리고  $\text{Mg}^{2+}$ 은  $\text{Na}^+$ 과 비슷한 계절 변화 양상을 보이고 있다. 따라서 1100 고지에서  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 은 토양의 영향을 많이 받고 있으나 고산 지역에서  $\text{K}^+$ 은 토양으로부터,  $\text{Mg}^{2+}$ 은 해염성분으로부터 유래되었을 가능성이 큰 것으로 보인다.

에어로졸에서 해염입자와 토양입자의 양을 뺀 나머지 성분은 주로 인위적 요인에 의해 발생되며, 인위적 요인에 의해 발생하는 대표적인 대기오염 성분으로는  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 를 들 수 있다.  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$  발생의 인위적 요인으로는 주로 자동차와 난방 연료의 사용에 기인하고 있다. 반면에  $\text{HCO}_3^-$  (비해염 황산 이온)는 화산 폭발 등의 자연발생적 요인에 의해, 또  $\text{NO}_3^-$ 는 낙뢰, 녹색식물의 연소 등의 자연발생적 요인에 의해서 대기중에 존재하기도 하지만 대체적으로 이들 두 성분은 대부분 인위적 요인에 의해 발생되고 있다.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 는 대부분 기체상 대기오염물질이 입자로 전환되는 과정에서 생성되는 2차 입자이며, 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 보고되고 있다(Harrison *et al.*, 1998; Seinfeld, 1986). 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 통과할 수 있기 때문에 관리가 필요한 것으로 지적되고 있다(Appel *et al.*, 1978). 이러한 성분들은 계절적인 농도 변동 폭이 크며, 봄철의 황사현상, 여름철의 광화학 반응, 겨울철의 고농도 배출 등 기상이나 지역적 특성에 따라 대기중의 전환과정에 영향을 많이 받게 된다. 수용성 성분중 음이온 성분의 농도크기를 살펴보면 1100 고지에서는 사계절 모두  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 순을 보였으나 고산 지역에서는 봄에  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ , 여름, 가을, 겨울에  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 의 순으로 나타났다.  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 두 지역에서 모두 다른 성분들에 비해

월등히 높은 농도를 보이면서 주풍향이 북풍인 봄철에 가장 높은 농도를 보였고, 두 곳 모두  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 가 전체  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 질량농도 중 92%이상을 차지하여 인위적인 오염원의 영향을 크게 받고 있는 것으로 확인되었다.  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 선구물질인  $\text{SO}_2$ 는 고산 지역에서 지역적인 난방에 의한 영향은 거의 받지않는 다는 보고가 있다(홍민선 외 1992). 따라서 봄철에  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 증가하는 이유는 외부의 영향일 가능성이 큰 것으로 보인다.  $\text{NO}_3^-$ 의 농도 범위는 1100 고지는  $0.16\sim 1.25\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 고산 지역은  $0.76\sim 2.07\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 두 지역 모두  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 와 마찬가지로 특히 봄철에 농도가 크게 증가함을 알 수 있었다. 이 역시  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 와 마찬가지로 북서계열의 풍향이 우세한 봄에 농도가 크게 증가하는 것으로 보아 황사시기에 토양입자와 함께 대륙에서 장거리 이동했을 가능성이 큰 것으로 판단된다.  $\text{Cl}^-$ 은 앞의  $\text{Na}^+$ 과 유사하게 1100 고지의 경우에는 4계절 모두 비슷한 농도 분포를 보이면서 전체적으로 아주 낮은 농도를 보인 반면, 고산 지역에서는 북동계열이 우세한 가을철에 특히 높은 농도를 보이고 있다. 그리고 그림 3, 그림 4에서 보면 알 수 있듯이 해염입자의 주요 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 이 동시에 고산에서 채취한 에어로졸에 비해 1100 고지에서 낮게 나타났으며 1100 고지가 고산 지역에 비해 해염입자의 영향을 훨씬 덜 받고 있음을 알 수 있다. 그리고 본 연구에서 분석된 고산 지역의 수용성 성분들 중  $\text{NH}_4^+$ 을 제외한 모든 성분들이 전체적으로 여름철에 그 농도가 감소하는 경향을 보였다.



한편 1996년 여름부터 1998년 봄까지 본 연구 기간을 포함해 2년간 1100 고지에 Anderson Sampler를 설치하여 부유분진을 입자 크기별로 8단계로 분리, 채취하고 계절별로 대기부유분진의 총량(TSP)을 측정하여 그 결과를 표 4~5에, 또 부유분진농도의 계절별 변화를 그림 7에 나타내었다. 대기 부유분진의 성분인 토양입자, 해염입자, 탄화물질 등은 여러 유해성 물질들 즉, 중금속, 각종 이온성 물질, 다환방향족탄화수소를 비롯한 발암성 유기물질들을 흡착 또는 내포한 상태로 존재한다(Querol *et al.*, 1998).  $5\mu\text{m}$  이상의 에어로졸 입자들은 대부분 호흡시 코 점막 등에 의해 제거되지만,  $2.5\mu\text{m}$  미만의 미세입자들은 호흡시 쉽게 폐속으로 침투된다(Berico *et al.*, 1997). 폐속으로 침투된 미세입자들은 규폐증, 진폐증, 탄폐증, 폐종양 등의 폐질환, 기관지염, 기관지 천식 등의 호흡기질환과 또 폐암 등 발암의 원인이 되기도 하며 이밖의 대사 장애, 소화기 장애, 정신신경 장애, 시력 감퇴 등 대기오염이 인체에 미치는 피해는 대단히 크다. 대기 부유분진의 입자 크기는 호흡기내로 흡수되는 정도에 따라 인체에 크게 영향을 주기 때문에 건강 측면에서 중요한 요인이 되고 있으며 크기 변화에 따라 가시도에도 그 영향이 큰 것으로 알려져 있다(백남준 등, 1994; 허문영 등, 1990;

John *et al.*, 1990; Appel *et al.*, 1985). 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.

연구 기간 중 Anderson Sampler를 사용하여 측정된 총부유분진의 양은  $17.6\sim 41.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위로 황사의 영향이 큰 봄철에 가장 높은 농도를 보였고, 입도분포는  $3.3\mu\text{m}$  이하 미세입자의 함량이 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 57.0%, 71.6%, 56.3%, 66.0%를 차지했다. 그리고 연구기간 동안 수용성 성분을 분석한 결과 양이온은  $\text{NH}_4^+$ 이  $0.796\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 양이온 중에서 40%를 차지했고 음이온 중에서는  $\text{SO}_4^{2-}$ 가  $3.704\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 음이온 중에서 80%를 차지했다. 한편 전체 시료의 수용성 성분의 입도별 분포를 보면  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 은 각각 97%, 80%, 77%, 79%가  $2.1\mu\text{m}$  이하의 미세입자에 함유되어 있고,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 은 각각 60%, 55%가  $2.1\sim 4.7\mu\text{m}$  사이의 입자에 포함되어 있으며,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 모든 범위에 골고루 분포하고 있는 것으로 조사되었다. TSP와 각 이온에 대한 미세입자의 기여정도를 알아보기 위해서  $2\mu\text{m}$ 을 경계로 한 미세입자(FP)와 전체입자(TP)의 비를 계절별로 구해 표 4와 6에 수록하였다. TSP의 FP/TP 비는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 0.364, 0.611, 0.447, 0.514로 여름철에 미세입자의 기여가 가장 크고 봄철에는 조대입자의 기여가 큰것으로 나타났다. 토양입자의 경우 입경이 보통  $2\mu\text{m}$ 보다 크기 때문에 봄철에 황사의 영향으로 다른 계절에 비해 토양입자의 유입이 많아져 조대입자의 기여가 큰 것으로 판단된다(Seinfeld, 1986). 한편 각 성분의 계절별 입경분포 경향을 보면  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  성분은 여름철에는 미세입자에, 봄철에는 조대입자에서 상대적으로 높은 농도를 보였고,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 은 여름철에는 미세입자, 겨울철에는 조대입자에서 높은 농도를 보였다. 그리고  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 은 4계절 모두 미세입자에서 높은 농도를 보였다. 국내 도시지역에서 에어로졸을 분석한 결과를 보면  $\text{SO}_4^{2-}$  성분은 대체로 계절에 상관없이 미세입자에서 높은 농도를 보이는 반면,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ 는 겨울철에는 미세입자에서, 여름철에는 조대입자에서 농도가 높은 것으로 조사되고 있다(최금찬 외, 1994). 그러나 본 연구에서는  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 이와 같은 경향을 보이거나  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ 는 다른 경향을 보이고 있다.

