
碩士學位請求論文

청정지역 대기부유분진 조성의 계절적
변화에 관한 연구

指導教授 姜 昌 禧



濟州大學校 教育大學院

化學教育專攻

金 泰 幸

1997年 8月

청정지역 대기 부유분진 조성의 계절적
변화에 관한 연구

指導教授 姜 昌 禧

이 論文을 教育學 碩士學位 論文으로 提出함

1997년 6월 일

濟州大學校 教育大學院 化學教育專攻



金 泰 幸

金泰幸의 教育學 碩士學位 論文을 認准함

1997년 8월 일

審査委員長

김 원형 印

審査委員

한 성빈 印

審査委員

강 장희 印

청정지역 대기 부유분진 조성의 계절적 변화에 관한 연구

김 태 행

제주대학교 교육대학원 화학교육전공

지도교수 강창희

국내 청정지역인 한라산 1100고지 측정소에 Aerosol Sampler를 설치하여 1996년 8월 15일부터 1997년 5월 3일까지 계절별로 대기부유분진을 채취하고 에어로졸의 수용성 성분을 분석하여 계절별 조성변화 및 에어로졸의 특성을 조사하였다.

총 123개 시료에 대해 양이온 당량농도합과 음이온 당량농도합간의 상관계수(r)를 구해 본 결과 여름, 가을, 겨울, 봄에 각각 0.911, 0.924, 0.977, 0.937로 분석 데이터들의 분석정밀도는 비교적 양호한 것으로 확인되었다. 또 총부유분진(TSP)의 양은 $19.9\sim 28.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위로 입도 분포는 $3.3\mu\text{m}$ 이하 미세 입자의 함량이 60% 이상을 차지했으며, 총부유분진의 양은 황사의 영향이 큰 봄철에 가장 높은 농도를 보였다.

수용성 양이온의 평균농도는 여름, 가을, 겨울에 $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$, 봄철에 $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순서였으며, 수용성 음이온의 농도는 4 계절 모두 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 순서로 나타났다. NH_4^+ 의 경우 여름, 겨울 및 과 봄에 각각 $1.20\mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.34\mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.12\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 가을의 $0.63\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 높게 나타났으며, 주로 인위적 요인으로 발생하는 SO_4^{2-} , NO_3^- 는 주 풍향이 북서계열인 겨울과 봄에 각각 $5.95\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 $6.05\mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.41\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 $1.60\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 농도가 높게 나타났다. 또 토양입자의 주성분인 Ca^{2+} 은 황사시기인 봄에 $0.47\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도 증가를 보였다.

해염영향을 농축계수를 구해 조사한 결과 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ 이 해염영향 보다는 다른 요인에 의해 대기로 유입되고 있음을 알 수 있었고, 토양입자의 영향을 농축계수를 구하여 조사한 결과 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ 의 성분들이 토양 외의 다른 경로로 대기 중에 유입되고 있음을 알 수 있었다.

목 차

국문초록	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
I. 서 론	1
II. 실 험	3
1. 측정설비 및 기기	3
1) 측정소 설비	3
2) 사용기기	3
2. 에어로졸 시료 채취 및 분석	4
1) 시료의 채취	4
2) 시료의 전처리	4
3) 양이온 분석	7
4) 음이온 분석	7
III. 결과 및 고찰	9
1. 에어로졸 시료 채취	9
2. 수용성 양이온 및 음이온 분석 결과	15
3. 분석 정밀도 조사	22
4. 계절별 농도 변화	26
5. 성분들간의 상관관계 비교	32
6. 해염입자의 영향	36
7. 토양입자의 영향	38
IV. 결 론	40
참 고 문 헌	42
Abstract	45

List of Tables

Table 1.	Collection time for aerosol samplings during the period of Aug. 15 ~ Sep. 5, 1996.	10
Table 2.	Collection time for aerosol samplings during the period of Oct. 15 ~ Nov. 5, 1996.	11
Table 3.	Collection time for aerosol samplings during the period of Jan. 15 ~ Feb. 3, 1997.	12
Table 4.	Collection time for aerosol samplings during the period of Mar. 1 ~ Jun. 2, 1997.	13
Table 5.	Water-soluble cation and anion concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of aerosols collected in summer, 1996.	17
Table 6.	Water-soluble cation and anion concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of aerosols collected in fall, 1996.	18
Table 7.	Water-soluble cation and anion concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of aerosols collected in winter, 1997.	19
Table 8.	Water-soluble cation and anion concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of aerosols collected in spring, 1997.	20
Table 9.	Data qualify control parameters and % imbalance.	23
Table 10.	Particle size distributions of aerosols and total suspended particulates.	28
Table 11.	Linear correlation coefficients for all components in summer.	34
Table 12.	Linear correlation coefficients for all components in fall.	34
Table 13.	Linear correlation coefficients for all components in winter.	35
Table 14.	Linear correlation coefficients for all components in spring.	35
Table 15.	Seawater enrichment factors(E.F.) calculated from analytical data of aerosols.	37
Table 16.	Seawater enrichment factors(E.F.) calculated from analytical data of aerosols.	39

List of Figures

Figure 1. Location of the 1100 site at Halla Mountain.....	5
Figure 2. Structural diagram of container for aerosol sampler installation.....	6
Figure 3. Schematic diagram of High Volume Tape Sampler.	6
Figure 4. Scattergrams of T_{Cation} vs T_{Anion} for the analytical data in summer and fall, 1996.	24
Figure 5. Scattergrams of T_{Cation} vs T_{Anion} for the analytical data in winter and spring, 1997.	25
Figure 6. Seasonal variations of cation concentrations.	29
Figure 7. Seasonal variations of anion concentrations.	30
Figure 8. Seasonal comparison of cation concentrations.	31
Figure 9. Seasonal comparison of anion concentrations.	31
 제주대학교 중앙도서관 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY	
Scheme 1. Analytical procedure for atmospheric aerosol analysis.	8

I. 서론

우리 나라와 인접한 중국은 최근 급속한 산업화 정책으로 이미 2,500만 톤으로 추산되는 아황산가스를 비롯하여 다량의 대기오염물질을 배출하고 있고, 이러한 오염물질들이 편서풍을 타고 한반도로 이동하여 우리 나라가 심각한 피해를 보고 있음은 이미 잘 알려진 사실이다. 중국은 12억의 인구나 세계 3위의 넓은 국토를 갖고 있으면서 아직 연료의 76% 이상을 석탄에 의존하고 있어 세계 유수의 공해 대국으로 부상되고 있고, 좀더 장기적으로 보면 석유, 천연가스의 소비량도 크게 증가할 것으로 보인다. 이로 인한 각종 오염물질의 배출량 또한 현재보다 훨씬 증가할 것으로 예상되며 이들 대기오염물질 역시 한반도의 대기 질에 크게 영향을 줄 것으로 보인다(문길주의, 1997).

「아시아지역의 산성비에 관한 국제공동연구(Rains-Asia)」 보고서(1994년)에서 네덜란드 농대의 L. Hordijk 교수 등이 발표한 연구 결과에 의하면 2010년에 아시아 지역에서 배출되는 황의 총량은 북미와 유럽 전역의 배출량을 합한 것보다 더 많은 연간 7,500만t 정도가 될 것으로 예상하고 있다(Charmichael *et al.*, 1997). 그 대부분은 중국, 일본, 우리 나라 등 3국에서 배출되며, 이들 황은 주로 아황산가스로 배출되어 장거리 이동 현상에 의해 한반도와 중국 연안에 집중적으로 낙하되고, 이들 지역은 평방 km당 1t 이상의 황이 대지에 축적될 것으로 예측하고 있다. 이 경우 이 지역은 연간 수십 차례 이상 pH 4.0 이하의 강산성비가 내릴 수 있고, 특히 한반도의 경우 함경북도 일부를 제외한 전역이 아황산가스로 뒤덮일 것으로 예상된다. 이는 중국의 급속한 공업화에 따라 배출된 엄청난 양의 대기오염물질이 편서풍은 물론 겨울엔 북서풍을 타고, 여름엔 남서풍이나 남풍을 타고 한반도로 유입되기 때문이다. 반면에 일본은 한반도와는 달리 대부분의 지역이 이들 기류의 영향권에서 벗어나 있거나 상대적으로 중국과의 거리가 멀어 북규슈등 일부 지역만 아황산가스로 인한 피해를 볼 것으로 예측되고 있다.

우리에게 중국공해 피해는 가장 큰 당면 문제로 부각되고 있으나 우리는 아직 그 피해정도를 정량적으로 평가하기 위한 기초자료를 거의 축적하지 못한 상태인 반면 우리보다 피해가 적은 일본은 오래 전부터 이와 관련된 연구를 수행해 왔고,

경제적, 기술적 투자를 해오고 있다. 정부에서도 동북아 환경협력 고위실무회의, 북서태평양지역 해양보전계획, 아태경제협력 환경장관회의 등을 통해 중국 측과의 협조를 모색하고 있지만 아직 매우 초보적인 단계이며, 일본을 포함한 관련지역 국가간의 공동대처를 통해 공동실태 조사, 기술협력, 인적교류 확대 등의 방법으로 끈기 있게 풀어가야 할 과제라 할 수 있다.

대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하기 위한 연구의 일환으로 최근 국내에서도 몇몇 연구기관 및 대학에서 황사현상을 모델로 대기오염물질의 이동경로와 국내 대기오염에 미치는 중국의 영향에 대해 연구를 수행 중에 있다(김양균외, 1989-1990; 박경윤외, 1991-1993; 문길주외, 1997). 이러한 연구는 자체오염원이 없는 청정지역에서만 그 양을 정량적으로 측정할 수 있고, 미량의 오염물질을 측정해야 하기 때문에 보다 정밀한 측정 기술이 요구된다.

제주도는 산업시설이 거의 없고 인구밀도가 낮을 뿐만 아니라 이동오염원도 상대적으로 낮아 국내에서 자체오염원이 거의 없는 가장 청정지역이다. 또한 지리적으로도 인접한 일본과 중국의 중앙에 위치하여 이들 인접국들로부터 장거리 이동에 의해 유입되는 오염물질의 영향을 평가하는데 입지적으로 아주 중요한 지역이다. 따라서 제주도의 대기오염성분 분석 자료들은 제주 지역의 자체 오염도 측정은 물론 대기환경의 장기적 변화에 대한 연구나 인접 국가들의 영향을 평가하기 위하여 중요한 기초자료로 활용될 수 있으며, 지속적인 측정과 자료수집이 이루어져야 할 것으로 보인다(Carmichael *et al.*, 1997; 홍민선외, 1992; 박경윤외, 1994; 이호근외, 1995; 서명석외, 1995; 장광미외, 1996; 김기현외, 1997; Arimoto *et al.*, 1996).

본 연구는 청정지역인 한라산 1100고지에 Aerosol Sampler를 설치하여, 대기부유분진을 지속적으로 포집하고 수용성 성분을 분석하여 에어로졸의 계절별 조성변화를 조사한 결과이다. 이러한 연구는 고지대의 청정지역에서 시료를 채취했기 때문에 국지적으로 발생하는 인위적인 오염원의 영향을 최소화시킬 수 있고, 청정지역의 대기오염 배경농도를 측정할 수 있다. 또 장거리 이동에 의해 주변국가로부터 유입된 오염물질의 영향을 효과적으로 평가할 수 있을 뿐만 아니라 한반도에 영향을 미칠 수 있는 대기오염원과 그 이동경로를 규명하기 위한 중요한 자료로 활용될 수 있을 것으로 보인다.

II. 실험

1. 측정 설비 및 기기

1) 측정 소 설비

본 연구를 수행한 측정소는 한라산 1100도로변에서 서쪽으로 약 500m 떨어져 있으며, 해발고도 1100m(33° 21' 23" N, 126° 27' 46" E)에 위치한 국내에서 가장 청정지역에 속하는 곳이다(Figure 1). 측정소 설비는 실내 면적이 3평 정도인 소형 컨테이너를 사용했으며, 5kW의 전원 설비를 갖추고 있다(Figure 2). 1년간 지속적으로 에어로졸 시료를 채취하기 위하여 Aerosol Sampler를 이 컨테이너 내부에 탑재하였고, 컨테이너 내부는 에어컨 및 제습기를 사용하여 항온, 항습 조건을 유지하였으며, AVR을 사용하여 안정한 전원을 지속적으로 공급하였다.

2) 사용 기기

(1) Aerosol Sampler

에어로졸을 포집하기 위한 Aerosol Sampler는 High Volume Tape Sampler로 일본 KIMOTO ELECTRIC사에서 제작한 Model 195A를 사용하였다(Figure 3). 이 Aerosol Sampler는 roll type의 teflon filter를 사용하여 연속적으로 시료를 채취할 수 있는 자동시스템이며, 분진 채취시간을 임의로 조절할 수 있다. High Volume Tape Sampler는 컨테이너 내부에 탑재하고, 흡입관(길이 6m, 내경 38mm인 flexible hose)을 지상 약 5m 높이로 고정시켜 지상 약 5m 높이의 부유분진을 포집할 수 있도록 설치하였다.

