

고산에서의 1994년 3월~4월 측정연구: (I) 입자상 오염물질의 이동

Measurement Study at Kosan, Cheju Island during March-April, 1994: (I) Transport of Ambient Aerosol

김용표 · 박세옥 · 김진영 · 심상규 · 문길주
이호근¹⁾ · 장광미¹⁾ · 박경윤¹⁾ · 강창희²⁾

한국과학기술연구원 환경연구센터

¹⁾한국과학기술연구원 시스템공학연구소 지구환경정보연구부

²⁾제주대학교 화학과

(1995년 9월 8일 접수, 1996년 2월 23일 채택)

Y. P. Kim, S. O. Park, J. Y. Kim, S. G. Shim, K. C. Moon
H. G. Lee¹⁾, K. M. Jang¹⁾, K. Y. Park¹⁾, C. H. Kang²⁾

Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology

¹⁾*Global Environmental Information Division, Systems Engineering Research
Institute, Korea Institute of Science and Technology*

²⁾*Department of Chemistry, Cheju National University*

Abstract

Total suspended particles were measured at Kosan, Cheju Island, Korea during the period of March 11~April 19, 1994. Concentrations of non-sea salt(nss) ions were higher than those measured at clean marine areas in Japan and other background marine areas in the world. Especially, nss sulfate concentration is comparable to those measured at Seoul. It is suggested that most nss sulfate concentration is originated from anthropogenic sources. Nss sulfate concentration shows strong correlation with ammonium and nss potassium concentrations while shows no apparent correlation with nitrate and nss calcium concentrations. Nss calcium concentrations shows strong correlation with nss potassium and nss magnesium concentrations. It is deduced that nss potassium has two origins, one anthropogenic, the other crustal. Backward trajectory analysis results show the trajectories of air parcel during the measurement period were mostly originated from China. It is shown that cases of high nss sulfate with high nss calcium can occur when an air parcel originated from arid and semi-arid regions of northwestern China or Mongolia passes through northeastern China.

1. 서 론

동북아시아 지역은 전세계적으로 경제발전속도가 빠른 지역이다. 그 중에서도 특히 중국은 최근 연평균 경제성

장률이 약 10%를 유지하고 있으며, 이 추세는 앞으로도 상당 기간동안 계속될 전망이다. 따라서 동북아시아 국가의 주요 대기오염물질 배출량은 표 1에서 보듯이 막대한 양이며, 이 지역에서의 SO₂ 배출량은 유럽이나 북미 지역의 배출량과 같은 수준으로 알려져 있다 (Fujita et

al., 1991). 더우기 중국은 이 지역의 SO₂와 NO_x, TSP 배출량의 많은 부분을 차지하고 있다. 이 지역의 또 하나의 특징은 입자중의 토양성분 농도가 높다는 점이다 (Hashimoto et al., 1994). 이 지역에서는 토양 입자의 이동이 활발하며, 특히 봄에는 황사 현상과 같은 토양 입자의 중국 북서부나 몽고같은 건조 지역에서 발원한 흙먼지의 장거리 이동현상이 관찰되기 때문에 기상학, 지질학상 많은 관심을 모으고 있다 (Chung, 1992; Okada et al., 1987; Parrington et al., 1983; Pye, 1987; Uematsu, 1983).

Table 1. Emissions of air pollutants in Northeast Asia.

국 가	SO _x (GgS yr ⁻¹)	NO _x (GgN yr ⁻¹)	TSP (Kton yr ⁻¹)
China	9,995	2,243	21,050
S. Korea	647	169	420
N. Korea	166	143	N. A.
Japan	493	589	101
Asia Total	14,489	4,712	N. A.

Source : TSP data from Fujita et al.(1991);
Other data are from Akimoto and Narita (1994).
N. A. : Not Available

한반도 주위는 이와 같이 비교적 좁은 지역에 대기오염물질의 배출량이 많은 여러 나라가 밀집되어 있으므로, 이에 따른 대기오염물질의 장거리 이동 가능성에 대해 많은 관심이 집중되고 있다 (Parungo et al., 1994; Rau and Khalil, 1994). 주로 중국 동해안에 집중되어 있는 배출원에서 배출한 산성 대기오염물질과 (Akimoto and Narita, 1994) 토양성분의 입자가 장거리 이동을 통하여 배출지 외의 지역으로 전달될 가능성이 있는데, 이러한 장거리 이동 중에 SO_x와 NO_x 등의 기체상 산성물질은 SO₄²⁻와 NO₃⁻ 등의 입자상 산성물질로 변환하기 때문에, 이에 대한 측정, 모사 등의 연구가 중요하다 (Mukai et al., 1990; Okita et al., 1986).