또한 각 성분들에 대해 계절별로 입도분포에 따른 농도 변화를 그림 8~9에 비교하였다. 그림에서 보면  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  성분은 계절에 상관없이 미세입자에 많이 함유되어 있지만 특히 봄철에 미세입자에서 그 농도가 가장 높음을 확인할 수 있고, 봄철의 경우  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  성분은 조대입자에서도 농도가 증가함을 알 수 있다.  $\text{SO}_4^{2-}$ 입자는 기온이 높은 여름철에 승화성이 높은  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  등의 물질이 가스상으로 휘산된 후 생성된 가스상  $\text{NH}_3$ 와 결합하여 미세입자에서의 농도를 증가시킨다. 반면 봄철에는  $\text{CaSO}_4$ 의 형태로 조대입자인

토양성분과 결합하고 있는것으로 알려져 있다(최금찬 외, 1994; Sirois, 1992). 그리고  $\text{NO}_3^-$  는 일반적으로 기온이 높은 여름철에는 조대입자에 주로 포함되나 기온이 낮은 겨울철에는 미세입자 영역에서 농도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 봄철에 조대입자 영역에서 증가를 보였을 뿐 이와는 다른 경향을 보이고 있다. 반면에  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 대체로 조대입자에서 농도 증가를 보이고 있으나  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 여름과 가을,  $\text{Mg}^{2+}$ 는 가을,  $\text{Ca}^{2+}$ 은 여름에 미세입자 영역에서도 농도가 증가하는 경향을 보였다.



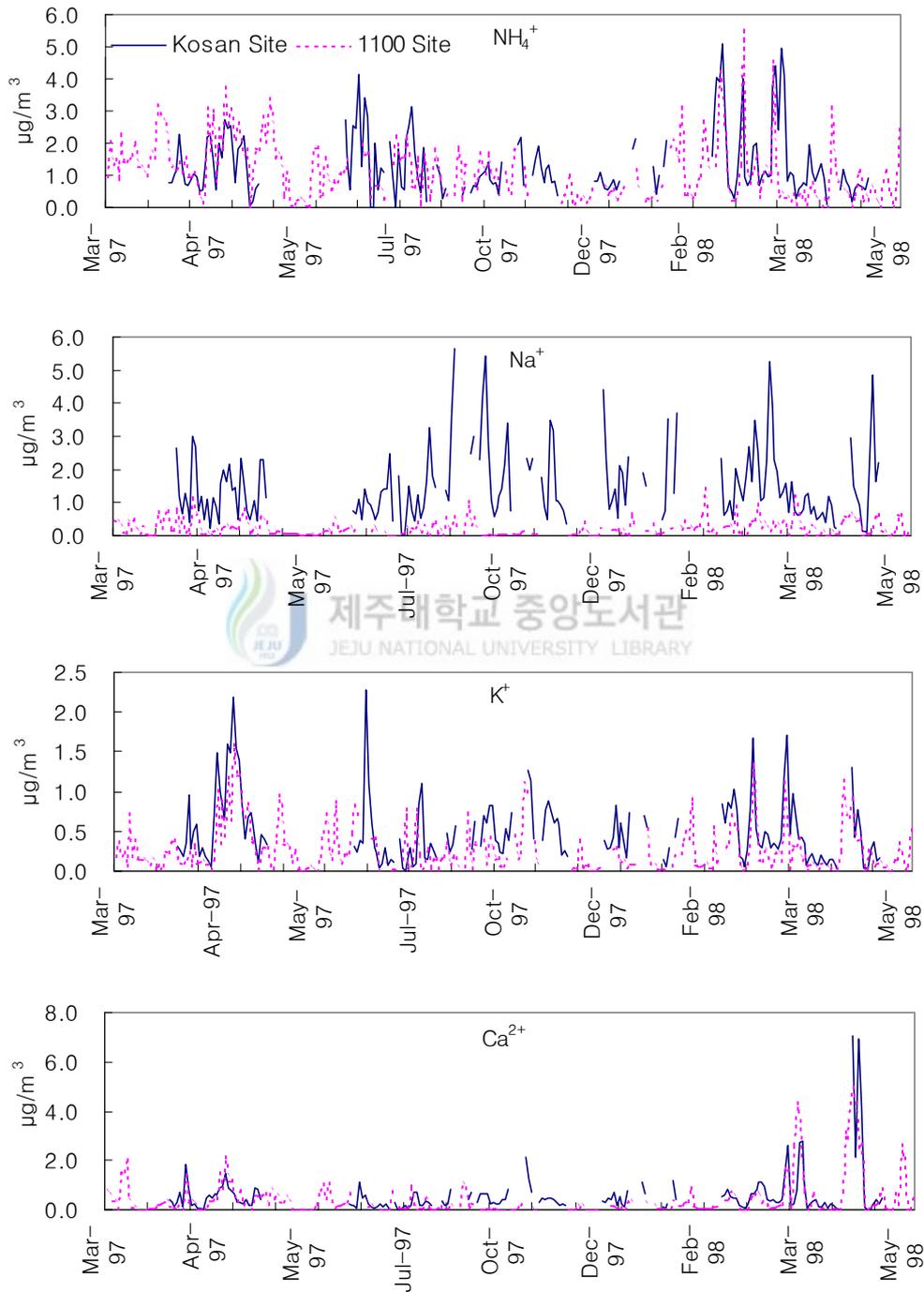
**Table 3.** Seasonal comparison of cations and anions mean concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) between the 1100 site and the kosan site.