(2) Atomic Absorption Spectrophotometer

에어로졸의 수용성 양이온 성분 분석에는 GBC사의 AAS Model Avanta-P를 사용하였고, atomizer로는 10 cm와 5 cm slot length의 burner head를 사용하였으

며, Na, K, Ca, Mg 용 single hollow cathode lamp 를 사용하였다.

(3) Ion Chromatograph

에어로졸의 주요 수용성 음이온 성분 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 은 미국 DIONEX 사의 Model DX-500 Ion Chromatograph 를 사용하여 분석하였다. 이 때 음이온 분리용 칼럼은 IonPac AG4A-SC / IonPac AS4A-SC를 사용하였으며, 검출기는 conductivity detector를 사용하였다.

(4) UV-Visible Spectrophotometer

수용성 양이온 성분 중에서 NH_4^+ 이온은 Indophenol 법에 의해 비색 법으로 분석했으며, 이 때 사용한 분광광도계는 스위스 KONTRON 사의 Model UVIKON860 UV-Visible Spectrophotometer 이다.

2. 에어로졸 시료의 채취 및 분석

1) 시료의 채취

에어로졸 시료는 High Volume Tape Sampler 와 PTFE (polytetrafluoroethylene) filter를 사용하여 1996년 8월15일부터 9월4일까지, 10월 15일부터 11월5일까지, 1997년 1월15일부터 2월3일까지 계절별로 약 3주간씩 채취하였고, 황사의 영향이 큰 봄철에는 1997년 3월 1일부터 5월 3일까지 약 2개월간 연속적으로 채취하였다. 이 때 대기의 유속은 대략 150~170 L/min 이 되도록 조절하였으며, 채취 시간은 24시간 단위로 매일 주야간 연속적으로 채취하였다. PTFE 필터는 100 mm × 10 m 크기의 롤테이프형으로 테프론 재질이며, 한 개의 롤테이프가 완전히 감길 때마다 sampler 로부터 filter 를 분리하여 수용성 성분을 분석하였다.

2) 시료의 전처리

PTFE filter 는 에어로졸 시료가 포집된 부분을 원형으로 잘라낸 뒤 다시 반씩 2개로 절단하여 그 중 한 개를 수용성 이온 분석에 사용하였다. 수용성 이온 분석

용 필터는 초순수 (17.8-18 M Ω) 50 mL에 침적시켜 초음파 세척기에서 30분간 초음파 분쇄 후 다시 shaker에서 1시간 진탕시켜 수용성 성분들을 완전히 용출시켰다. 이 때 용기는 125 mL 용량의 PE 또는 PP병 (Nalgene)을 사용하였으며, 세척 후 1차 증류수로 1회, 다시 초순수로 2회 반복 세척하여 오염에 의한 분석오차를 최대한 방지하였다. 용출액은 0.45 μ m membrane filter와 주사기를 사용, 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 및 음이온 (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) 분석용 시료로 이용하였다.

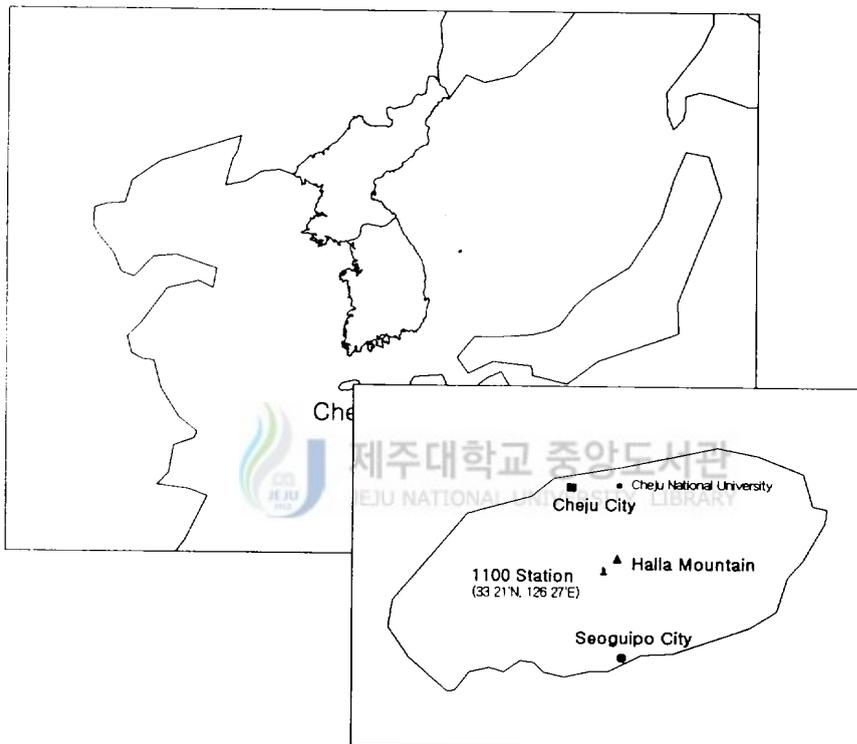


Figure 1. Location of the 1100m site at Halla Mountain
(33° 21' 23" N, 126° 27' 46" E).

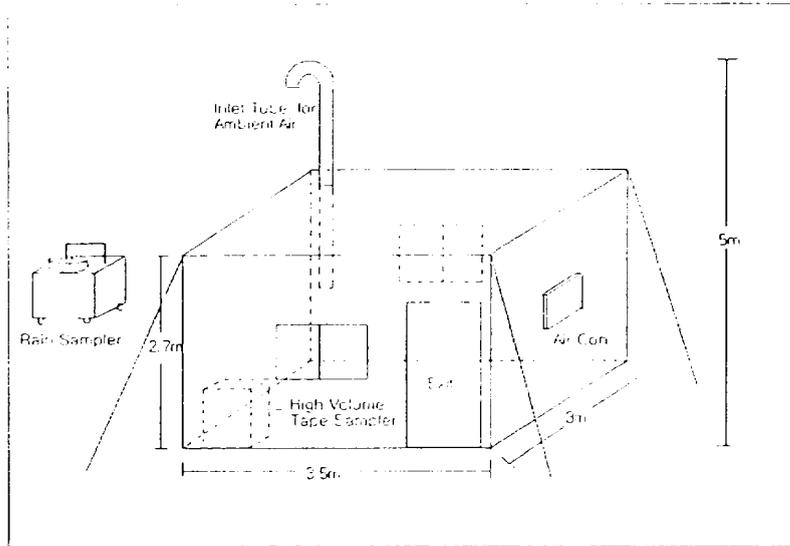


Figure 2. Structural diagram of container for aerosol sampler installation

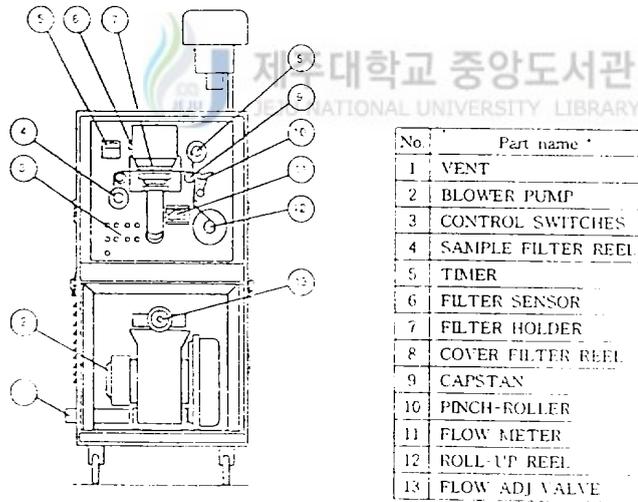


Figure 3. Schematic diagram of High Volume Tape Sampler

3) 양이온 분석

NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 수용성 양이온 분석에는 앞에서 전 처리를 거친 시료용액을 사용하였으며, 이 용액은 항상 4℃ 냉장실에 보관한 상태로 사용하였다. 이 중 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 양이온은 원자흡광광도법으로 분석하였으며, 원자흡광광도법에서 검량선 작성시 사용한 표준용액의 농도는 $\text{Na}^+ = 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 \mu\text{g/mL}$, $\text{K}^+ = 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 \mu\text{g/mL}$, $\text{Ca}^{2+} = 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 \mu\text{g/mL}$, $\text{Mg}^{2+} = 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 \mu\text{g/mL}$ 이고, 표준용액은 MERCK 사의 1000 ppm 용액을 초순수를 사용하여 필요한 농도로 희석시켜 조제하였다. 이 때 원자흡광광도계의 분석조건은 다음과 같다.

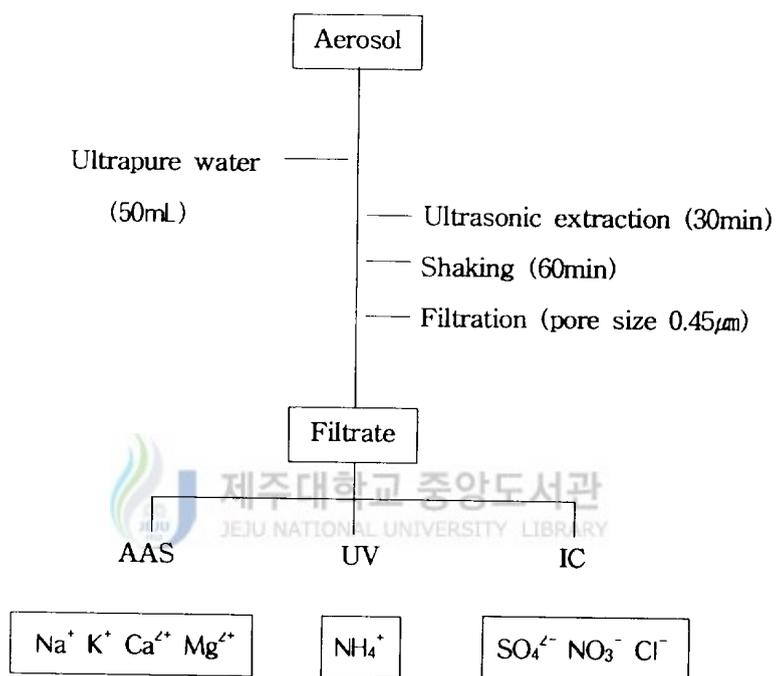
AAS	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Fuel Gas	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{Air}$	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{Air}$	$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{Air}$
Slot Length(cm)	10	10	5	10
Detection Wavelength(nm)	589.0	766.5	422.7	585.2

NH_4^+ 는 Indophenol 법으로 분석하였다. 시료용액 5 mL를 정확히 취하고, 여기에 Phenol Nitroprusside 용액 2.5 mL, Sodium hypochlorite 용액 2.5 mL를 가하여 발색시킨 후 자외-가시선분광광도계를 사용하여 640 nm 파장에서 정량분석 하였다. 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

SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 음이온은 앞의 방법으로 전 처리를 거친 시료용액을 4℃ 냉장실에 보관한 채로 소량 분취하여 사용하였으며, Ion Chromatography 법으로 동시에 분석하였다. 이 때 검량선 작성시 사용한 표준용액의 농도는 $\text{Cl}^- = 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 \mu\text{g/mL}$, $\text{NO}_3^- = 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 \mu\text{g/mL}$, $\text{SO}_4^{2-} = 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 \mu\text{g/mL}$ 이며, 표

준용액은 Aldrich사의 1차 표준급시약 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (99.999%), KNO_3 (99.99%), NaCl (99.99%)과 초순수를 사용하여 실험실에서 조제하였다. IC는 Dionex사의 DX-500 Ion Chromatograph를 사용하였고, 이들 음이온의 분리조건은 Sample Volume = $25\ \mu\text{L}$, Eluent = $2.4\ \text{mM}\ \text{Na}_2\text{CO}_3 / 2.25\ \text{mM}\ \text{NaHCO}_3$, IonPac AG4A-SC Guard Column, IonPac AS4A-SC Separator Column이다.



Scheme 1. Analytical procedure for atmospheric aerosol analysis.

III. 결과 및 고찰

1. 에어로졸 시료 채취

최근 국내에서도 몇몇 연구기관 및 대학에서 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하기 위한 연구가 진행되고 있고, 특히 국내 대기오염에 미치는 중국의 영향에 대해 관심이 집중되고 있다. 이러한 연구는 자체오염원이 없는 청정지역에서만 그 양을 정량적으로 측정할 수 있고, 미량의 오염물질을 측정해야 하기 때문에 보다 정밀한 측정 기술이 요구된다. 중국의 오염이 한반도에 미치는 영향을 측정하기 위해 가장 적합한 지역으로 제주도, 태안반도, 강화도 세 지점이 꼽히고 있다. 제주도는 산업시설이 거의 없고 인구밀도가 낮을 뿐만 아니라 이동오염원도 상대적으로 낮아 국내에서 자체오염원이 거의 없는 가장 청정지역이다. 또한 지리적으로도 인접한 일본과 중국의 중앙에 위치하여 이들 인접국들로부터 장거리 이동에 의해 유입되는 오염물질의 영향을 평가하는데 입지적으로 아주 중요한 지역이다.