고산 측정소는 제주도의 서단에 위치한 측정소로서, 제주도는 우리 나라의 대표적인 청정지역으로 자체 오염물질의 배출량이 낮고 (황경치, 1994) 한반도, 중국대륙, 일본의 경계지역에 위치하고 있어 이 지역에서의 대기오염물질의 이동을 연구하기에 좋은 곳이다. 또한 고산 측정소는 기상청 제주 고층레이더 기상대에 인접하여 기상자료를 쉽게 얻을 수 있는 장점이 있다. 따라서, 고산 측정소에서는 최근 각종 대기오염물질의 측정이 활발

하게 이루어지고 있다 (김용표 등, 1995; 박경윤 등, 1994; 심상규 등, 1994; 홍민선 등, 1992).

홍민선 등 (1992)은 1992년 2월~3월 동안 O₃과 SO₂를 측정하고, 1992년 3월 9일~21일 동안 총부유분진을 측정하였다. 이 기간 중의 SO₂의 평균 농도는 한반도보다는 훨씬 낮으나, 외국의 다른 청정 지역보다는 높은 것으로 나타났으며, 입자의 SO₄²⁻과 NO₃⁻ 농도도 외국의 다른 청정 지역에 비해 높은 것으로 나타났다. 심상규 등 (1994)은 1993년 6월부터 6개월 동안 고산에서 빗물을 포집하여, 수용성 이온을 분석한 결과 빗물의 SO₄²⁻중 77%는 비해염 (non-sea salt, nss) SO₄²⁻임을 밝혔다. 박경윤 등 (1994)은 1992년 2월부터 12월까지 기체상 오염물질의 농도를 측정하여, 이 지역의 기체상 대기오염물질의 평균 농도는 다른 나라의 청정 지역과 유사하게 나타났다고 보고하였다. 김용표 등 (1995)은 1994년 3월 11일~17일 동안 미세입자 (PM1, PM3)와 NH₃, HNO₃, HCl 등의 기체를 측정, 분석하여, 미세입자성분의 상당 부분은 제주도 외부에서 유입된 것임을 밝혔다. 그러나, 대기오염물질의 장거리이동 현상을 이해하는데 중요한 특성인 입자의 조성 과 그 이동경로에 대해 종합적으로 조사한 적이 없어서, 대기오염물질의 제주도로의 유입경로나 근원지에 대한 분석, 규명이 미흡하였다.

한국과학기술연구원 환경연구센터와 시스템공학연구소는 협동으로 1994년 3월~4월에 고산 측정소에서 측정을 실시하였다. 이 기간중 환경연구센터에서는 SO₂, O₃, NO_x 등의 기체상 오염물질의 농도를 측정하였고, 시스템공학연구소에는 고유량 입자포집기로 총부유분진을 포집하여 이온성분을 분석하였다.

이 논문에서는 시스템공학연구소에서 측정, 분석한 수용성 이온농도를 바탕으로 (1) 고산에서의 입자상 대기오염물질의 특성을 파악하고, (2) 입자상 대기오염물질의 이동경로와 발원지를 역궤적분석 (backward trajectory analysis)을 통해, 밝히고자 한다.

이 논문과 연결하여 논문 (II) (김용표 등, 1996)에서는 기체상 대기오염물질의 특성에 대한 연구결과를 실었다.