**(1100 site)**

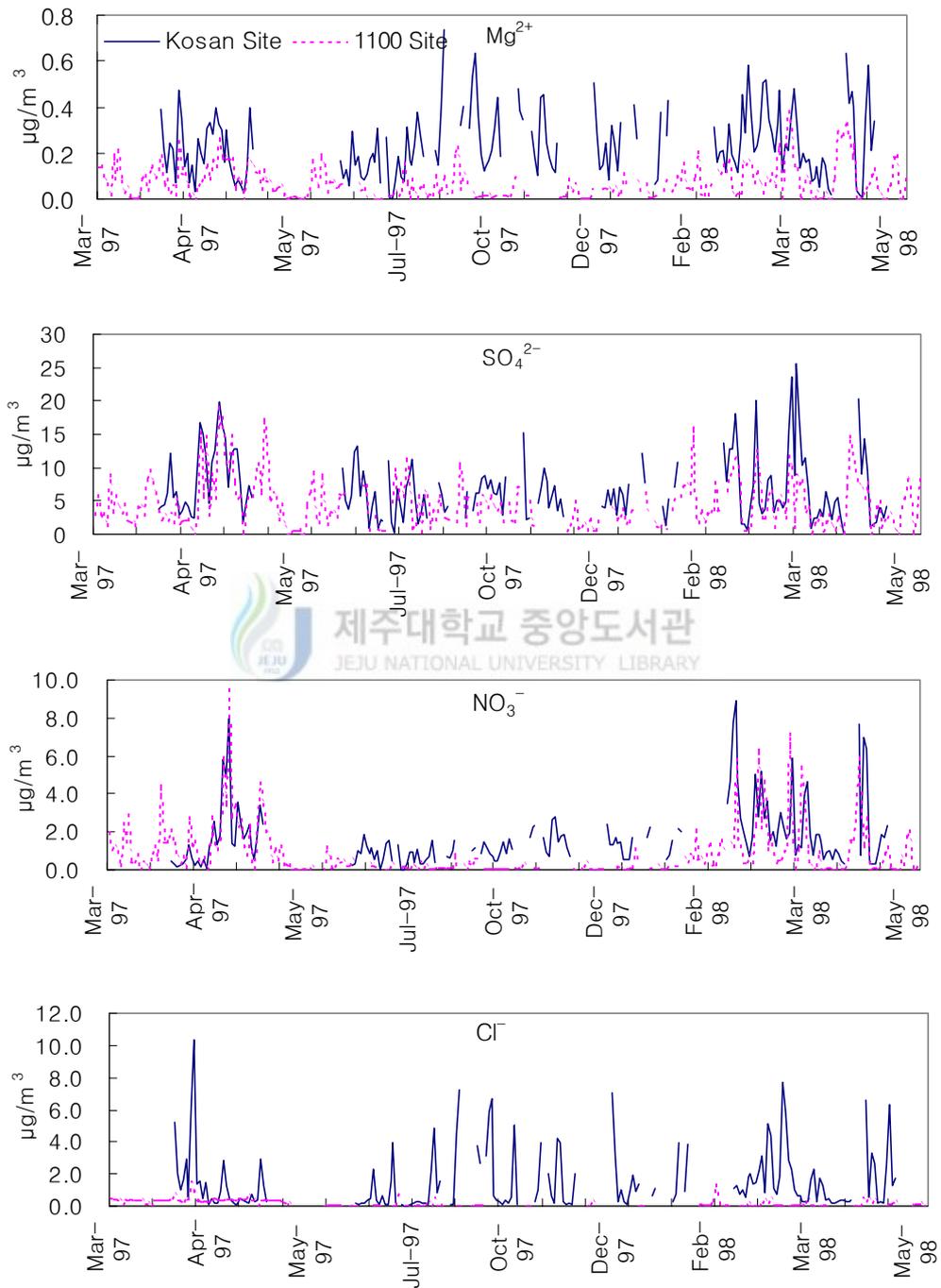
Season	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{n-SO}_4^{2-}$
97 Spring	1.47	0.23	0.32	0.41	0.09	5.17	1.21	0.30	5.11
97 Summer	1.14	0.17	0.22	0.19	0.04	4.41	0.16	0.09	4.37
97 Fall	0.88	0.15	0.25	0.13	0.04	3.74	0.16	0.05	3.70
97 Winter	0.79	0.22	0.16	0.15	0.05	3.55	0.39	0.08	3.50
98 Spring	0.95	0.29	0.27	0.86	0.10	4.67	1.29	0.10	4.60
Spring	1.21	0.26	0.30	0.64	0.10	4.92	1.25	0.20	4.86
Summer	1.14	0.17	0.22	0.19	0.04	4.41	0.16	0.09	4.37
Fall	0.88	0.15	0.25	0.13	0.04	3.74	0.16	0.05	3.70
Winter	0.79	0.22	0.16	0.15	0.05	3.55	0.39	0.08	3.50

**(Kosan site)**

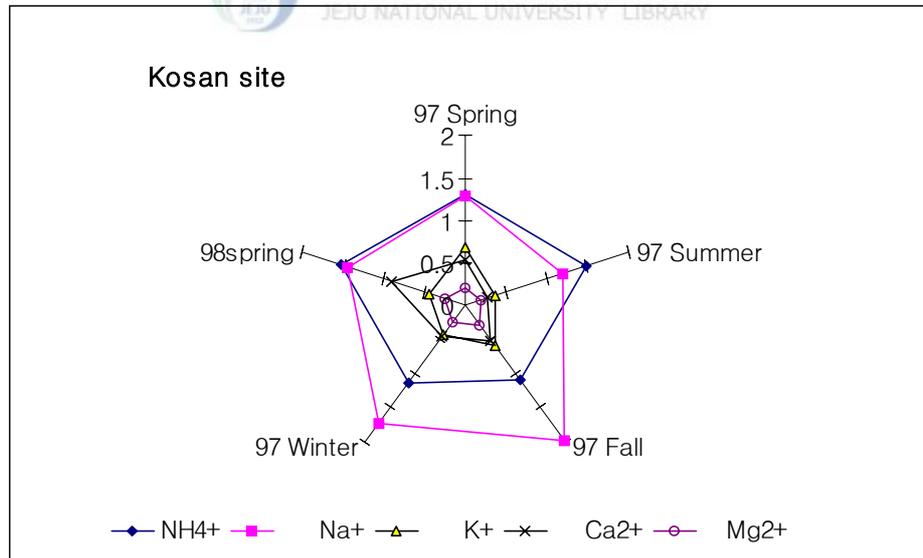
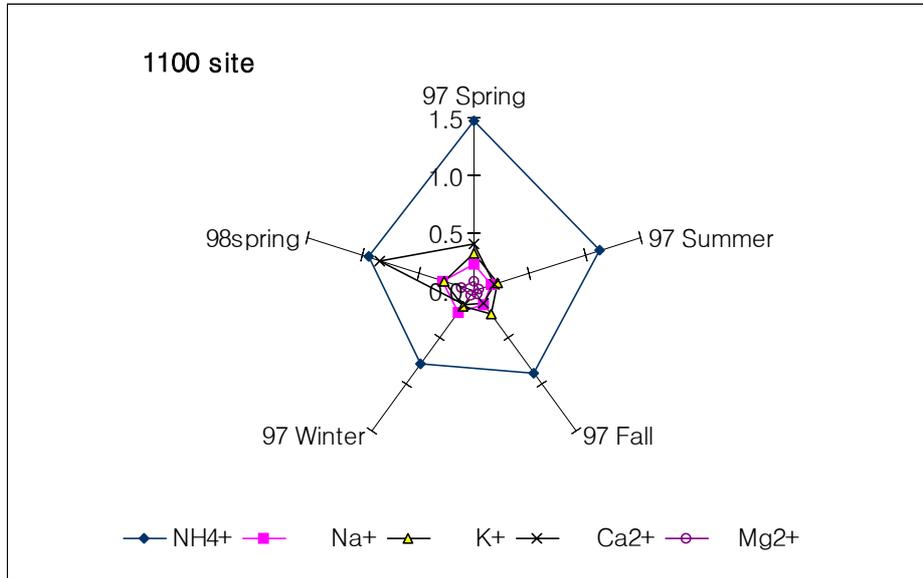
Season	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{n-SO}_4^{2-}$
97 Spring	1.31	1.27	0.63	0.53	0.21	8.16	1.62	1.26	7.84
97 Summer	1.49	1.19	0.37	0.27	0.18	5.57	0.76	0.84	5.27
97 Fall	1.08	1.91	0.58	0.53	0.30	6.66	1.43	1.83	6.18
97 Winter	1.13	1.73	0.43	0.46	0.25	6.19	1.50	1.64	5.76
98 Spring	1.52	1.46	0.44	0.90	0.26	7.40	2.52	1.67	7.04
Spring	1.42	1.37	0.54	0.72	0.24	7.78	2.07	1.47	7.44
Summer	1.49	1.19	0.37	0.27	0.18	5.57	0.76	0.84	5.27
Fall	1.08	1.91	0.58	0.53	0.30	6.66	1.43	1.83	6.18
Winter	1.13	1.73	0.43	0.46	0.25	6.19	1.50	1.64	5.76