본 연구에서는 한라산 1100고지에 측정소를 마련하고, 이곳에 Aerosol Sampler를 설치하여 에어로졸 시료를 채취하였다. 1100고지 측정소는 주변 인가와 멀리 떨어진 한라산 중턱의 해발고도 1100m 지점(33° 21' 23" N, 126° 27' 46" E)에 위치하고 있으며, 제2횡단도로의 도로변에서 서쪽으로 약 500m 떨어져 있다. 측정소 주변에는 한국통신 망운영소가 있고 제2횡단도로가 비교적 인접해 있으나 제2횡단도로의 경우 교통량이 매우 적은 편이며 망운영소도 상주 인원이 3~5명 정도이기 때문에 이동오염원이나 점오염원에 의한 영향을 비교적 적게 받고 있으며 국내는 물론 제주도내에서도 가장 청정한 지역에 속하는 곳이다.

에어로졸 시료는 1996년에는 8월15일부터 9월4일까지, 10월 15일부터 11월5일까지 계절별로 약 3주간씩 채취하였으며, 1997년에는 1월15일부터 2월3일까지 3주간 그리고 황사의 영향이 큰 봄철에는 황사일과 비황사일의 조성 변화를 비교하기

위하여 3월 1일부터 5월 3일까지 2개월간 연속적으로 채취하였고 시료의 총수는 123개 이다. 시료 채취시 공기의 유속은 대략 150~170L/min이 되도록 조절하였으며, 채취 시간은 24시간 단위로 매일 주야간 연속적으로 채취하였다. 필터는 한 개의 폴테이프가 완전히 감길 때마다 sampler로부터 분리하여 약 60개 정도의 시료를 동시에 분석하였고, recording chart에 기록된 유속과 비교하여 통과한 총 공기의 유량을 계산하였으며, 연구기간동안채취한 각 시료들에 대해 채취시간 및 유속을 Table 1~4에 수록하였다.

Table 1. Collection time for aerosol samplings during the period of Aug. 15 ~ Sep. 5, 1996.

Sample	Sampling Period		Sampling Time (min)	Flow Rate (L/min)	
H8-15	8/15	16 : 21 ~ 8/16	16 : 21	1440	154
H8-16	8/16	16 : 21 ~ 8/17	16 : 21	1440	158
H8-17	8/17	16 : 21 ~ 8/18	16 : 21	1440	158
H8-18	8/18	16 : 21 ~ 8/19	16 : 21	1440	160
H8-19	8/19	16 : 21 ~ 8/20	16 : 21	1440	160
H8-20	8/20	16 : 21 ~ 8/21	16 : 21	1440	161
H8-21	8/21	16 : 21 ~ 8/22	16 : 21	1440	158
H8-22	8/22	16 : 21 ~ 8/23	16 : 21	1440	153
H8-23	8/23	16 : 21 ~ 8/24	16 : 21	1440	153
H8-24	8/24	16 : 21 ~ 8/25	16 : 21	1440	156
H8-25	8/25	16 : 21 ~ 8/26	16 : 21	1440	150
H8-26	8/26	16 : 21 ~ 8/27	16 : 21	1440	150
H8-27	8/27	16 : 21 ~ 8/28	16 : 21	1440	154
H8-28	8/28	16 : 21 ~ 8/29	16 : 21	1440	154
H8-29	8/29	16 : 21 ~ 8/30	16 : 21	1440	153
H8-30	8/30	16 : 21 ~ 8/31	16 : 21	1440	154
H8-31	8/31	16 : 21 ~ 9/1	16 : 21	1440	156
H9-1	9/1	16 : 21 ~ 9/2	16 : 21	1440	160
H9-2	9/2	16 : 21 ~ 9/3	16 : 21	1440	156
H9-3	9/3	16 : 21 ~ 9/4	16 : 21	1440	154
H9-4	9/4	16 : 21 ~ 9/5	16 : 21	1440	158

Table 2. Collection time for aerosol samplings during the period of
Oct. 15 ~ Nov. 5, 1996.

Sample	Sampling Period		Sampling Time (min)	Flow Rate (L/min)
H10-15	10/15	17 : 50 ~ 10/16	17 : 50	1440
H10-16	10/16	17 : 50 ~ 10/17	17 : 50	1440
H10-17	10/17	17 : 50 ~ 10/18	17 : 50	1440
H10-18	10/18	17 : 50 ~ 10/19	17 : 50	1440
H10-19	10/19	17 : 50 ~ 10/20	17 : 50	1440
H10-20	10/20	17 : 50 ~ 10/21	17 : 50	1440
H10-21	10/21	17 : 50 ~ 10/22	17 : 50	1440
H10-22	10/22	17 : 50 ~ 10/23	17 : 50	1440
H10-23	10/23	17 : 50 ~ 10/24	17 : 50	1440
H10-24	10/24	17 : 50 ~ 10/25	17 : 50	1440
H10-25	10/25	17 : 50 ~ 10/26	17 : 50	1440
H10-26	10/26	17 : 50 ~ 10/27	17 : 50	1440
H10-27	10/27	17 : 50 ~ 10/28	17 : 50	1440
H10-28	10/28	17 : 50 ~ 10/29	17 : 50	1440
H10-29	10/29	17 : 50 ~ 10/30	17 : 50	1440
H10-30	10/30	17 : 50 ~ 10/31	17 : 50	1440
H10-31	10/31	17 : 50 ~ 11/1	17 : 50	1440
H11-1	11/1	17 : 50 ~ 11/2	17 : 50	1440
H11-2	11/2	17 : 50 ~ 11/3	17 : 50	1440
H11-3	11/3	17 : 50 ~ 11/4	17 : 50	1440
H11-4	11/4	17 : 50 ~ 11/5	17 : 50	1440
H11-5	11/5	17 : 50 ~ 11/6	14 : 30	1440

Table 3. Collection time for aerosol samplings during the period of
Jan. 15 ~ Feb. 3, 1997.

Sample	Sampling Period		Sampling Time (min)	Flow Rate (L/min)
H1-15	1/15	16 : 47 ~ 1/16	16 : 47	1440
H1-16	1/16	16 : 47 ~ 1/17	16 : 47	1440
H1-17	1/17	16 : 47 ~ 1/18	16 : 47	1440
H1-18	1/18	16 : 47 ~ 1/19	16 : 47	1440
H1-19	1/19	16 : 47 ~ 1/20	16 : 47	1440
H1-20	1/20	16 : 47 ~ 1/21	16 : 47	1440
H1-21	1/21	16 : 47 ~ 1/22	16 : 47	1440
H1-22	1/22	16 : 47 ~ 1/23	16 : 47	1440
H1-23	1/23	16 : 47 ~ 1 24	16 : 47	1440
H1-24	1/24	16 : 47 ~ 1/25	16 : 47	1440
H1-25	1/25	16 : 47 ~ 1/26	16 : 47	1440
H1-26	1/26	16 : 47 ~ 1/27	16 : 47	1440
H1-27	1/27	16 : 47 ~ 1/28	16 : 47	1440
H1-28	1/28	16 : 47 ~ 1/29	16 : 47	1440
H1-29	1/29	16 : 47 ~ 1/30	16 : 47	1440
H1-30	1/30	16 : 47 ~ 1/31	16 : 47	1440
H1-31	1/31	16 : 47 ~ 2/1	16 : 47	1440
H2-1	2/1	16 : 47 ~ 2/2	16 : 47	1440
H2-2	2/2	16 : 47 ~ 2/3	15 : 50	1383

Table 4. Collection time for aerosol samplings during the period of
Mar. 1 ~ Jun. 2, 1997.

Sample	Sampling Period		Sampling Time (min)	Flow Rate (L/min)
H3-1	3/1	11 : 00 ~ 3/2 11 : 00	1440	153
H3-2	3/2	11 : 00 ~ 3/3 11 : 00	1440	150
H3-3	3/3	11 : 00 ~ 3/4 11 : 00	1440	152
H3-4	3/4	11 : 00 ~ 3/5 11 : 00	1440	153
H3-5	3/5	11 : 00 ~ 3/6 11 : 00	1440	162
H3-6	3/6	11 : 00 ~ 3/7 11 : 00	1440	153
H3-7	3/7	11 : 00 ~ 3/8 11 : 00	1440	152
H3-8	3/8	11 : 00 ~ 3/9 11 : 00	1440	148
H3-9	3/9	11 : 00 ~ 3/10 11 : 00	1440	162
H3-10	3/10	11 : 00 ~ 3/11 11 : 00	1440	160
H3-11	3/11	11 : 00 ~ 3/12 11 : 00	1440	159
H3-12	3/12	11 : 00 ~ 3/13 11 : 00	1440	160
H3-13	3/13	11 : 00 ~ 3/14 11 : 00	1440	164
H3-14	3/14	13 : 20 ~ 3/15 13 : 20	1440	162
H3-15	3/15	13 : 20 ~ 3/16 13 : 20	1440	159
H3-16	3/16	13 : 20 ~ 3/17 13 : 20	1440	158
H3-17	3/17	13 : 20 ~ 3/18 13 : 20	1440	157
H3-18	3/18	13 : 20 ~ 3/19 13 : 20	1440	157
H3-19	3/19	13 : 20 ~ 3/20 13 : 20	1440	157
H3-20	3/20	13 : 20 ~ 3/21 13 : 20	1440	158
H3-21	3/21	13 : 20 ~ 3/22 13 : 20	1440	155
H3-22	3/22	13 : 20 ~ 3/23 13 : 20	1440	148
H3-23	3/23	13 : 20 ~ 3/24 13 : 20	1440	154
H3-24	3/24	13 : 20 ~ 3/25 13 : 20	1440	158
H3-25	3/25	13 : 20 ~ 3/26 13 : 20	1440	159
H3-26	3/26	13 : 20 ~ 3/27 13 : 20	1440	162
H3-27	3/27	13 : 20 ~ 3/28 12 : 36	1396	160
H3-28	3/28	16 : 23 ~ 3/29 16 : 23	1440	151
H3-29	3/29	16 : 23 ~ 3/30 16 : 23	1440	152

H3-30	3/30	16 : 23 ~ 3/31	11 : 30	1147	154
H3-31	3/31	11 : 30 ~ 4/1	11 : 30	1440	152
H4-1	4/1	11 : 30 ~ 4/2	11 : 30	1440	160
H4-2	4/2	11 : 30 ~ 4/3	11 : 30	1440	165
H4-3	4/3	11 : 30 ~ 4/4	11 : 30	1440	163
H4-4	4/4	11 : 30 ~ 4/5	11 : 30	1440	161
H4-5	4/5	11 : 30 ~ 4/6	11 : 30	1440	161
H4-6	4/6	11 : 30 ~ 4/7	11 : 30	1440	156
H4-7	4/7	11 : 30 ~ 4/8	11 : 30	1440	153
H4-8	4/8	11 : 30 ~ 4/9	11 : 30	1440	153
H4-9	4/9	11 : 30 ~ 4/10	11 : 30	1440	156
H4-10	4/10	11 : 30 ~ 4/11	11 : 30	1440	155
H4-11	4/11	11 : 30 ~ 4/12	11 : 30	1440	150
H4-12	4/12	11 : 30 ~ 4/13	11 : 30	1440	144
H4-13	4/13	11 : 30 ~ 4/14	11 : 30	1440	148
H4-14	4/14	11 : 30 ~ 4/15	11 : 30	1440	150
H4-15	4/15	11 : 30 ~ 4/16	11 : 30	1440	150
H4-16	4/16	11 : 30 ~ 4/17	11 : 30	1440	152
H4-17	4/17	11 : 30 ~ 4/18	11 : 30	1440	148
H4-18	4/18	11 : 30 ~ 4/19	11 : 30	1440	158
H4-19	4/19	11 : 30 ~ 4/20	11 : 30	1440	148
H4-20	4/20	11 : 30 ~ 4/21	11 : 30	1440	160
H4-21	4/21	11 : 30 ~ 4/22	11 : 30	1440	168
H4-22	4/22	11 : 30 ~ 4/23	11 : 30	1440	152
H4-23	4/23	11 : 30 ~ 4/24	11 : 30	1440	141
H4-24	4/24	11 : 30 ~ 4/25	11 : 30	1440	141
H4-25	4/25	11 : 30 ~ 4/26	11 : 30	1440	144
H4-26	4/26	11 : 30 ~ 4/27	11 : 30	1440	138
H4-27	4/27	11 : 30 ~ 4/28	11 : 30	1440	148
H4-28	4/28	11 : 30 ~ 4/29	11 : 30	1440	143
H4-29	4/29	11 : 30 ~ 4/30	11 : 30	1440	138
H4-30	4/30	11 : 30 ~ 5/1	11 : 30	1440	141
H5-1	5/1	11 : 30 ~ 4/2	11 : 30	1440	144
H5-2	5/2	11 : 30 ~ 5/3	11 : 30	1440	151