2. 측정 및 분석

2.1 측 정

측정장소는 제주도 북제주군 한경면 고산리 수월봉 (126° 10'E, 33° 17'N)으로 약 70 m 높이의 절벽에서 10 m 정도 들어온 곳에 있는 콘테이너 박스에서 측

정하였다. 측정소에서 약 100 m 북동쪽에 기상청 고산 고층 레이더 기상대가 있다(박경운 등, 1994). 측정기간은 1994년 3월 11일부터 4월 19일까지였으며, 총부유분진을 포집하여 수용성 이온을 분석하였다. 입자는 자동입자포집기(Kimoto Model 195A High Volume Tape Sampler)로 포집하였다. 포집기에 유입된 입자는 teflon tape에 포집하고, 일정한 포집시간이 지난 후에는 거름종이 tape가 이동하여 새로 깨끗한 tape 표면에 입자를 포집하게 된다. 포집시간은 6시간, 또는 24시간 간격으로, 포집유량은 분당 약 170 ℓ였고, 유량기록계를 통해 누적포집유량을 알 수 있다. 24시간 포집할 경우에는 일반적으로 정오쯤 입자포집을 시작하였고 하루에 6시간씩 4번 포집한 경우에는 분석결과를 24시간 평균으로 환산하였다. 따라서 일평균의 기준시간은 그 날 낮 12시부터 다음날 낮 12시까지이다.

제주도에서 발생하는 먼지(부유분진)가 고산 측정소에서 측정된 입자에 미치는 영향은 결과의 분석과정에서 고려하지 않았는데, 이는 (1) 제주도에서의 먼지(TSP)의 배출량이 1992년에 1,957톤으로 우리 나라 전체 배출량의 0.5%로 적고(환경처, 1994), (2) 지표면의 주 풍향이 바다쪽인 북-서-남풍이고, (3) 고산 측정소는 해변가로 해염에 의한 영향이 크게 나타나며 부근이 풀밭이기 때문에 먼지 발생량이 매우 낮기 때문이다.

2.2 분석

시료의 전처리에는 Teflon 거름종이에 포집한 입자 시료는 초순수(17~18 MΩ)로 침적시키고, 초음파세척기에서 용출시킨 후 진탕기를 사용해 수용성 성분들을 완전히 용출시켰다. 용출액은 0.45 μm 멤브레인 필터 및 주사기를 사용하여 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온(NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) 및 음이온(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)분석용 시료로 이용하였다.

NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 등의 수용성 양이온 성분의 분석에는 앞에서 전처리를 거친 시료용액을 사용하였다. 이 중 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 양이온은 원자흡광분광광도법으로(Atomic Absorption Spectroscopy) 분석하였으며, 검량선 작성시 사용한 표준용액의 농도는 Hayashi Pure Chemical 사의 1000 ppm 용액(stock solution)을 초순수를 사용하여 필요한 농도로 희석시켜 조제하였다. NH₄⁺이온은 주로 Indophenol법으로 분석하였으며, 일부는 Na⁺, K⁺과 함께 Ion Chromatography(IC)법으로 동시에 분석하여 Indophenol법에 의한 분석 결과와 비교하였다. 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준급시약((NH₄)₂SO₄, 순도

: 99.999%)과 초순수를 사용하여 실험실에서 조제하여 사용하였다.

SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 등 음이온은 앞의 방법으로 전처리를 거친 시료용액을 소량 분취하여 IC법으로 분석하였다. 검량선 작성시 사용한 표준용액의 농도는 Aldrich사의 1차 표준급시약((NH₄)₂SO₄, 순도: 99.999%; KNO₃, 순도: 99.99%; NaCl 순도: 99.99%)과 초순수(17.8 MΩ)를 사용하여 실험실에서 조제하여 사용하였다. IC는 Dionex사의 DX-100 Ion Chromatograph를 사용하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 비해염 황산염(non-sea salt SO₄²⁻)농도

이 기간 동안 포집한 입자의 수용성 이온 농도의 평균, 표준편차 등의 통계 값을 표 2에 실었다. 전체평균 값을 보면 SO₄²⁻의 농도가 8.79 μg/m³으로 가장 높게 나타났고, 측정소가 바닷가임을 반영하여 해염성분인 Na⁺와 Cl⁻의 농도가 그 다음으로 높았다. Na⁺은 모두 해염입자에서 유래하였다고 생각하고 이에 해당하는 다른 이온의 농도를 고려하면, 해염입자의 농도는 약 6 μg/m³으로(Horne, 1969) 일반적으로 알려진 해양청정지역에서의 해염입자 농도 범위(Fitzgerald, 1991)에 들어간다. 해염 이온의 농도를 빼 준 비해염성분의 농도를 표 2에 같이 실었다. Nss SO₄²⁻의 이 기간 평균 농도는 8.30 μg/m³으로 태평양 여러 지역에서 측정된 결