**Fig. 3.** Daily variations of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations.



**Fig. 4.** Daily variations of  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  concentrations.



**Fig. 5.** Seasonal comparisons of cation concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

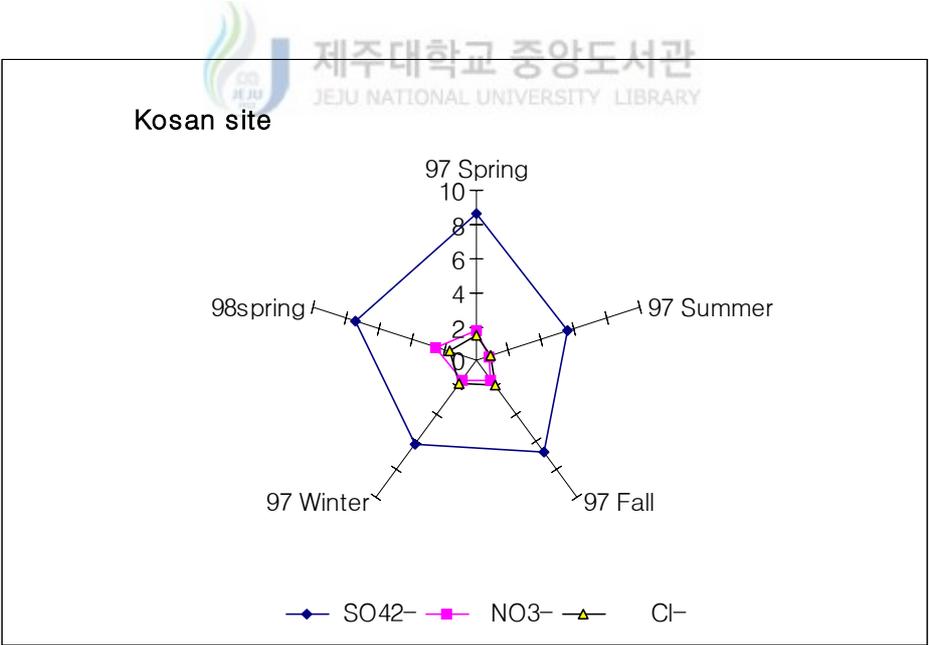
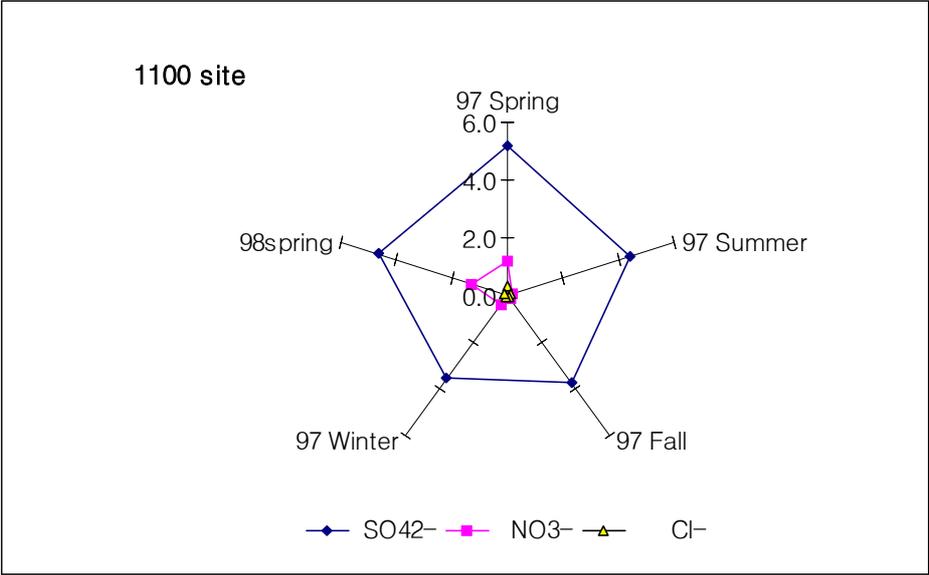


Fig. 6. Seasonal comparisons of anion concentrations(μg/m<sup>3</sup>).

**Table 4.** Particle size and seasonal concentration( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of TSP.

Size( $\mu\text{m}$ )	Spring	Summer	Fall	Winter
11.0 Up	2.3	0.4	1.6	0.6
7.0-11.0	2.5	0.8	3.1	0.8
4.7-7.0	5.5	2.1	4.1	2.6
3.3-4.7	7.4	2.1	4.1	2.0
2.1-3.3	8.4	2.1	3.4	2.6
1.1-2.1	5.5	3.9	3.7	2.4
0.65-1.1	7.6	5.2	5.5	4.6
0.43-0.65	1.8	2.7	4.0	2.0
Fine	15.0	11.8	13.2	9.0
Coarse	26.2	7.5	16.3	8.5
Total	41.2	19.4	29.5	17.6
FP/TP	0.37	0.61	0.45	0.51

**Table 5.** Particle size and mean concentration( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of major ions.

Size( $\mu\text{m}$ )	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
11.0 Up	0.004	0.006	0.033	0.027	0.005	0.142	0.012	0.059
7.0-11.0	0.003	0.006	0.029	0.038	0.006	0.077	0.017	0.068
4.7-7.0	0.003	0.010	0.062	0.079	0.012	0.139	0.002	0.065
3.3-4.7	0.003	0.013	0.080	0.085	0.015	0.178	0.040	0.084
2.1-3.3	0.012	0.019	0.068	0.095	0.015	0.300	0.008	0.077
1.1-2.1	0.124	0.050	0.039	0.049	0.012	0.574	0.075	0.030
0.65-1.1	0.508	0.111	0.054	0.032	0.010	1.646	0.171	0.035
0.43-0.65	0.139	0.063	0.046	0.021	0.010	0.647	0.053	0.114
Total	0.796	0.278	0.412	0.427	0.085	3.704	0.379	0.532

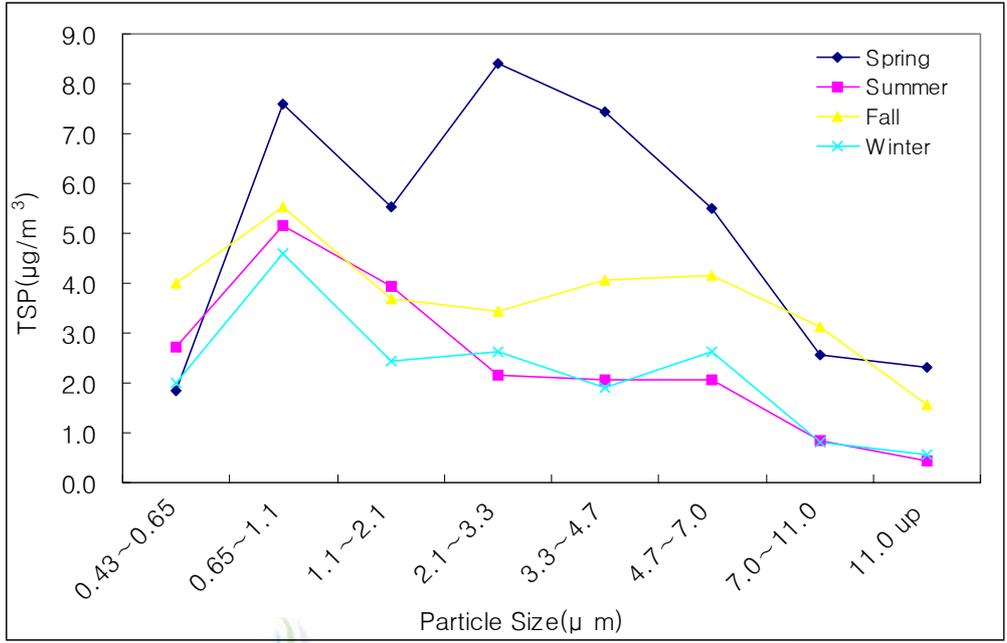
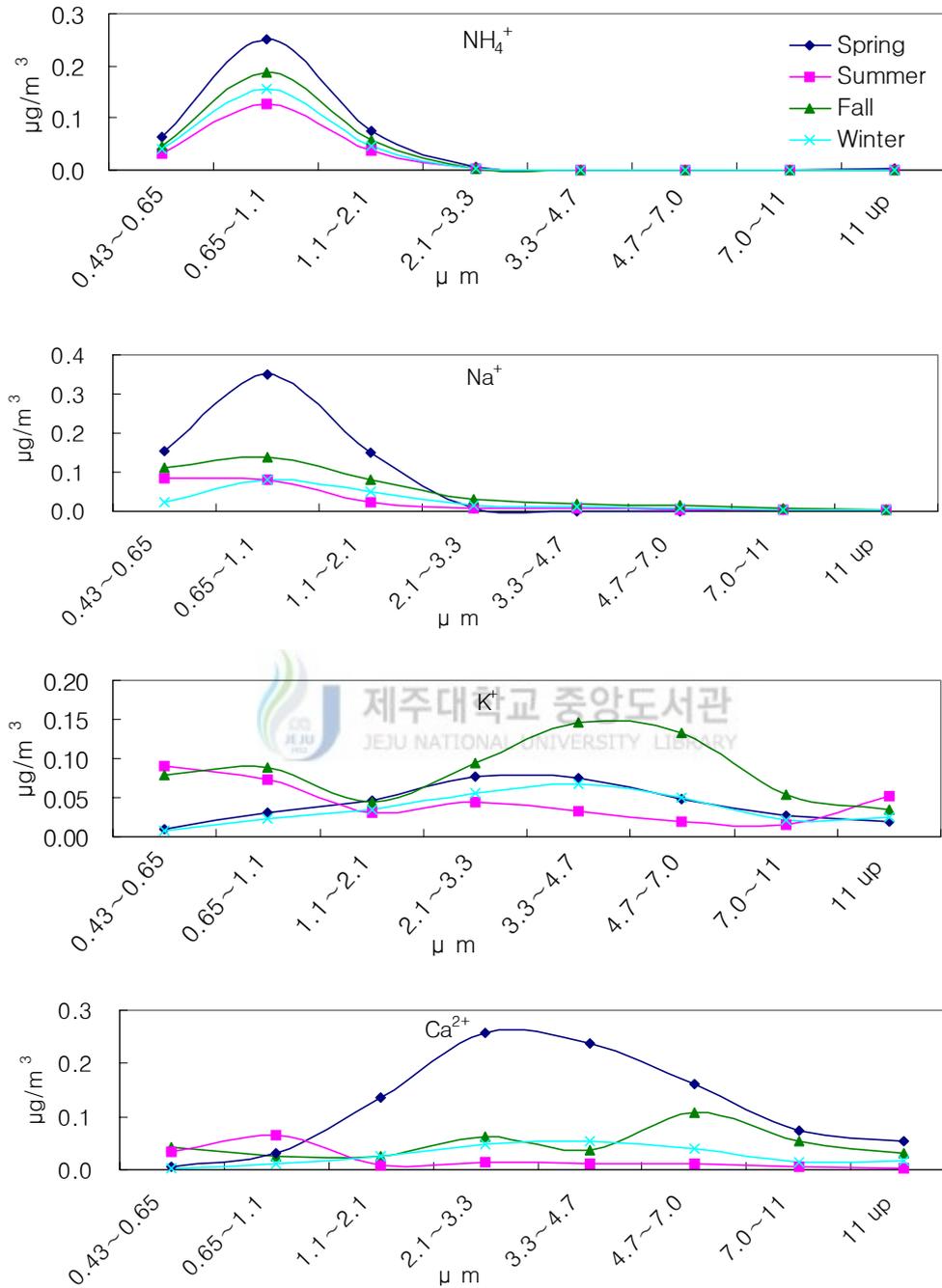