2. 수용성 양이온 및 음이온 분석 결과

1996년 8월부터 1997년 5월까지 계절별로 채취한 123개의 에어로졸 시료들에 대해 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 수용성 양이온과 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 수용성 음이온을 분석하고 그 결과를 Table 5~Table 8에 수록하였다. 수용성 양이온의 함량을 비교해 보면 여름, 가을, 겨울의 경우 $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$ 의 순서로 서로 비슷한 경향을 나타냈고, 봄철 시료들의 경우 $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순서로 4 계절 모두 NH_4^+ 의 농도가 가장 높게 나타났다. NH_4^+ 성분은 동물의 배설물, 비료, 식물의 부식 등에 의해 주로 배출되며 이중 약 80%정도가 동물의 배설물에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다(Howells, 1995). NH_4^+ 이온의 농도는 시료 채취기간평균 $0.63 \sim 1.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 다른 양이온들에 비해 훨씬 높게 나타나고 있으며, 봄, 여름, 겨울에 각각 $1.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 서로 비슷한 농도를 보였으나, 가을에는 $0.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 4 계절 중 가장 낮은 값을 보였다. 봄과 여름철에 농도가 증가하는 이유는 계절적 요인으로 비료의 사용량 증가 및 높은 기온과 관련이 있는 것으로 보인다. NH_3 의 발생량을 결정하는 가장 중요한 인자는 생물학적 활성(biological activity)과 온도이다(Pio, *et al.*, 1996). 일반적으로 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 NH_3 의 발생량이 증가하는 것으로 판단된다. 겨울의 경우 봄철과 여름에 비해 NH_4^+ 의 농도가 낮게 나타나는 경향을 보이는 것이 일반적이다. 그러나 본 연구 결과에서는 겨울에도 NH_4^+ 의 농도가 높게 나타나고 있는데 이에 대한 지속적인 연구가 필요할 것으로 보인다. L. Zhung과 B. J. Huebert의 연구 결과에 의하면 상당량의 NH_3 가 해양에서 발생하고 있고 대기 암모니아 중 상당량이 바닷물에서 유래된다고 주장하고 있다. 이는 암모늄 에어로졸과 암모니아가 해양의 질소고정(nitrogen-fixing) 사이클에 중요한 역할을 하고 있고, 이러한 질소는 해양의 광플라크톤(photoplankton) 생성에 결정적인 영양소가 되는 것으로 알려져 있기 때문이다(Zhung and Huebert, 1996). 이러한 점

을 감안하면 4 계절 중 해염의 영향을 가장 많이 받고 있는 겨울철에 NH_4^+ 의 농도가 증가하는 이유를 어느 정도 설명할 수 있으나 이를 보다 정확히 규명하기 위해서는 더 장기적인 연구가 필요한 것으로 판단된다. Na^+ 의 경우 $0.23\sim 0.53\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 4 계절 모두 비슷한 농도를 보였다. 반면에 Ca^{2+} 의 농도를 보면 봄, 겨울, 가을, 여름에 각각 $0.47\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.31\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.08\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.05\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 봄과 겨울에 그 농도가 크게 증가하고 있다. 제주지역의 계절별 주 풍향을 보면 대체적으로 봄에는 북서 계열의 풍향이 주류를 이루고 있고, 여름에는 남동 계열, 가을에는 북동 계열, 그리고 겨울에는 북풍이 주류를 이루고 있다(Carmichael *et al.*, 1997). 주로 북서 계열이 우세한 봄과 겨울에 Ca^{2+} 농도가 이처럼 크게 증가하는 것은 이러한 풍향과 상관성이 큰 것으로 보인다. 특히 황사 영향을 크게 받는 봄철에 이와 같이 Ca^{2+} 농도가 증가하는 것은 제주지역의 대기 질이 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).

SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 의 수용성 음이온 분석 결과 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 농도 순서로 나타났다. SO_4^{2-} 는 $2.51\sim 6.05\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 다른 성분들에 비해 가장 높은 농도를 보였다. NO_3^- 의 농도 범위는 $0.07\sim 1.60\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고 특히 봄과 겨울에 각각 $1.60\mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.41\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 크게 농도가 증가함을 알 수 있었다. 이 역시 Ca^{2+} 와 마찬가지로 북서 계열의 풍향이 우세한 봄과 겨울에 농도가 크게 증가하는 것으로 보아 중국의 영향에 의한 것으로 판단된다. Cl^- 은 $0.20\sim 0.45\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 4 계절 모두 비슷한 농도 분포를 보였고 전체적으로 아주 낮은 농도를 보였다. 또 해염입자의 주요 성분인 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- 이 동시에 도내 다른 지역에서 채취한 에어로졸에 비해 대체적으로 낮게 나타났으며, High Volume Tape Sampler의 설치 위치가 고지대인 해발 1100m에 위치하고 있어서 해염입자의 영향을 적게 받고 있는 것으로 보인다.

Table 5. Water-soluble cation and anion concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of aerosols collected in summer, 1996.

Sample	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	n-SO_4^{2-}
H8-15	0.89	0.13	0.21	0.09	0.13	3.19	0.06	0.19	3.16
H8-16	1.43	0.15	0.23	0.09	0.13	4.77	0.05	0.17	4.73
H8-17	2.28	0.16	0.23	0.08	0.14	7.97	0.08	0.21	7.93
H8-18	1.41	0.20	0.09	0.05	0.10	4.38	0.06	0.28	4.33
H8-19	0.30	0.17	0.03	0.03	0.06	1.32	0.05	0.17	1.28
H8-20	0.21	0.03	0.03	0.02	0.01	0.81	0.07	0.02	0.80
H8-21	0.72	0.08	0.05	0.02	0.02	2.05	0.00	0.15	2.03
H8-22	0.68	0.36	0.37	0.13	0.38	9.82	0.11	0.17	9.73
H8-23	1.91	0.25	0.27	0.07	0.23	6.95	0.12	0.17	6.89
H8-24	0.60	0.40	0.08	0.03	0.17	2.61	0.14	0.18	2.51
H8-25	0.92	0.71	0.13	0.05	0.32	4.28	0.07	0.02	4.10
H8-26	1.80	0.31	0.17	0.04	0.14	5.85	0.05	0.24	5.78
H8-27	2.05	0.13	0.15	0.03	0.07	6.16	0.11	0.24	6.13
H8-28	0.71	0.23	0.03	0.02	0.09	2.30	0.05	0.18	2.24
H8-29	0.52	0.31	0.03	0.02	0.11	2.04	0.05	0.50	1.96
H8-30	0.35	0.08	0.02	0.01	0.03	2.16	0.06	0.51	2.14
H8-31	0.84	0.15	0.04	0.02	0.05	2.44	0.05	0.14	2.40
H9-1	0.81	0.19	0.04	0.02	0.07	2.53	0.07	0.15	2.48
H9-2	1.96	0.40	0.05	0.05	0.17	6.47	0.09	0.27	6.37
H9-3	1.72	0.14	0.09	0.05	0.09	5.13	0.08	0.15	5.10
H9-4	3.17	0.25	0.46	0.19	0.34	14.72	0.11	0.15	14.65
Mean	1.20	0.23	0.13	0.05	0.14	4.66	0.07	0.20	4.61
Max	3.17	0.71	0.46	0.19	0.38	14.72	0.14	0.51	14.65
Min	0.21	0.03	0.02	0.01	0.01	0.81	0.00	0.02	0.80
SD	0.78	0.15	0.12	0.04	0.10	3.31	0.03	0.12	3.30

Table 6. Water-soluble cation and anion concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of aerosols collected in fall, 1996.

Sample	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	n-SO_4^{2-}
H10-15	0.23	0.50	0.12	0.06	0.34	1.54	0.56	0.26	1.41
H10-16	0.47	0.50	0.14	0.09	0.34	2.30	0.55	0.17	2.17
H10-17	1.35	0.34	0.16	0.08	0.20	4.10	0.25	0.23	4.02
H10-18	1.73	0.26	0.21	0.07	0.16	5.86	0.35	0.19	5.79
H10-19	0.80	0.69	0.16	0.10	0.38	3.41	0.45	0.30	3.23
H10-20	0.50	0.83	0.11	0.09	0.42	2.27	0.76	0.52	2.07
H10-21	0.31	0.63	0.08	0.05	0.31	1.23	0.54	0.66	1.07
H10-22	0.45	0.53	0.05	0.03	0.21	1.87	0.42	0.36	1.74
H10-23	0.56	0.59	0.08	0.07	0.26	2.51	0.44	0.21	2.37
H10-24	0.24	0.47	0.05	0.03	0.21	1.23	0.33	0.34	1.12
H10-25	0.39	0.68	0.19	0.14	0.43	2.82	0.54	0.20	2.65
H10-26	0.30	0.53	0.09	0.05	0.24	1.56	0.63	0.22	1.43
H10-27	0.44	0.44	0.09	0.07	0.19	1.51	0.60	0.22	1.40
H10-28	0.98	0.39	0.48	0.25	0.31	4.91	0.20	0.14	4.81
H10-29	1.02	0.27	0.13	0.09	0.17	3.77	0.09	0.30	3.70
H10-30	1.10	0.23	0.12	0.05	0.13	3.64	0.06	0.01	3.58
H10-31	1.22	0.04	0.16	0.01	0.02	3.67	0.16	0.21	3.66
H11-1	0.15	0.21	0.07	0.03	0.11	0.90	0.18	0.21	0.85
H11-2	0.12	0.57	0.09	0.07	0.28	0.95	0.37	0.53	0.81
H11-3	0.26	0.15	0.04	0.19	0.15	1.24	0.32	0.26	1.20
H11-4	0.69	0.05	0.04	0.01	0.03	1.97	0.07	0.01	1.96
H11-5	0.62	0.13	0.17	0.04	0.10	2.00	0.12	0.01	1.96
Mean	0.63	0.41	0.13	0.08	0.23	2.51	0.36	0.25	2.41
Max	1.73	0.83	0.48	0.25	0.43	5.86	0.76	0.66	5.79
Min	0.12	0.04	0.04	0.01	0.02	0.90	0.06	0.01	0.81
SD	0.43	0.22	0.09	0.06	0.12	1.35	0.20	0.16	1.37

Table 7. Water-soluble cation and anion concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of aerosols collected in winter, 1997.

Sample	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	n- SO_4^{2-}
H1-15	1.29	0.45	0.27	0.14	0.25	5.91	0.12	0.07	5.79
H1-16	1.76	0.26	0.35	0.26	0.32	8.50	0.07	0.17	8.44
H1-17	1.98	0.40	0.44	0.16	0.30	9.31	0.11	0.06	9.21
H1-18	0.53	0.42	0.10	0.09	0.24	2.60	0.35	0.22	2.49
H1-19	0.21	0.09	0.05	0.03	0.05	0.88	0.28	0.00	0.86
H1-20	1.55	0.79	0.39	0.15	0.39	6.11	0.43	0.46	5.91
H1-21	0.32	0.24	0.05	0.03	0.10	1.21	0.09	0.26	1.15
H1-22	0.40	0.50	0.07	0.03	0.09	1.76	0.26	0.21	1.64
H1-23	0.63	0.21	0.06	0.04	0.10	2.66	0.14	0.20	2.61
H1-24	0.61	0.36	0.08	0.04	0.16	1.99	0.31	0.25	1.90
H1-25	2.84	0.81	0.86	0.33	0.48	10.99	3.46	0.38	10.79
H1-26	3.94	0.96	1.06	0.99	0.99	21.87	6.16	0.61	21.63
H1-27	3.13	1.55	1.21	2.51	1.63	14.69	9.38	2.57	14.30
H1-28	1.14	0.84	0.27	0.35	0.54	4.06	1.92	1.10	3.85
H1-29	0.73	0.66	0.21	0.21	0.36	2.37	1.21	0.78	2.21
H1-31	1.34	0.43	0.21	0.07	0.19	5.34	0.48	0.25	5.23
H2-1	0.93	0.17	0.09	0.04	0.09	3.21	0.26	0.22	3.16
H2-2	0.81	0.48	0.16	0.08	0.23	3.73	0.29	0.33	3.61
Mean	1.34	0.53	0.33	0.31	0.36	5.95	1.41	0.45	5.82
Max	3.94	1.55	1.21	2.51	1.63	21.87	9.38	2.57	21.63
Min	0.21	0.09	0.05	0.03	0.05	0.88	0.07	0.00	0.86
SD	1.05	0.35	0.35	0.59	0.39	5.45	2.53	0.59	5.39

Table 8. Water-soluble cation and anion concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of aerosols collected in spring, 1997.