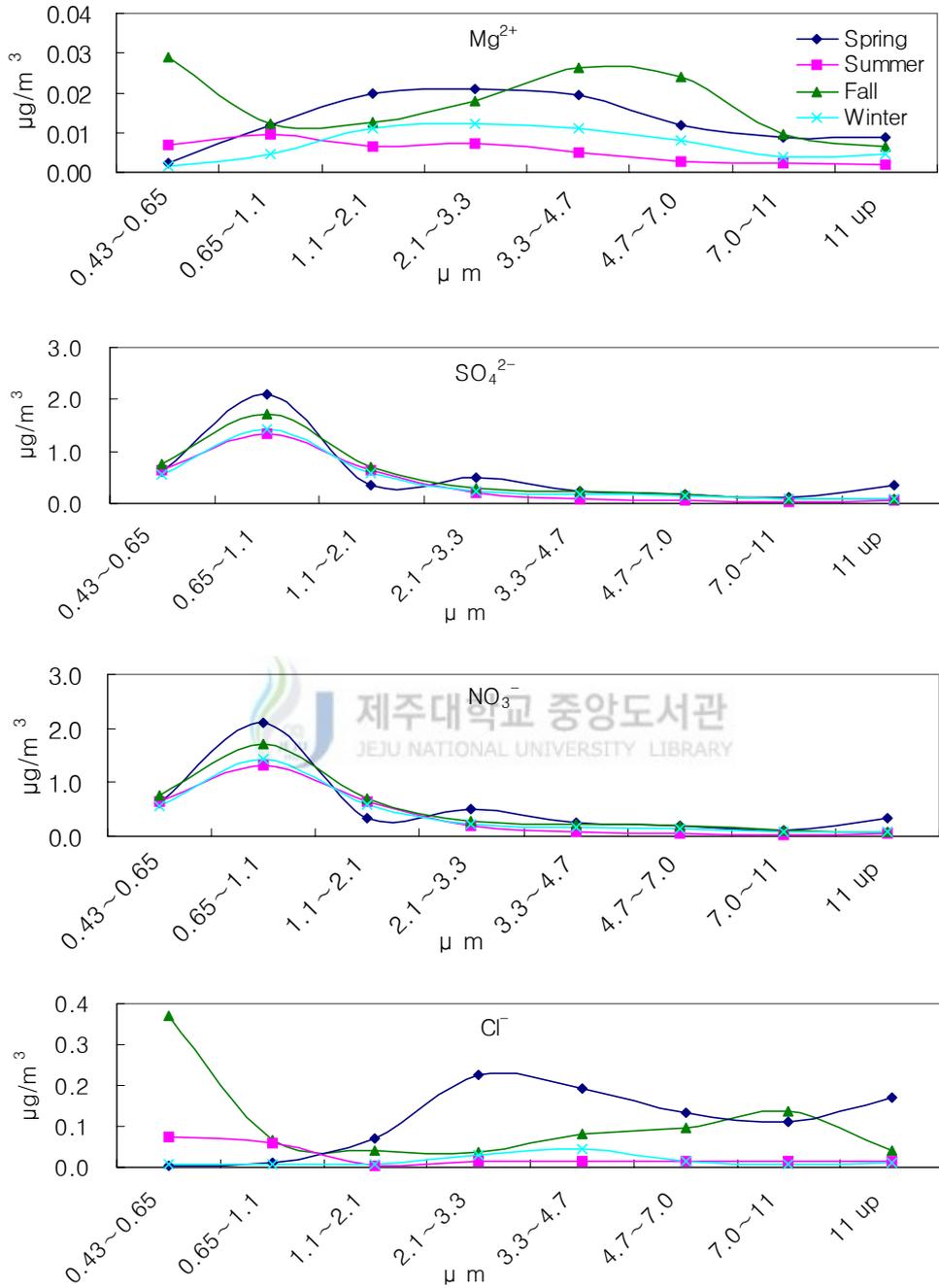
Fig. 7. Comparison of seasonal variations of TSP concentrations(µg/m<sup>3</sup>).

**Table 6.** Concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of water-soluble ions in fine, coarse and total particles.