Sample	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	n- SO_4^{2-}
H3-1	0.63	0.52	0.20	0.79	0.14	3.11	1.99	0.54	2.98
H3-2	1.36	0.45	0.38	0.68	0.14	5.93	1.15	0.46	5.82
H3-3	0.72	0.32	0.19	0.37	0.09	2.74	1.29	0.49	2.66
H3-4	0.88	0.14	0.24	0.39	0.07	3.10	0.99	0.41	3.07
H3-5	0.31	0.09	0.08	0.08	0.02	1.35	0.30	0.06	1.33
H3-6	1.60	0.45	0.73	1.49	0.19	8.94	2.44	0.49	8.83
H3-7	0.83	0.19	0.20	1.54	0.09	3.48	1.50	0.38	3.43
H3-8	0.79	0.49	0.40	2.01	0.21	5.88	2.91	0.47	5.76
H3-9	0.90	0.19	0.18	0.40	0.08	4.03	0.47	0.36	3.98
H3-10	1.01	0.05	0.15	0.11	0.03	3.28	0.39	0.38	3.26
H3-11	1.35	0.27	0.16	0.11	0.05	4.54	0.80	0.41	4.47
H3-12	0.71	0.05	0.11	0.02	0.01	2.30	0.04	0.37	2.29
H3-13	0.72	0.05	0.08	0.01	0.01	2.03	0.40	0.21	2.01
H3-14	0.55	0.04	0.15	0.01	0.01	1.85	0.25	0.19	1.84
H3-15	0.44	0.05	0.04	0.01	0.01	1.50	0.11	0.01	1.48
H3-16	0.68	0.61	0.09	0.07	0.09	4.32	0.87	0.36	4.17
H3-17	1.11	0.71	0.03	0.07	0.11	4.20	1.26	0.40	4.02
H3-18	0.93	0.22	0.08	0.06	0.04	3.06	0.57	0.38	3.00
H3-19	2.41	0.67	0.26	0.26	0.14	8.52	4.48	0.39	8.35
H3-20	2.18	0.76	0.26	0.22	0.15	9.68	1.47	0.36	9.49
H3-21	1.99	0.17	0.37	0.30	0.09	7.90	1.52	0.41	7.85
H3-22	1.84	0.21	0.40	0.34	0.13	6.34	1.77	0.50	6.29
H3-23	0.87	0.81	0.18	0.19	0.19	3.50	2.11	0.70	3.30
H3-24	0.70	0.15	0.11	0.12	0.06	2.25	1.40	0.37	2.22
H3-25	0.63	0.55	0.10	0.07	0.09	2.86	0.76	0.37	2.73
H3-26	0.61	0.09	0.16	0.10	0.03	1.97	0.34	0.24	1.95
H3-27	0.81	0.18	0.24	0.23	0.06	3.27	0.73	0.46	3.22
H3-28	0.49	0.08	0.08	0.03	0.02	1.78	0.19	0.51	1.76
H3-29	0.90	1.17	0.35	1.45	0.25	5.31	2.72	1.45	5.01
H3-30	0.29	0.70	0.10	0.33	0.12	1.56	1.25	0.93	1.38
H3-31	0.38	0.47	0.12	0.37	0.11	2.04	1.55	0.39	1.92

H4-1	0.51	0.09	0.14	0.23	0.06	2.39	0.52	0.34	2.37
H4-2	0.20	0.05	0.11	0.02	0.01	2.36	0.32	0.33	2.34
H4-3	0.01	0.08	0.09	0.04	0.02	0.65	0.69	0.40	0.63
H4-4	0.00	0.03	0.03	0.01	0.01	0.18	0.05	0.32	0.17
H4-5	0.40	0.14	0.16	0.14	0.06	2.44	0.44	0.41	2.41
H4-6	2.35	0.18	1.02	0.37	0.08	15.23	2.82	0.52	15.18
H4-7	1.14	0.06	0.36	0.36	0.10	5.61	1.29	0.43	5.60
H4-8	2.25	0.20	0.90	0.57	0.15	14.61	1.09	0.38	14.56
H4-9	0.26	0.27	0.45	0.48	0.10	3.01	1.67	0.38	2.94
H4-10	1.74	0.31	1.19	1.50	0.17	9.08	5.89	0.42	9.00
H4-11	1.14	0.26	0.65	0.89	0.15	5.66	3.45	0.45	5.59
H4-12	2.89	0.31	1.60	2.15	0.27	19.15	9.49	0.43	19.07
H4-13	1.86	0.26	1.23	1.19	0.18	16.62	2.82	0.39	16.56
H4-14	2.29	0.24	1.23	1.21	0.19	17.42	3.46	0.40	17.36
H4-15	1.48	0.63	0.77	0.52	0.18	10.13	2.28	0.53	9.97
H4-16	1.45	0.82	0.68	0.38	0.18	9.63	2.66	0.43	9.42
H4-17	1.92	0.38	0.86	0.80	0.17	14.85	1.29	0.44	14.75
H4-18	1.42	0.09	0.37	0.17	0.05	7.64	0.82	0.66	7.62
H4-19	1.00	0.13	0.38	0.33	0.09	5.35	2.34	0.41	5.32
H4-20	1.20	0.24	0.23	0.15	0.07	5.91	0.52	0.34	5.85
H4-21	0.01	0.03	0.03	0.02	0.01	0.40	0.10	0.03	0.40
H4-22	0.57	0.57	0.29	0.60	0.18	4.22	2.84	0.41	4.08
H4-23	1.16	0.49	0.33	0.63	0.16	6.41	4.65	0.38	6.29
H4-24	1.12	0.44	0.31	0.55	0.15	5.85	3.46	0.47	5.74
H4-25	1.80	0.11	0.08	0.61	0.12	8.54	2.02	0.38	8.51
H4-26	2.02	0.12	0.04	0.67	0.12	10.62	1.68	0.41	10.59
H4-27	1.36	0.09	0.45	0.24	0.05	6.35	0.53	0.33	6.33
H4-28	2.54	0.19	0.97	0.83	0.13	17.31	1.11	0.39	17.26
H4-29	2.13	0.13	0.83	0.49	0.09	13.59	0.59	0.36	13.55
H4-30	0.88	0.12	0.35	0.61	0.08	5.23	1.30	0.32	5.20
H5-1	0.97	0.10	0.34	0.35	0.04	6.32	0.36	0.18	6.29
H5-2	0.87	0.09	0.30	0.31	0.04	5.66	0.32	0.16	5.64
Mean	1.12	0.29	0.37	0.47	0.10	6.05	1.60	0.41	5.98
Max	2.89	1.17	1.60	2.15	0.27	19.15	9.49	1.45	19.07
Min	0.00	0.03	0.03	0.01	0.01	0.18	0.04	0.01	0.17
SD	0.69	0.25	0.35	0.49	0.06	4.66	1.59	0.19	4.65

3. 분석 정밀도 조사

일반적으로 모든 용액은 전기적으로 중성을 나타내기 때문에 에어로졸의 수용성 음이온과 양이온의 당량농도 합 즉, T_{Anion} 과 T_{Cation} 은 정확히 일치해야 한다. 그러나 시료에 존재하는 모든 음이온과 양이온 성분을 모두 분석할 수 없기 때문에 두 양간에는 약간의 차가 생기게 되며 그 차이가 모든 시료의 분석결과에서 일관성을 보일 경우 즉, T_{Anion} 과 T_{Cation} 과의 상관계수가 클수록 분석 정밀도가 높고, 상관계수가 작을수록 분석 정밀도는 낮다고 볼 수 있다. 에어로졸의 수용성 양이온 및 음이온 분석 결과들에 대해서도 음이온 당량농도와 양이온 당량농도의 합을 다음 식에 의해 계산하고 양이온 당량농도와 음이온 당량농도의 합 간의 상관계수(r)가 1에 가까울수록 분석 정밀도가 높다고 볼 수 있다. T_{Anion} 과 T_{Cation} 은 다음 식과 같이 주어지며 이때 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)

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

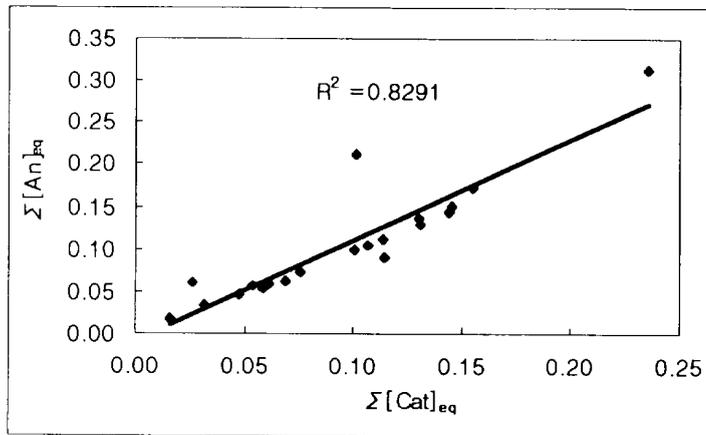
$$T_{Cation} = \sum_{i=m+1}^n C_i Z_i / W_i$$

본 연구에서 수행한 에어로졸 분석 결과들에 대해 이와 같은 방법으로 두 양간의 상관계수를 구하여 분석 정밀도를 조사한 결과를 Table 9 및 Figure 4~5에 수록하였다. 계절별 분석 데이터들에 대해 상관 계수를 구해 본 결과 여름, 가을, 겨울, 봄에 각각 0.911, 0.924, 0.977, 0.937을 나타냈으며, 이들 분석 결과들은 비교적 정밀도가 높은 것으로 확인되었다. 또한 모든 시료의 분석 결과들에 대해 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합 간의 불균형(imbalance) 정도를 조사해 본 결과 전체 123개의 시료 중에 87.9%의 데이터가 50%-imbalance 이하의 값을 보였으며 나머지 12.1이 50%-imbalance 이상의 값을 나타내었다(Ayers and Manton, 1991).

Table 9. Data quality control parameters and % imbalance.

Regression results	summer	fall	winter	spring
Number of point	21	22	18	62
Sope	1.1094	0.9034	1.1504	1.5423
Intercept	-0.0080	-0.0059	-0.0147	-0.0150
Correlation coefficient(r)	0.911	0.924	0.977	0.937
% imbalance				
<10% imbalance	14	4	7	9
10%~20% imbalance	3	6	8	12
20%~50% imbalance	2	12	3	28
>50% imbalance	2	0	0	13

Summer



Fall

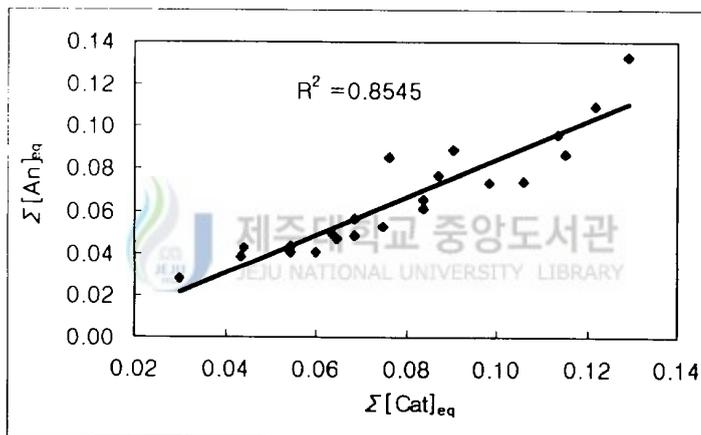
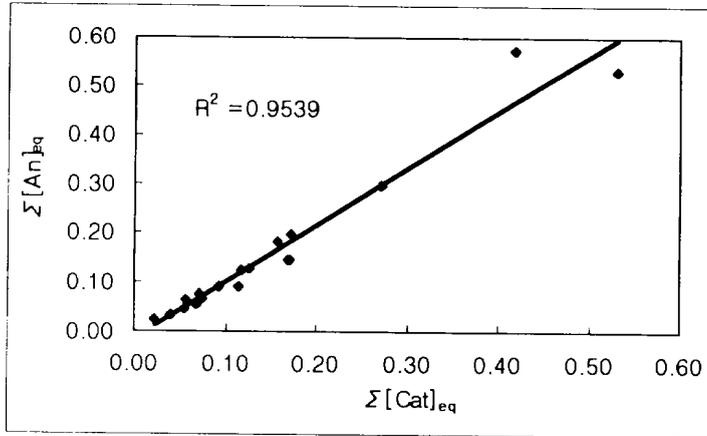


Figure 4. Scattergrams of T_{Cation} vs T_{Anion} for the analytical data in summer and fall, 1996.

Winter



Spring

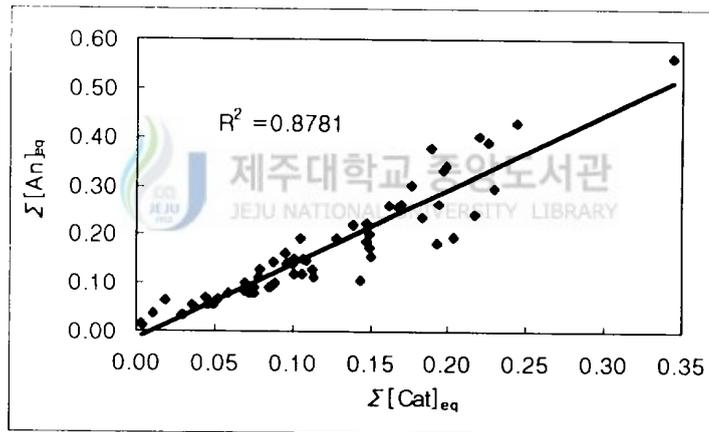


Figure 5. Scattergrams of T_{Cation} vs T_{Anion} for the analytical data in winter and spring, 1997.

4. 계절별 농도 변화

1996년 여름과 가을, 그리고 1997년 겨울과 봄철의 대기부유분진의 총량(TSP)을 Andersen Sampler를 사용하여 측정하고 그 결과를 Table 10에 수록하였다. 또한 High Volume Tape Sampler를 사용하여 채취한 에어로졸 시료에 대해 주요 수용성 성분의 조성을 분석하고 이들의 농도 변화를 계절별로 도시하여 Figure 6~9에 나타내었다.

연구기간 중 총부유분진의 양은 $19.9\sim 28.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 나타냈으며, 황사의 영향이 큰 봄철에 $28.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 가장 높은 농도를 보였고, 겨울철에 $22.7\mu\text{g}/\text{m}^3$, 그리고 여름과 가을에 각각 $19.9\mu\text{g}/\text{m}^3$, $17.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 보이므로써 주 풍향이 북서계열일 때가 더 높은 값을 나타내었다. 또 입경분포를 보면 전체적으로 $3.3\mu\text{m}$ 이하 미세 입자의 함량이 60% 이상을 차지했으며, 계절별 $3.3\mu\text{m}$ 이하 미세 입자의 함량은 여름 74.1%, 가을 64.1%, 겨울 66.7%, 봄 60.9%의 분포를 보였다.

전체적으로 수용성 성분 중에는 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 의 농도가 가장 높은 것으로 나타났다. 이 중 SO_4^{2-} 는 여름, 겨울, 봄철에 $4.66\sim 6.05\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 높은 농도를 보였고 가을철에 $2.51\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 낮은 농도를 나타냈으며, NH_4^+ 의 경우도 마찬가지로 여름, 겨울, 봄철에 $1.12\sim 1.34\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 높은 농도를 보였으며 가을철에 $0.63\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 낮은 농도를 나타내었다.

에어로졸에서 해염입자와 토양입자의 양을 뺀 나머지 성분은 주로 인위적 요인에 의해 발생되며, 인위적 요인에 의해 발생하는 대표적인 대기오염 성분으로는 SO_4^{2-} , NO_3^- 를 들 수 있다. NO_3^- 는 낙뢰, 녹색식물의 연소(biomass burning) 등의 자연발생적 요인에 의해서, 또 SO_4^{2-} (non-sea salt)는 화산 폭발 등의 자연발생적 요인에 의해 대기 중에 존재하기도 하지만 대체적으로 이들 두 성분은 인위적 요인에 의해 발생하게 된다. SO_4^{2-} , NO_3^- 는 대부분 기체 상이 입자로 전환되는 과정에서 생성되는 2차 입자이며, 미세 에어로졸 중에 많이 함유되는 것으로 알려져 있다. 도시지역 에어로졸의 경우 미세 입자 중 황산염, 질산염 등과 같은 2차 입자의 비율이 전체 입자의 40~50%를 점유하고 있는 것으로 보고되고 있다(최금찬

외, 1994). 특히 이들 성분들은 0.1~1.0 μm 의 미세 에어로졸에 많이 함유되어 있고 이러한 미세 입자들은 시계감소에 직접적인 영향을 줌은 물론 호흡 기관을 통과할 수 있기 때문에 관리가 필요한 것으로 지적되고 있다. 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.

SO_4^{2-} 와 NO_3^- 성분의 계절별 농도 변화를 보면 두 성분은 겨울과 봄철에 동시에 농도가 높게 나타나고 있다. 겨울철에 이들 성분의 농도가 증가하는 이유는 난방 연료 등의 화석연료의 소모량과 관계가 있으며 봄철의 농도 증가는 봄철에 주로 북서풍 계열의 풍향에 의해 중국의 오염 영향을 직접적으로 받기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 여름철의 경우 SO_4^{2-} 는 비교적 높은 농도를 보이고 있으나 NO_3^- 은 SO_4^{2-} 의 농도 증가에 비해 훨씬 낮은 농도를 보이고 있다. 여름철 제주지역의 풍향은 남동풍 계열이 주류를 이루고 있고 이를 감안하면 두 성분 모두 낮은 농도를 보일 것으로 예상되나 이처럼 SO_4^{2-} 의 농도가 증가하는 것은 해양 영향과 빠른 2차 입자로의 전환과 관계가 있는 것으로 보인다. 해수 중에는 DMS(dimethyl sulfide)가 상당량 함유되어 있으며 자연적 발생 원에 의해 방출되는 전체 황의 90~95% 이상을 차지하고 있고 이렇게 해수면에서 방출되는 DMS는 광화학 반응에 의한 산화반응으로 SO_4^{2-} 를 생성하며 특히 자외선 양이 많은 여름철에 농도가 크게 증가한다(김기현외, 1997; Berresheim *et al*, 1991; Pio *et al*, 1996). 본 연구 결과 SO_4^{2-} 의 농도가 여름철에 예상보다 아주 높게 나타나는 것은 이러한 이유에 기인하는 것으로 보인다. 반면에 가을철에는 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 성분 모두 4 계절 중 가장 낮은 농도를 나타내었다.

또한 Ca^{2+} , K^+ 의 경우를 보면 북서풍 계열의 풍향이 우세한 봄과 겨울에 농도가 높고 남동풍 계열의 풍향이 주류를 이루는 여름과 가을에 낮은 농도를 보이고 있다. Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ 는 토양의 주요 성분으로 봄과 겨울에 중국의 토양입자가 한반도로 이동하여 대기 질에 영향을 주고 있음을 의미하며, 특히 황사의 영향을 크게 받고 있는 봄철에 Ca^{2+} 의 농도가 크게 증가하는 것은 이러한 중국의 영향을 잘 반

영하고 있다(Kotamarthi and Carmichael, 1993; Iwasaka *et al.*, 1988; Okada *et al.*, 1987; Okada *et al.*, 1990). 반면에 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 의 경우 겨울철에 동시에 높은 농도를 나타내었다. 이들은 해염의 주요 성분으로 알려져 있고 다른 계절에 비해 겨울철 대기 에어로졸에 해염 성분이 가장 많이 유입되고 있음을 알 수 있었다.

Table 10. Particle size distributions of aerosols and total suspended particulates.

size	$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
	summer	fall	winter	spring
11 μm up	0.000	0.749	0.000	1.789
7.0 μm ~ 11 μm	0.245	2.032	0.993	1.876
4.7 μm ~ 7.0 μm	2.207	1.711	4.219	3.958
3.3 μm ~ 4.7 μm	2.698	1.925	2.537	3.561
2.1 μm ~ 3.3 μm	2.452	2.139	3.722	5.074
1.2 μm ~ 2.1 μm	4.414	1.604	3.226	4.391
0.65 μm ~ 1.1 μm	4.169	3.743	5.956	6.280
0.43 μm down	3.679	3.957	2.233	1.648
TSP	19.864	17.862	22.706	28.57