Ion		Spring	Summer	Fall	Winter
$\text{NH}_4^+$	Fine	0.39	0.20	0.29	0.24
	Coarse	0.01	0.01	0.01	0.01
	Total	0.40	0.20	0.30	0.25
	FP/TP	0.97	0.97	0.97	0.97
$\text{Na}^+$	Fine	0.65	0.19	0.33	0.16
	Coarse	0.02	0.03	0.08	0.04
	Total	0.67	0.21	0.41	0.20
	FP/TP	0.98	0.88	0.81	0.79
$\text{K}^+$	Fine	0.09	0.19	0.21	0.07
	Coarse	0.25	0.17	0.46	0.22
	Total	0.33	0.36	0.67	0.29
	FP/TP	0.26	0.54	0.31	0.23
$\text{Ca}^{2+}$	Fine	0.17	0.11	0.09	0.04
	Coarse	0.79	0.05	0.29	0.17
	Total	0.96	0.15	0.38	0.21
	FP/TP	0.18	0.70	0.24	0.18
$\text{Mg}^{2+}$	Fine	0.03	0.02	0.05	0.02
	Coarse	0.07	0.02	0.08	0.04
	Total	0.10	0.04	0.14	0.06
	FP/TP	0.33	0.54	0.39	0.30
$\text{SO}_4^{2-}$	Fine	3.07	2.62	3.20	2.59
	Coarse	1.37	0.39	0.87	0.71
	Total	4.44	3.01	4.07	3.30
	FP/TP	0.69	0.87	0.79	0.78
$\text{NO}_3^-$	Fine	0.64	0.21	0.19	0.16
	Coarse	0.20	0.04	0.06	0.03
	Total	0.84	0.24	0.24	0.19
	FP/TP	0.77	0.86	0.77	0.84
$\text{Cl}^-$	Fine	0.09	0.14	0.48	0.02
	Coarse	0.83	0.08	0.39	0.11
	Total	0.92	0.22	0.87	0.13
	FP/TP	0.10	0.64	0.55	0.14



**Fig. 8.** Concentrations of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  in various particle sizes.



**Fig. 9.** Concentrations of  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  in various particle sizes.

#### 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 표 7에 수록하였다. 연구 기간 동안 두 측정소에서 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 상관계수가 1100 고지에서는  $\text{NH}_4^+$ 과 0.829,  $\text{K}^+$ 과 0.866, 고산 지역에서는  $\text{NH}_4^+$ 과 0.776,  $\text{K}^+$ 과 0.815로 가장 큰 상관성을 보여 두 지역에서 모두  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 상당량이 에어로졸 중에  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  상태로 존재하고 있음을 확인할 수 있었다.  $\text{NH}_4^+$ 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 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Zhuang and Huebert, 1996). 반면에  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ 과는 각각 0.232, -0.010으로 해염성분과의 상관성은 작게 나타났으며  $\text{SO}_4^{2-}$ 성분의 유입이 해양의 영향은 그리 크지 않음을 알 수 있었다.

$\text{NO}_3^-$ 는 주로 석탄, 석유와 같은 화석연료의 연소에 의하여 생성된  $\text{NO}_2$ 가 2차입자로 전환되어 에어로졸로 존재하며, 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 형태로 피해를 주고 있다(Zhuang *et al.*, 1996). 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 분석결과로 부터  $\text{NO}_3^-$  성분과 양이온들과의 상관관계를 조사한 결과 1100 고지에서는  $\text{Mg}^{2+}$ 과는 큰 상관성을 나타냈고  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 과도 어느 정도 상관성을 나타낸 반면, 고산 지역에서는  $\text{Ca}^{2+}$ 을 제외한 나머지 성분들과는 상관성이 아주 작은 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터  $\text{NO}_3^-$  성분은 토양성분과의 상관성이 커 1100 고지인 경우 대기중에 일부는  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 로, 고산 지역

인 경우 일부가  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  형태로 대기 중에 유입되고 있음을 알 수 있었다. 일반적으로 에어로졸의  $\text{NO}_3^-$ 가  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 로 가장 많이 존재하나 본 연구에서는 상당량이  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  등으로 존재하는 것으로 보아 질산 성분 중 많은양이 장거리 이동에 의해 유입됐을 가능성이 큰 것으로 보인다. 이러한 가능성은 다른 계절에 비해 봄철에  $\text{NO}_3^-$ 의 농도가 증가하는 경향을 뒷받침해 주는 결과이기도 하다.

$\text{Cl}^-$ 은 1100 고지에서 상관계수가  $\text{Na}^+$ 과는 0.509로 약간의 상관성을 보이고 다른 양이온 성분과는 큰 상관성을 보이지 않는 반면 고산 지역에서는  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Mg}^{2+}$ 과의 상관계수가 1100 고지보다 높은 값인 0.824, 0.736으로 다른 성분과는 상관성이 낮아도 이 두 해염 성분과의 상관성은 높은 것으로 나타났다. 따라서  $\text{Cl}^-$ 은 1100 고지인 경우 일부는 해염입자로, 일부는 다른 경로를 통해 대기중에 유입될 가능성이 높은 반면, 고산지역에서는 해염입자로부터 즉,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ 의 형태로 에어로졸에 유입될 가능성이 높음을 알 수 있었다.



**Table 7.** Cross correlation for all components.

**(1100 site)**

	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>	0.204	1							
K <sup>+</sup>	0.747	0.273	1						
Ca <sup>2+</sup>	0.165	0.506	0.487	1					
Mg <sup>2+</sup>	0.413	0.779	0.619	0.833	1				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.829	0.357	0.866	0.481	0.660	1			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.531	0.508	0.590	0.614	0.716	0.540	1		
Cl <sup>-</sup>	0.287	0.509	0.219	0.289	0.464	0.234	0.464	1	
n-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.829	0.344	0.868	0.479	0.653	1.00	0.539	0.227	1

**(Kosan site)**

	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>	-0.186	1							
K <sup>+</sup>	0.586	0.163	1						
Ca <sup>2+</sup>	0.072	0.142	0.407	1					
Mg <sup>2+</sup>	-0.048	0.864	0.369	0.486	1				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.776	-0.010	0.815	0.462	0.232	1			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.305	0.197	0.489	0.601	0.431	0.462	1		
Cl <sup>-</sup>	-0.278	0.824	0.006	0.247	0.736	-0.168	0.193	1	
n-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.785	-0.069	0.804	0.452	0.180	0.998	0.449	-0.217	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 식에 의해 계산하였다(Davis, 1972; Chesselet *et al.*, 1972; Nishikawa *et al.*, 1986; 이호근외, 1995).

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

$\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  등의 해염 성분들 중  $\text{Na}^+$ 을 지표 성분으로 각 성분들에 대해 농축계수를 계산하여 에어로졸에 유입된 해염입자의 양을 확인하고 그 결과를 표 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 3~5이하의 원소들은 지표성분과 같은 기원을 갖는 것이므로 그 이상의 값은 인위적 발생원에 유래된 원소라고 간주한다(최만식 등, 1989).

$\text{SO}_4^{2-}$ 의 경우  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 의 EF 값이 1100 고지와 고산 지역에서 각각 328.1, 29.2로 두 측정소 모두 해염 영향 보다는 다른 요인에 의해 대기중으로 유입되고 있음을 알 수 있다. 또  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 의 EF 값을 보면 1100 고지는 66.6, 고산 지역은 11.0으로 해염보다는 주로 다른 요인에 의해 대기 중으로 유입되고 있음을 확인 할 수 있었다.  $\text{K}^+$  성분 역시  $\text{Ca}^{2+}$ 과 마찬가지로 1100 고지에서는 79.3, 고산 지역은 11.3으로 해염보다는 주로 다른 요인에 의해 대기중으로 유입되고 있음을 알 수 있다. 그러나  $\text{Mg}^{2+}$ 를 살펴보면 1100 고지의 경우는 5.4로  $\text{Mg}^{2+}$ 은 다른 요인에 의해 대기 중으로 유입되고 있는 반면, 고산 지역의 경우는 1.5로 해염입자 형태로 유입될 가능성이 높음을 확인할 수 있었다. 마지막으로  $\text{Cl}^-$ 의 EF 값을 보면 1100 고지에서는 1.4, 고산 지역에서는 0.5로 이 두 성분은 해염입자 형태로 유입될 가능성이 큼을 알 수 있다. 특히 고산 지역에서  $\text{Cl}^-$ 의 농축계수는 1보다 작은 0.48로 나타났는데 이는 해염에서 유래된  $\text{Cl}^-$ 가 산성물질인  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 나  $\text{HNO}_3$ 와 화학반응을 일으켜  $\text{HCl}$ 로 전환되면서  $\text{Cl}^-$ 이 일부 손실되었을 가능성이 있음을 내포한다(Filalyson-Pitts, 1993).