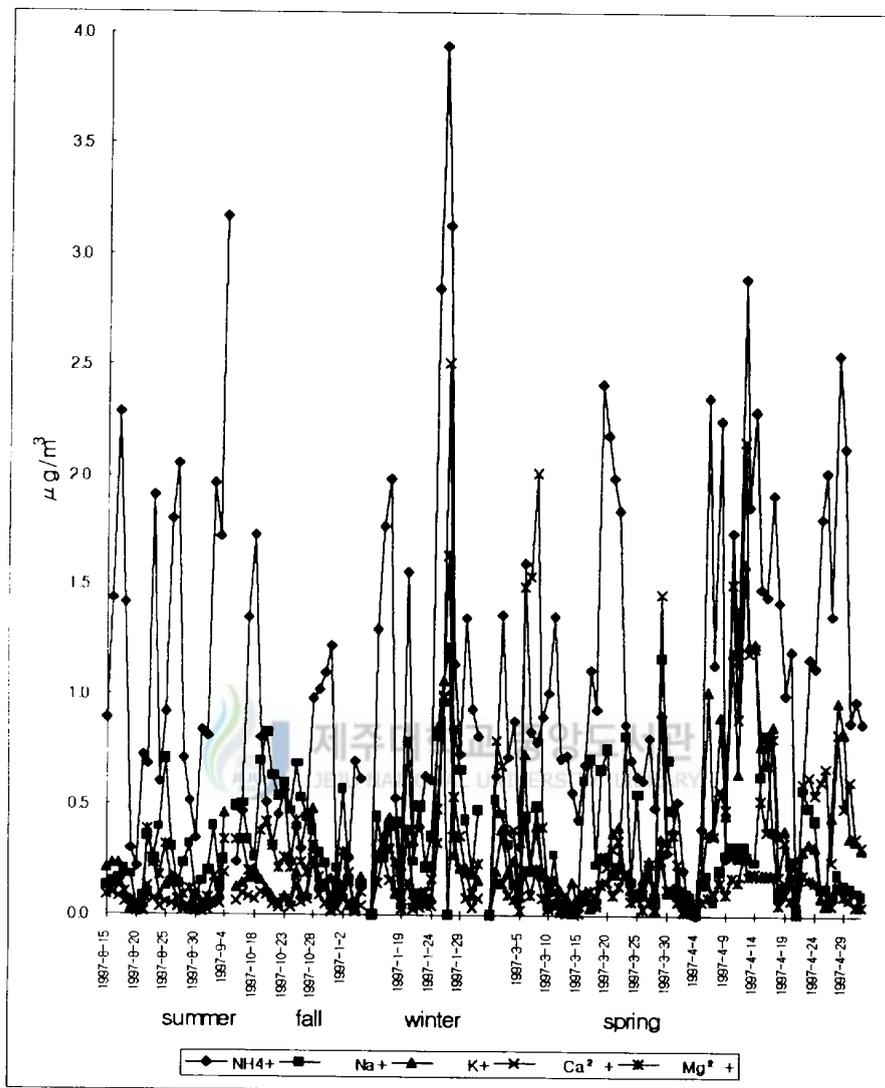


Figure 6. Seasonal variations of cation concentrations

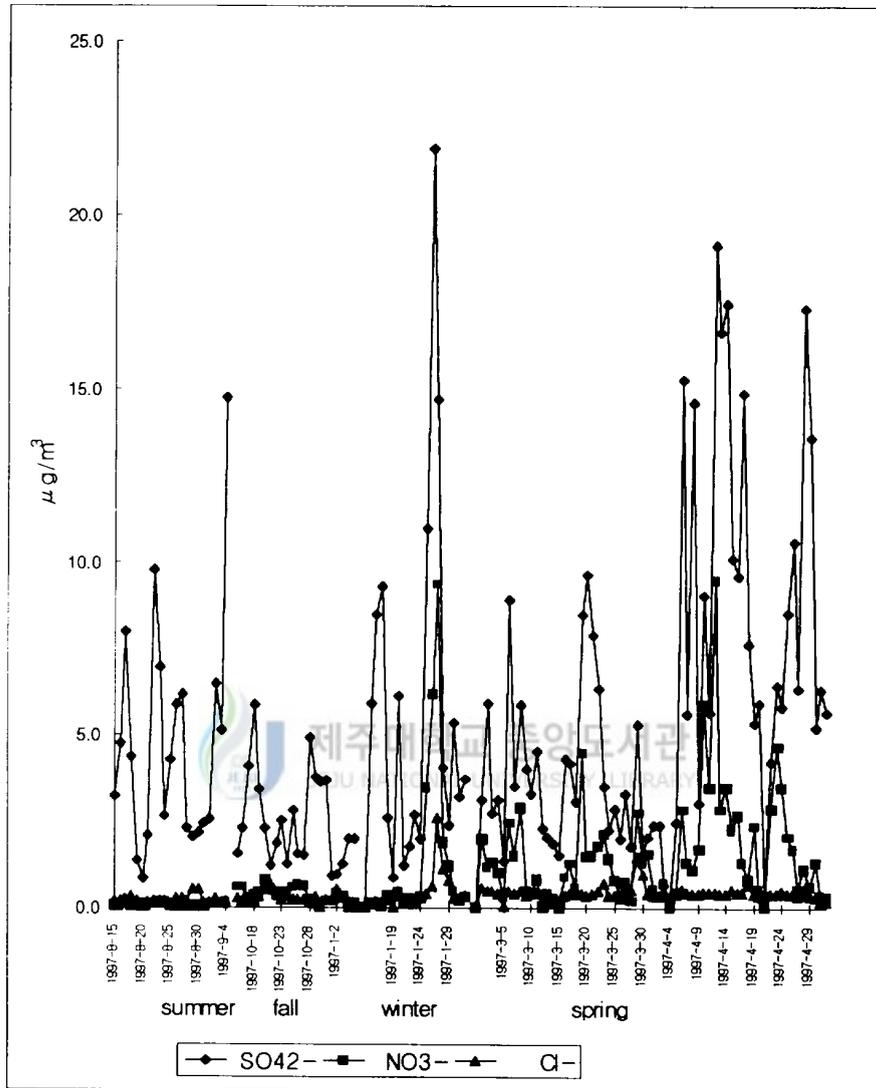


Figure 7. Seasonal variations of anion concentrations

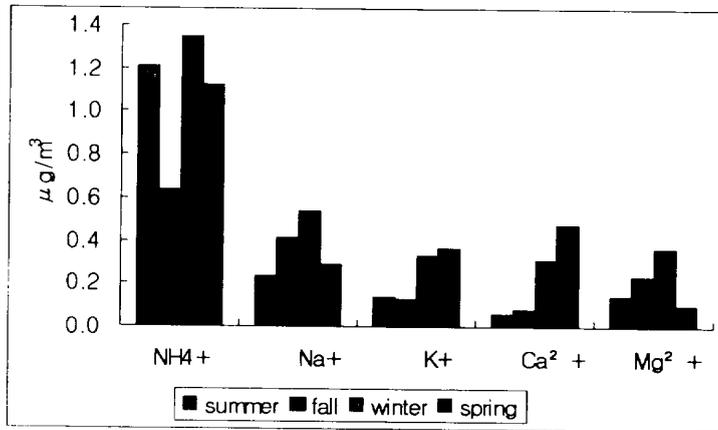


Figure 8. Seasonal comparison of cation concentrations

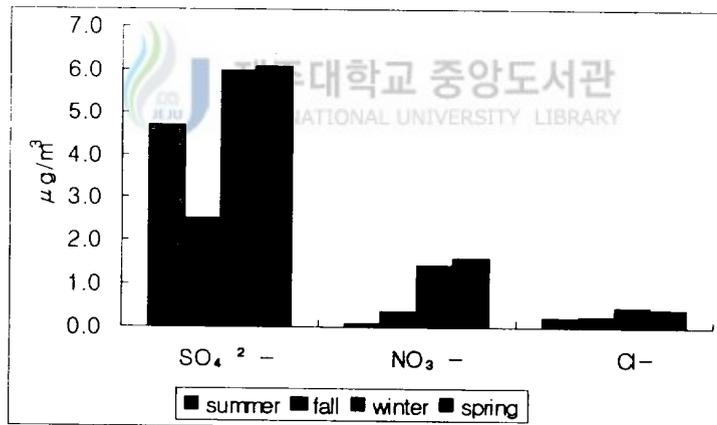


Figure 9. Seasonal comparison of anion concentrations

5. 성분들간의 상관관계 비교

에어로졸 성분들 즉 수용성 양이온 성분 및 음이온 성분들의 발생기원을 확인하고 에어로졸 특성을 조사하기 위하여 각 성분들 상호간의 상관성을 비교하였다. 각 성분들에 대해 상관계수를 구하고 그 결과를 Table 11~14에 수록하였다.

에어로졸 성분 중 주요 오염물질인 SO_4^{2-} 의 경우 다른 성분들에 비해 농도가 가장 높게 나타났고 이러한 상승 요인을 상관계수와 농축계수를 구하여 검토하였다. SO_4^{2-} 성분과 양이온들 즉 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 과의 상관관계를 조사한 결과 이 중 NH_4^+ 가 전체적으로 가장 큰 상관성을 보였으며, 여름 0.825, 가을 0.923, 겨울 0.981, 봄 0.911로 SO_4^{2-} 의 상당량이 에어로졸 중에 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 상태로 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. NH_4^+ 는 대기 중에서 H_2SO_4 와의 반응 성이 아주 커서 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 의 이성분 시스템에 빠른 속도로 염을 생성하여 기후에 영향을 줄 뿐만 아니라 구름의 알베도(albedo)에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Zhuang and Huebert, 1996). 본 연구에서 채취한 제주지역 에어로졸 역시 이러한 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 에어로졸의 주요 성분으로 존재하고 있음을 알 수 있다. 다음으로 SO_4^{2-} 와의 상관성이 큰 성분은 K^+ 과 Ca^{2+} 으로 각각 0.699~0.929, 0.321~0.890의 비교적 높은 관계를 보였다. 반면에 Mg^{2+} 은 가을을 제외한 여름, 겨울, 봄에 0.606~0.784, Na^+ 은 겨울철에 0.671로 비교적 높은 상관성을 보였다.

NO_3^- 는 주로 화석연료의 연소에 의하여 생성된 NO_2 가 대기 중에서 2차입자로 전환되어 에어로졸로 존재하며, 이러한 NO_3^- 의 생성량은 화석연료의 연소에 의해 생성된 NO_x 가 복잡한 여러 반응을 거쳐 가스상 질산(HNO_3)과 입자상 질산(NO_3^-)으로 전환되며, 질산의 생성은 일사량, 기온, 습도, HNO_3 과 NH_3 의 대기중 농도, 부유분진의 성분에 따라 달라진다(천만영·김희강, 1995). 질산은 에어로졸 또는 습식, 건식 강하 물로 지면으로 이동하여 인체와 동식물에 피해를 줄 뿐만 아니라 토양과 수계의 산성화를 촉진시키고 각종 구조물을 부식시키며 시정을 감소시키는 등 다양한 형태로 피해를 주고 있다(Zhuang *et al.*, 1996). NO_3^- 성분과 양이온들 즉 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 과의 상관관계를 조사한 결과 이 중 Mg^{2+} 과의 상

관성이 0.567~0.962로 가장 높았으며, Na^+ 과의 상관성이 0.337~0.884의 범위를 보여 비교적 상관성이 큰 것으로 나타났다. 반면에 NH_4^+ 과는 가을철을 제외한 여름, 겨울, 봄에 각각 0.420, 0.790, 0.533으로 상관성이 비교적 높게 나타났다. 이러한 결과로부터 NO_3^- 성분은 대기 중에 주로 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , NH_4NO_3 등으로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 또한 K^+ , Ca^{2+} 과는 겨울에 각각 0.909, 0.947, 그리고 봄에 각각 0.654, 0.712로 아주 양호한 상관성을 보이고 있고, 나머지 여름과 가을에는 거의 상관성이 없는 것으로 조사되었다. 이는 북서계열 풍향이 주류를 이루는 겨울과 봄에 이들 두 성분의 양이 충분히 증가하면서 상관계수가 크게 나타났고, 여름과 가을에는 두 성분의 양이 아주 미량이기 때문에 상관계수가 상대적으로 감소한 것으로 판단된다. 또 겨울과 봄철의 에어로졸 중에는 상당량의 KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 염이 내포되어 있음을 알 수 있었다.

Cl^- 은 Na^+ 과 Mg^{2+} 와의 상관성이 대체적으로 높은 것으로 확인되었다. 여름이외의 가을, 겨울, 봄에 Na^+ 과의 상관계수가 각각 0.628, 0.872, 0.631, Mg^{2+} 와의 상관계수가 각각 0.495, 0.890, 0.544로 비교적 높은 상관성을 보였고, Cl^- 은 NaCl , MgCl_2 의 상태로 에어로졸에 함유되어 있음을 알 수 있었다.



Table 11. Linear correlation coefficients for all components in summer.

	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	n-SO ₄ ²⁻
NH ₄ ⁺	1								
Na ⁺	0.066	1							
K ⁺	0.639	0.157	1						
Ca ²⁺	0.635	0.182	0.945	1					
Mg ²⁺	0.391	0.706	0.777	0.774	1				
SO ₄ ²⁻	0.825	0.227	0.892	0.890	0.749	1			
NO ₃ ⁻	0.420	0.337	0.489	0.431	0.567	0.558	1		
Cl ⁻	-0.059	-0.126	-0.193	-0.161	-0.218	-0.082	-0.096	1	
n-SO ₄ ²⁻	0.826	0.216	0.893	0.890	0.742	1.000	0.555	-0.081	1

n-SO₄²⁻ : non-sea salt SO₄²⁻ (n-SO₄²⁻ = SO₄²⁻ - 0.251Na⁺)

Table 12. Linear correlation coefficients for all components in fall.

	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	n-SO ₄ ²⁻
NH ₄ ⁺	1								
Na ⁺	-0.390	1							
K ⁺	0.489	-0.008	1						
Ca ²⁺	0.052	0.181	0.653	1					
Mg ²⁺	-0.314	0.919	0.239	0.446	1				
SO ₄ ²⁻	0.932	-0.187	0.699	0.321	-0.041	1			
NO ₃ ⁻	-0.442	0.826	-0.166	0.096	0.752	-0.315	1		
Cl ⁻	-0.368	0.628	-0.244	-0.007	0.495	-0.335	0.537	1	
n-SO ₄ ²⁻	0.940	-0.226	0.693	0.311	-0.078	0.999	-0.346	-0.358	1

Table 13. Linear correlation coefficients for all components in winter.

	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	n-SO ₄ ²⁻
NH ₄ ⁺	1								
Na ⁺	0.717	1							
K ⁺	0.957	0.842	1						
Ca ²⁺	0.691	0.851	0.835	1					
Mg ²⁺	0.795	0.926	0.906	0.968	1				
SO ₄ ²⁻	0.981	0.671	0.929	0.687	0.784	1			
NO ₃ ⁻	0.790	0.884	0.909	0.947	0.962	0.780	1		
Cl ⁻	0.474	0.872	0.658	0.909	0.890	0.433	0.845	1	
n-SO ₄ ²⁻	0.980	0.661	0.926	0.680	0.778	1.000	0.774	0.424	1

Table 14. Linear correlation coefficients for all components in spring.

	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	n-SO ₄ ²⁻
NH ₄ ⁺	1								
Na ⁺	0.137	1							
K ⁺	0.724	0.087	1						
Ca ²⁺	0.442	0.284	0.662	1					
Mg ²⁺	0.548	0.706	0.613	0.774	1				
SO ₄ ²⁻	0.911	0.122	0.875	0.553	0.606	1			
NO ₃ ⁻	0.533	0.387	0.654	0.712	0.764	0.541	1		
Cl ⁻	0.123	0.631	0.132	0.339	0.544	0.118	0.271	1	
n-SO ₄ ²⁻	0.911	0.108	0.876	0.550	0.598	1.000	0.536	0.110	1

6. 해염입자의 영향

에어로졸 입자에는 일반적으로 해염성분이 상당량 함유되어 있으며, 제주지역 에어로졸의 경우 그 영향이 클 것으로 예상된다. 그러나 본 연구의 경우 1100m 고지대에서 에어로졸 시료를 채취하였기 때문에 저지대보다는 상대적으로 그 영향이 작을 것으로 예측되며 이를 정량적으로 확인하기 위하여 Na^+ 을 지표성분으로 농축계수(enrichment factor, E.F.)를 다음의 식에 의해 계산하였다(Davis, 1972; Chesselet *et al.*, 1972; Nishikawa *et al.*, 1986; 이호근외, 1995).

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

해염의 주요 성분들은 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- 등이며, Na^+ 을 지표 성분으로 각 성분들에 대해 농축계수를 계산하여 에어로졸에 유입된 해염입자의 양을 정량적으로 파악하였고, 그 결과를 Table 15에 요약하였다. 일반적으로 각 성분들에 대해 구한 E.F. 값이 1에 가까울수록 해염의 영향이 크고, 1보다 커질수록 인위적 요인이나 다른 요인에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다. SO_4^{2-} 의 경우 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 의 E.F. 값이 봄 83.88, 여름 80.91, 겨울 44.64, 가을 24.47로 해염 영향보다는 다른 요인에 의해 대기 중으로 유입되고 있음을 알 수 있다. 특히 북서풍 계열의 바람이 주류를 이루는 봄철에 E.F. 값이 큰 이유는 중국에서 발생한 오염물질이 한반도로 장거리 이동되면서 그 농도가 증가되는 것으로 판단된다. 남동풍이 우세한 여름철에 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 의 E.F. 값이 큰 이유는 앞에서 서술한 바와 같이 높은 기온과 상관성이 있을 것으로 보인다. 대기 중에 존재하는 전체 황화합물중 자연적인 발생 원에 의한 양은 인위적 오염원에 의한 양의 약 40% 정도이며 주로 해양 및 토양 미생물의 성장대사 과정에서 발생하는 높은 휘발성 물질인 것으로 알려져 있다. 이러한 황화합물 중 가장 대표적인 물질이 DMS이며 대부분 해수면에서 발생된다. DMS는 광화학반응에 의한 산화로 SO_4^{2-} 를 생성하며 특히 자외선 양이 많은 여름철에 농도가 크게 증가한다(Leck and Persson, 1996).

Ca²⁺/Na⁺의 E.F. 값을 보면 봄 40.77, 겨울 14.43, 여름 5.79, 가을 4.61로 해염보다는 주로 다른 요인에 의해 대기 중으로 유입되고 있음을 알 수 있다. Ca²⁺ 성분은 토양성분의 지표 물질로 미세 토양입자 상태로 대기 중에 유입되고 있는 것으로 알려져 있다. 봄철의 에어로졸 시료에서 Ca²⁺/Na⁺의 E.F. 값이 40.77로 가장 큰 값을 보이고 있는데 이는 주풍향이 북서계열인 봄철의 황사시기에 중국에서 장거리 이동된 미세 토양입자가 제주지역 대기부유분진에 다량으로 유입되고 있음을 잘 반증해 주는 결과이다. K⁺ 성분 역시 Ca²⁺와 마찬가지로 봄철 E.F. 값이 31.65로 아주 크고 계절별 변화도 Ca²⁺와 비슷한 경향을 보이므로써 해염 영향보다는 토양입자의 유입에 의해 에어로졸로 전환되고 있음을 알 수 있다.