**Table 8.** Seawater enrichment factors (EF) calculated from analytical data of aerosols.

Ratio	$(C_x/C_{Na^+})_{\text{seawater}}$	$(C_x/C_{Na^+})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{Na^+})_{\text{seawater}}$	
	Seawater	1100 Site	Kosan Site
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$	0.25	328.05	29.16
$\text{Cl}^-/\text{Na}^+$	1.80	1.40	0.48
$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	0.12	5.42	1.46
$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	0.04	66.59	10.97
$\text{K}^+/\text{Na}^+$	0.04	79.32	11.31



## 6. 토양입자의 영향

오염지역의 대기부유분진의 주요 성분으로는 크게 해염, 비산회, 검댕 등을 들 수 있고 이외에 토양입자가 상당량 포함되는 것으로 알려져 있다. 그러나 청정지역 에어로졸의 경우 다른 성분들에 비해 상대적으로 토양입자의 비율이 높을 것으로 예측된다. 에어로졸의 성분 중  $Ca^{2+}$ , Al, Fe는 토양의 주요 성분으로 알려져 있으며 이들 세 성분은 동일한 발생기원을 갖는다. 본 연구에서는  $Ca^{2+}$ 을 지표성분으로 토양성분으로부터 유래된 입자들이 에어로졸에 어느 정도 함유되어 있는지를 확인하기 위하여 각 이온들과  $Ca^{2+}$ 의 농도비를 측정하여 토양입자의 유입정도를 정량적으로 확인하였다.  $Ca^{2+}$ 을 지표 성분으로 다음의 식에 의해 농축계수(EF)를 계산하였으며, 식에서  $(C_X/C_{Na^+})_{Crust}$ 는 토양성분의 성분비이고,  $C_X$ 에서 X는  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ 의 평균농도이다(Carmichael *et al.*, 1997; Nishikawa *et al.*, 1986).

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

이 식에 의해 토양으로부터 유입되었을 가능성이 있는  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  성분들에 대해 EF 값을 계산하고 그 결과를 표 9에 수록하였다. 해염입자 영향에서와 마찬가지로 EF 값이 3~5이하이면 토양입자의 유입이 많은 것으로 볼 수 있으며, 이 값이 그 이상이면 이들 성분들은 다른 요인에 의해 대기중에 유입되었음을 의미한다.

결과에서 보듯이  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  성분들의 EF 값은 1100 고지에서는 340.77~11961.03의 범위를 보였고 고산 지역에서는 1124.37~5221.55의 범위를 보여 이들 성분들은 토양 영향보다는 다른 요인에 의해 두 지역의 대기 중에 부유되고 있음을 알 수 있다. 반면,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ 은 1100 고지에서 2.96, 1.23 고산 지역에서는 1.90, 2.15의 EF값을 보여 두 지역 모두 대부분 토양입자로부터 유입되고 있고 일부는 다른 요인에 의해 대기 중에 유입되고 있음을 알 수 있다. 마지막으로  $Na^+$ 성분을 보면 1100 고지는 2.36, 고산 지역은 6.47로 1100 고지에서는 일부가 토양 영향으로 대기중으로 유입되고 있으나 고산 지역에서는 해염의 영향으로 대기 중으로 유입되고 있음을 알 수 있었다.

**Table 9.** Soil enrichment factors (EF) calculated from analytical data of aerosols.

Ratio	$(C_x/C_{Ca^{2+}})_{Crust}$	$(C_x/C_{Ca^{2+}})_{Aerosol}/(C_x/C_{Ca^{2+}})_{Crust}$	
	Soil	1100 Site	Kosan Site
$SO_4^{2-}/Ca^{2+}$	0.004	11961.03	5221.55
$Cl^-/Ca^{2+}$	0.004	340.77	1124.37
$NO_3^-/Ca^{2+}$	0.004	983.92	1150.55
$NH_4^+/Ca^{2+}$	0.004	3963.84	1309.53
$Na^+/Ca^{2+}$	0.76	2.36	6.47
$Mg^{2+}/Ca^{2+}$	0.33	1.23	2.15
$K^+/Ca^{2+}$	0.66	2.96	1.90

## 7. 요인 분석

에어로졸 성분의 특성 및 발생기원을 확인하기 위하여 통계 프로그램(SPSS)을 이용하여 요인 분석(factor analysis)을 실시하였다. 우선 최적인자의 수를 결정하기 위하여 고유치(eigenvalue), 누적기여율 등을 고려하여 고유치가 1.0이상, 누적기여율이 86% 이상인 선에서 3개의 인자수를 결정하였다. 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 표 10에 수록하였다(황인조 외, 1998; Kessler *et al.*, 1992; Gatz, 1978).

에어로졸의 성분 중  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 해염입자의 주요 성분으로 서로의 상관성이 높고, 반면에  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 은 주로 토양입자의 유입에 의해 에어로졸에 혼입되고 있다. 또한  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  등은 일반적으로 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 연구에서는 한라산 1100 고지와 고산 지역에서 채취한 에어로졸들에 대해 이러한 성분들의 발생기원이 동일한지를 요인분석법에 의해 확인하였다. 우선 1100 고지 에어로졸 성분에 대한 요인분석 결과를 보면 첫 번째 요인(factor 1)은 35.5%의 설명력을 가지며,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ 이 포함된 것으로 보아 주로 인위적 요인에 의한 영향으로 볼 수 있다. 반면, 고산 지역은 33.1%의 설명력을 가지며  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  등이 포함된 것으로 보아 주로 해염에 의한 영향으로 볼 수 있다. 두 번째 요인(factor 2)은 1100 고지의 경우 전체 변이의 32.5%의 설명력을 갖고  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 이 포함된 것으로 보아 토양 영향으로 해석할 수 있다. 고산 지역의 경우 두 번째 요인(factor 2)은 전체 변이의 31.1%로  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 가 포함된 것으로 보아 인위적 영향으로 해석할 수 있다. 반면에 세 번째 요인(factor 3)은 1100 고지의 경우 18.4%의 설명력을 가지며  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  성분이 포함되고 있어서 해염의 영향으로 해석할 수 있고, 고산의 경우 22.4%의 설명력을 갖고  $\text{Ca}^{2+}$ 가 포함되어 있는 것으로 보아 토양 영향에 의한 요인으로 해석할 수 있다.

**Table 10.** Results of varimax factor matrix.

(1100 site)

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.938	-0.017	0.228
Na <sup>+</sup>	0.052	0.656	0.567
K <sup>+</sup>	0.868	0.360	0.075
Ca <sup>2+</sup>	0.184	0.925	0.031
Mg <sup>2+</sup>	0.370	0.847	0.315
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.887	0.350	0.060
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.480	0.562	0.380
Cl <sup>-</sup>	0.131	0.161	0.923
Varimax %	35.5	32.5	18.4
Cumulative %	35.5	68.0	86.4

(Kosan site)

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.185	0.905	-0.018
Na <sup>+</sup>	0.977	0.010	0.006
K <sup>+</sup>	0.170	0.829	0.313
Ca <sup>2+</sup>	0.150	0.121	0.918
Mg <sup>2+</sup>	0.881	0.147	0.353
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.031	0.896	0.339
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.169	0.323	0.769
Cl <sup>-</sup>	0.896	-0.198	0.131
Varimax %	33.1	31.1	22.4
Cumulative %	33.1	64.2	86.6