Table 15. Seawater enrichment factors(E.F.) calculated from analytical data of aerosols.

Ratio	$(C_X/C_{Na^+})_{Seawater}$	$(C_X/C_{Na^+})_{Aerosol} / (C_X/C_{Na^+})_{Seawater}$			
	Seawater	Summer	Fall	Winter	Spring
SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	0.25	80.91	24.47	44.64	83.88
Cl ⁻ /Na ⁺	1.80	0.49	0.34	0.46	0.79
Mg ²⁺ /Na ⁺	0.12	4.92	4.61	5.64	1.52
Ca ²⁺ /Na ⁺	0.04	5.79	4.61	14.43	40.77
K ⁺ /Na ⁺	0.04	14.42	7.83	15.38	31.65

7. 토양입자의 영향

일반적으로 대기 중에 부유된 분진 중에는 미세한 토양입자가 상당량 포함되는 것으로 알려져 있다. 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 농도 비를 측정하여 토양입자의 유입정도를 정량적으로 확인하였다. Ca^{2+} 을 지표 성분으로 다음의 식에 의해 농축계수(E.F.)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).

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

위의 식에 의해 토양으로부터 유입되었을 가능성이 있는 SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ 성분들에 대해 E.F. 값을 계산하고 그 결과를 Table 16에 수록하였다. 해양입자 영향에서와 마찬가지로 위의 식에 의해 구한 E.F. 값이 1에 가까울수록 그 성분은 토양입자의 유입에 의한 것으로 볼 수 있으며, 그 값이 1보다 클수록 이들 성분들은 다른 요인에 의해 대기 중에 유입되었음을 의미한다. 결과에서 보듯이 SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ 성분들의 E.F. 값은 각각 2156~7951, 337~1200, 217~953, 595~5637로 이들 성분들은 토양 영향보다는 다른 유입 경로를 통해 대기 중에 부유되고 있음을 알 수 있다. 또한 Na^+ 와 Mg^{2+} 성분은 각각 0.8~7.1, 0.6~7.7의 E.F. 값을 보여 아주 일부가 토양으로부터 유래되고 있고, 나머지 대부분은 다른 요인에 의해 대기 중에 유입되고 있음을 알 수 있다. 반면에 K^+ 성분은 1.2~3.8의 범위를 보여 대부분이 토양입자로부터 유래되고 있으며, 특히 봄철 황사시기의 경우 E.F. 값이 1.2로 그 대부분이 황사로부터 유래되고 있음을 확인할 수 있다.

Table 16. Soil enrichment factors(E.F.) 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	Summer	Fall	Winter	Spring
SO_4^{2-}/Ca^{2+}	0.004	21561.4	7950.8	4740.6	3176.1
Cl^-/Ca^{2+}	0.004	952.7	833.3	361.3	216.9
NO_3^-/Ca^{2+}	0.004	336.6	1199.6	1141.0	851.1
NH_4^+/Ca^{2+}	0.004	5637.2	2089.7	1088.8	595.4
Na^+/Ca^{2+}	0.76	5.7	7.1	2.3	0.8
Mg^{2+}/Ca^{2+}	0.33	7.7	9.1	3.6	0.6
K^+/Ca^{2+}	0.66	3.8	2.6	1.6	1.2

V. 결 론

국내 청정지역인 한라산 1100고지(북위 33° 21', 동경 126° 27') 측정소에 Aerosol Sampler를 설치하여 1996년 8월 15일부터 1997년 5월 3일까지 계절별로 대기부유분진을 채취하고 에어로졸의 수용성 성분을 분석하였다. 분석 결과로부터 분석 데이터의 정밀도를 측정하고, 에어로졸의 계절별 조성변화 및 에어로졸의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다

1. 총 123개 시료에 대해 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합 간의 상관계수(r)를 구해 본 결과 여름, 가을, 겨울, 봄에 각각 0.911, 0.924, 0.977, 0.937로 분석 데이터들의 분석정밀도는 비교적 양호한 것으로 확인되었다.
2. 총부유분진의 양은 19.9~28.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위로 황사의 영향이 큰 봄철에 가장 높은 농도를 보였고, 입도 분포는 3.3 μm 이하 미세 입자의 함량이 60% 이상을 차지했다.
3. 수용성 양이온의 평균농도는 여름, 가을, 겨울에 $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$, 봄철에 $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순서였으며, 수용성 음이온의 농도는 4 계절 모두 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 순서로 나타났다. 주로 인위적 요인으로 발생되는 NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- 의 경우 북서계열 바람의 영향이 큰 겨울과 봄에 높은 농도 증가를 보였으며, 토양입자의 주성분인 Ca^{2+} 의 경우는 황사시기인 봄에 가장 높은 농도를 나타내었다.
4. 각 성분들 상호간의 상관 계수를 구하여 상관성을 비교한 결과 각 에어로졸의 구성성분들은 SO_4^{2-} 의 경우 주로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 존재하고 있으며, NO_3^- 는 주로 KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 염으로, Cl^- 는 NaCl , MgCl_2 등의 염으로 존재하고 있음을 알 수 있었다.
5. 해염 영향을 농축계수를 구해 조사한 결과 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ 의 E.F.값은 각각 24.47~83.88, 4.61~40.77, 7.83~31.65로 이들 성분들은 해염 영향보다는 다른 요인에 의해 대기 중으로 유입되고 있음을 알 수 있었으며, 특히 중국의 황사

- 및 오염 영향을 크게 받는 봄철에 가장 큰 값을 나타내었다.
6. 토양입자의 영향을 농축계수를 구하여 조사한 결과 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ 의 E.F.값은 각각 2156~7951, 337~1200, 217~963, 595~5637로 이들 성분들은 토양 영향보다는 다른 요인에 의해 대기 중으로 유입되고 있으며, K^+ 성분은 대부분 황사로부터 유래되고 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) 문길주외(1997), “동북아 대기오염 장거리이동과 환경보전협력방안에 관한 조사 (II)”, 국립환경연구원보고서.
- 2) G. R. Carmichael, M. S. Hong, H. Ueda, L. L. Chen, K. Murano, J. K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shim(1997), “Aerosol composition at Cheju Island, Korea”, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6047-56061.
- 3) 김양균외(1990), “대기오염물질의 장거리 이동과 산성비 강하에 관한 연구(I), (II)”, 과학기술처 연구보고서.
- 4) 박경윤외(1993), “지구대기환경 조사 및 장기변화 예측 : 한반도 인근지역 중심으로 (I), (II), (III)”, 과학기술처 연구보고서.
- 5) 홍민선 · 이상훈 · 이동섭 · 강창희 · 박경윤(1992), “제주도 고산에서의 대기오염 물질 측정 및 분석에 관한 연구”, 「한국대기보전학회지」, 8(4), 257-261.
- 6) 박경윤 · 이호근 · 서명석 · 장광미 · 강창희 · 허철구(1994), “제주도 고산 측정소에서 대기오염 배경농도 측정 및 분석”, 「한국대기보전학회지」, 10(4), 252-259.
- 7) 이호근 · 박경윤 · 서명석 · 장광미 · 강창희 · 허철구(1995), “제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석”, 「한국대기보전학회지」, 11(3), 245-252.
- 8) 서명석 · 박경윤 · 이호근 · 장광미 · 강창희 · 허철구 · 김영준(1995), “청정지역과 도시지역의 오존농도 특성 연구”, 「한국대기보전학회지」, 11(3), 253-262.
- 9) 장광미 · 이호근 · 서명석 · 박경윤 · 강창희 · 허철구 · 심상규(1996), “1994년 자료에 나타난 제주도 고산에서의 SO₂ 농도 변화 특성”, 「한국대기보전학회지」, 12(5), 541-554.
- 10) 김기현 · 이강웅 · 허철구 · 강창희(1997), “제주도 연안해역을 중심으로 한 DMS 농도의 관측”, 「한국대기보전학회지」, 13(2), 161-170.
- 11) R. Arimoto, R. A. Duce, D. L. Savoie, J. M. Prospero, R. Talbot, J. D. Cullen, U. TomZa, N. F. Lewis, and B. J. Ray(1996), “Relationships among

- aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A", *J. Geophys. Res.*, 101(D1), 2011-2023.
- 12) G. Howells(1995), "*Acid rain and acid waters(2nd Ed.)*", Ellis Horwood, p110.
- 13) C. A. Pio, 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.
- 14) G. R. Carmichael, 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.
- 15) L. Zhuang 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.
- 16) Veerabhadra R. Kotamarthi and Gregory R. Carmichael(1993), "A modeling study of the long-range transport of Kosa using particle trajectory methods", *Tellus*, 45B, 426-441.
- 17) Y. Iwasaka, 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.
- 18) K. Okada, 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.
- 19) Kikuo Okada, 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.
- 20) 심상규 · 강창희 · 김용표(1994), “제주도에서의 빗물 이온 농도 분석”, 「한국 대기보전학회지」, 10(2), 98-104.
 - 21) H. A. Khwaja and L. Husain(1990), “Chemical characterization of acid precipitation in Albany”, NewYork. *Atmospheric Environment*, 24(7), 1869 ~1990.
 - 22) G. P. Ayers and M. J. Manton(1991), “Rainwater composition at two BAPMoN regional stations in SE Australia”, *Tellus*, 43B, 379-389.
 - 23) 최금찬 · 박정호 · 임경택 (1994), “대기에어로졸중 음이온성분에 대한 입경분포의 변화특성”, 「한국대기보전학회지」, 10(2), 124-129.
 - 24) H. Berresheim *et al.*, (1991), “Seasonal variations of dimethylsulfide emissions and atmospheric sulfur and nitrogen species over the Western North Atlantic Ocean”, *Tellus*, 43B, 353-372.
 - 25) 천만영 · 김희강(1995), “생성메카니즘에 따른 부유분진중 입자상 nitrate 농도”, 한국대기보전학회지」, 11(1), 37~44.
 - 26) R. A. Davis(1972), “Principles of oceanography; Part III, Chemical oceanography”, *Addison - Wesley*, p134~145.
 - 27) R. Chesselet, J. Morelli, and P. Buat-Menard(1972), “Variations in Ionic Ratios between Reference Sea Water and Marine Aerosols”, 77(27), 5116-5131.
 - 28) M. Nishikaw, 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
 - 29) C. Leck and C. Persson(1996), “Seasonal and short-term variability in dimethyl sulfide, sulfur dioxide and biogenic sulfur and sea salt aerosol particles in the arctic marine boundary layer during summer and autumn”, *Tellus*, 4B, 272-299.

[Abstract]

Seasonal Variation of Aerosol Compositions
at Unpolluted Area in Korea.

Kim, Tae-Haeng

Major in Chemistry Education

Graduate School of Education, Cheju National University

Cheju, Korea.

Supervised by Professor Kang, Chang-Hee

The atmospheric aerosols have been collected with aerosol sampler installed at 1100m site located at Halla mountain in Cheju island for about 120 days from August 15, 1996 to May 3, 1997, and their compositions have been analyzed in order to investigate the seasonal variation of aerosol compositions and the characteristics of aerosols. And the compositions of water-soluble cations and anions were analyzed, and the precision of analytical data and the seasonal concentration changes have been investigated in this study.

The correlation coefficients for the sum of the cation and anion equivalent concentrations showed the values between $r=0.911$ and $r=0.977$, and it has been found that the precision of the analytical data was with quite good satisfaction.

*A thesis submitted to the Committee of the Graduate School of Education, Cheju National University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Education in August, 1997.

The amounts of total suspended particulates(TSP) were in the range of 19.9~28.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ with the highest concentrations in Spring season due to the yellow sand effect. Also the particulates with the size less than 3.3 μm were more than 60% of all the aerosols.

The average concentrations of water-soluble cations were in the order of $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$ during the summer, fall and winter seasons, but $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ during the spring season. The average concentrations of anions were in the order of $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ during all seasons. The concentrations of NH_4^+ showed 1.20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 1.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 1.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively in summer, winter and spring seasons. The concentrations of SO_4^{2-} , and NO_3^- showed a high increase in winter and spring seasons due to the effect of the north-west wind, which were 5.95~6.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 1.41~1.60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The Ca^{2+} , the major component of soil, has a high concentration with the value of 0.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in yellow-sand spring season.

In the effect of sea-salt with the enrichment factors, the SO_4^{2-} , Ca^{2+} and K^+ were found to be flown to the air due to the other factors rather than sea-salt effect. And in the effect of soil with the enrichment factors, the SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- and NH_4^+ were found to be introduced to the air through the other path but the soil itself.