## V. 결 론

한라산 1100 고지(북위 33°21', 동경 126°27')와 고산 지역(북위 33°17', 동경 126°10')에 aerosol sampler를 설치하여 1997년 3월부터 1998년 5월까지 에어로졸 시료를 채취하고 에어로졸의 수용성 성분을 분석하였다. 분석 결과로부터 분석 데이터의 신뢰도를 측정하고, 에어로졸의 계절별 변동 및 화학적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1997년 3월부터 1998년 5월까지 1100 고지에서는 총 256개, 고산 지역에서는 총 196개의 시료를 채취 한 후 수용성 성분만을 분석하여 양이온 당량농도합과 음이온 당량농도합간의 상관관계수(r)를 구해 본 결과 각각 0.938, 0.930로 분석 데이터의 분석신뢰도는 비교적 양호한 것으로 확인되었다.
2. 수용성 양이온의 계절별 평균농도는 1100 고지의 경우에 4계절 모두  $\text{NH}_4^+$  성분이 가장 높고, 고산 지역은 봄, 여름철에  $\text{NH}_4^+$ , 가을과 겨울에는  $\text{Na}^+$  농도가 높은 것으로 조사되었다. 음이온 농도는  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 가장 높은 농도를 보였고, 1100 고지에서는 4계절 모두  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 순으로, 고산 지역에서는 봄에는  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ , 여름, 가을, 겨울에는  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 의 순으로 높은 농도를 보였다.
3. 총부유분진의 양은  $17.6 \sim 41.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위로 황사의 영향이 큰 봄철에 가장 높은 농도를 보였고, TSP에 대한 미세입자의 기여도는 여름철에 가장 크고 봄철에는 거대입자의 기여도가 큼을 확인 할 수 있었다. 또한 수용성 성분의 입도별 분포는  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 은  $2.1 \mu\text{m}$  이하의 미세입자에,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 은  $2.1 \sim 7.0 \mu\text{m}$  사이의 입자에 주로 분포하고 있고,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 모든 범위에 골고루 분포하고 있는 것으로 나타났다. 또  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  성분은 계절에 상관없이 미세입자에서 농도가 가장 높았고,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 봄철에 거대입자에서도 농도가 증가함을 알 수 있었다.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 대체로 거대입자 영역에서의 농도 증가를 보이고 있으나  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 여름과 가을,  $\text{Mg}^{2+}$ 는 가을,  $\text{Ca}^{2+}$ 은 여름에 미세입자 영역에서도 농도가 증가하는 경향을 보였다.
4. 각 성분들간의 상관성을 비교한 결과  $\text{SO}_4^{2-}$ 은 주로  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  상태로 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 그리고,  $\text{NO}_3^-$ 는 1100 고지의 경우 주로  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 로, 고산 지역의 경우 주로  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 로 존재하고 있음을 알 수 있었다.

5. 해염 영향을 농축계수를 구하여 조사한 결과 두 지역 모두  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ 는 해염영향을 거의 받지 않고 있으며, 1100 고지에서는  $Cl^-$ , 고산 지역에서는  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ 이 해염 영향으로 대기 중에 유입되고 있음을 확인할 수 있었다.
6. 토양입자의 영향을 농축계수를 구하여 조사한 결과  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  성분들은 토양 영향보다는 다른 요인에 의해 대기에 유입되고 있음을 알 수 있었다. 또한 1100 고지에서는  $Na^+$ 와  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ 성분이, 고산 지역에서는  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ 성분이 토양입자로부터 유입되고 있음을 알 수 있었다.
7. 에어로졸의 주요 수용성 성분의 기원을 확인하기 위하여 요인분석을 실시한 결과 1100 고지는 인위적 요인이 35.5%, 토양 영향이 32.5%, 해양 영향이 18%를 보인 반면, 고산 지역은 해양 영향이 33.1%, 인위적 요인이 31.1%, 토양 영향이 22.4%인 것으로 조사 되었다.

## 참 고 문 헌

- 1) 김선태, 김신도, 이경재, 이우근, 전의찬, 정재춘, 조하만, 홍지영(1997), 대기오염방지공학: 대기오염개론, p24
- 2) 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.
- 3) 문길주외(1997), 동북아 대기오염 장거리이동과 환경보전협력방안에 관한 조사(II), 국립환경연구원보고서.
- 4) 백남준, 김태오, 김용표, 문길주(1994), 시정장애현상 원인과 그 규명방법 : 수도권 지역의 시정장애 현상 연구를 위하여, 대기보전학회지, 10(1), 1-23.
- 5) 심상규·강창희·김용표(1994), 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국 대기보전학회지, 10(2), 98-104.
- 6) 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구(1995), 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245-252
- 7) 허문영, 유기선, 김경호, 손동현(1990), 대기부유분진중 미량 유해물질들의 통계적 오염해석, 한국대기보전학회지, 6(2), 155-160.
- 8) 홍민선, 이상훈, 이동섭, 강창희, 박경윤(1992), 제주도 고산에서의 대기오염물질 측정 및 분석에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(4), 257-261.
- 9) 황인조, 김동술(1998), Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1), 11-23.
- 10) 천만영, 김희강(1995), 생성메카니즘에 따른 부유분진 중 입자상 Nitrate 농도, 한국대기보전학회지, 11(1), 37-44
- 11) 최금찬·박정호·임경택 (1994), 대기에어로졸중 음이온성분에 대한 입경분포의 변화특성, 한국대기보전학회지, 10(2), 124-129.
- 12) 최만식, 조성록, 이동수(1989), 서해안 분진의 화학적 조성 및 기원에 대한 연구(I), 한국대기보전학회지, 5(2), 72-83.
- 13) Akimoto H. 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.

- 14) Appel, B.R.(1978)., Sulfate and nitrate data from the California aerosol characterization experiment(ACHEX), *Environ. Sci. & Tech.*, 12(4), 418-425.
- 15) 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.
- 16) Ayers G. P. and M. J. Manton(1991), Rain water compositionas two BAPMoN regional stations in SE Australia, *Tellus*, 43B, 379-389.
- 17) 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.
- 18) 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.
- 19) 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.
- 20) 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.
- 21) Chesselet R., J. Morelli, and P. Buat-Menard(1972), Variations in Ionic Ratios between Reference Sea Water and Marine Aerosols, 77(27), 5116-5131.
- 22) Davis R. A. (1972), Principles of ocean ography;Part III, Chemical oceanography, *Addison-Wesley*, p134~145.
- 23) Finlayson-Pitts B. J. (1993), Chlorine atoms as a potential tropospheric oxidant in the marine boundary layer, *Res. Chem. Int.*, 19, 235-249.
- 24) Gatz D. F. (1978), Identification of aerosol sources in the St. Louis Area using factor analysis, *J. Applied Meteorology*, 17, 600-608.
- 25) 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.
- 26) 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.,
- 27) 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.
- 28) 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
- 29) Howells G. (1995), *Acid rain and acid waters(2nd Ed.)*, Ellis Horwood, p110.
- 30) Huebert B. and T. Bates(1998), ACE-Asia(Asian Pacific regional Aerosol Characterization Experimental;project propectus, The 2nd ACE-Asia planning meeting, Nov. 10-13, Cheju.
- 31) Huebert B., T. Bates, J. Gras, Y. Suzuki(1997), A Propectus for an Asian Aerosol Characterization Experiment
- 32) iwasaaka 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.
- 33) John W., S. M. Wall, J. L. Ondo, W. Winklmayr(1990), Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosol, *Atmospheric Environment*, 24A, 2349-2359.
- 34) 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.
- 35) Khwaja H. A. and L. Husain(1990), Chemical characterization of acid precipitation in Albany, NewYork, *Atmospheric Environment*, 24(7), 1869~1990.
- 36) 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.
- 37) National Air Quality and Emissions Trends Report(1996), EPA-454/R-97-013, U. S. EPA, OAQPS, Research Triangle Park, NC 27711.
- 38) 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.
- 39) 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.
- 40) Okada K., Hiroshi Naruse, Toyooki Tanaka, Osamu Nemoto, Yasunobu Iwasaka, Pei-Ming Wu, Akira Ono, Robert A. Duce, Mitsuo Uematsu, and John T. Merrill(1990), X-ray Spectrometry of Individual Asian Dust - storm Particles over the Japanese Islands and the North Pacific Ocean *Atmospheric Environment*, 24A(6), 1369~1378.
- 41) 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.
- 42) 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.
- 43) Seinfeld J. H.(1986), Atmospheric chemistry and physics of air pollution, *John Wiley & Sons*, New York, U.S.A., 23-26.
- 44) Sirois A., W. Fricke(1992), Regionally representative daily air concentration of acid-related substances in Canada, *Atmospheric Environment*, 26A(4), 593-607.
- 45) Stelson W. and John H. Seinfeld(1982), Relative humidity and Temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, *Atmos. Environ.*, 16 (5), 983-992.
- 46) 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.
- 47) 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.
- 48) 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.