Table 2. Summary of aerosol measurements at Kossan, Cheju Island between March 11 and April 19, 1994.*

Species	Overall mean	Standard deviation	Range
Ca ²⁺	0.75	0.53	0.03~2.44
K ²⁺	0.55	0.33	0.05~1.29
Mg ²⁺	0.33	0.19	0.04~0.86
Na ⁺	1.97	1.29	0.2 ~6.14
NH ₄ ⁺	0.92	0.47	0.15~1.73
SO ₄ ²⁻	8.79	5.06	2.6 ~26.43
NO ₃ ⁻	1.47	1.31	0. ~4.88
Cl ⁻	2.24	2.37	0.11~10.72
nss Ca ²⁺	0.67	0.52	0.02~2.29
nss K ²⁺	0.48	0.33	0.04~1.31
nss Mg ²⁺	0.09	0.06	0. ~0.24
nss SO ₄ ²⁻	8.30	5.12	2.42~26.27
nss Cl ⁻	-1.31	1.21	-4.96~1.21

* units are μg/m³
nss : non-sea salt

과인 $0.15 \sim 1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Fitzgerald, 1991)이나 세계의 청정해양지역 (remote marine regions)의 미세입자 (PM2) 평균 농도인 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Heintzenberg, 1989)보다 훨씬 높은 값을 보이고 있다. 또한 이 결과는 SO_4^{2-} 중 nss SO_4^{2-} 의 비가 94%로 nss SO_4^{2-} 이 대부분을 차지하고 있음을 보여준다.

SO_4^{2-} 과 마찬가지로 비해염 성분 Ca^{2+} , K^+ 이 전체 농도의 대부분을 차지하고 있다 (Ca^{2+} , 89%; K^+ , 87%). 따라서 이 두 성분은 대부분 토양, 또는 인위적인 발생원에서 유래한 것임을 알 수 있다. 이 두 성분의 기원에 대해서는 뒤에서 상세하게 검토하였다. 한편 nss Mg^{2+} 의 농도는 전체 Mg^{2+} 농도의 27%에 불과하기 때문에 입자중의 Mg^{2+} 는 거의 대부분이 해염으로부터 유래한 것임을 알 수 있다. NH_4^+ 와 NO_3^- 의 농도도 높게 나타나므로, 다음 문단에서 검토한대로 nss SO_4^{2-} 의 대부분이 인위적인 배출원에 의한 것과 연관지어서 이 기간 중에 포집한 입자에는 인위적인 오염원에 의해 생성된 성분이 큰 것을 알 수 있다.

해양지역에서는 nss SO_4^{2-} 에서 자연적인 배출원에 의한 양이 상당히 있을 수 있다 (Fitzgerald, 1991). 자연적으로 배출되는 황화합물 중 가장 중요하다고 여겨지는 물질이 DMS (dimethyl sulfide, CH_3SCH_3)이다 (Cooper and Matrai, 1989). DMS는 주로 SO_2 로 산화하여 궁극적으로는 SO_4^{2-} 으로 산화하는 것으로 알려져 있다 (Luria et al., 1989; Luria and Sievering, 1991; Sievering et al., 1992). DMS가 nss SO_4^{2-} 농도에 미치는 영향을 이해하고, 그 정도를 파악하기 위해서는 DMS의 산화반응기구 뿐만 아니라, SO_2 , NO_x , 입자의 조성 등 전반적인 반응경로와 반응속도를 알아야한다 (Luria et al., 1989). 황해에서의 DMS 농도는 발해만 (Bo Sea, $118^\circ\text{E} \sim 122^\circ\text{E}$, $38^\circ\text{N} \sim 39^\circ\text{N}$)과 중국 청도시 (靑島市) 앞의 교주만 (Gulf of Jiaozhou, 120°E , 36°N)에서 1993년 5월에 각각 5.5 nM, 5.9 nM, 1994년 4월에 6.2 nM, 6.6 nM (Hu et al., 1994, 1995)이었다. 이는 북태평양 해수 표면에서의 DMS 농도는 여름에는 2.2 nM, 겨울에는 1.3 nM (Cooper and Matrai, 1989)인 것에 비교하면 높은 값으로 측정지역들이 대륙연안이고 생물체의 활동이 활발한 봄철에 측정된 결과로 해석할 수 있다. 제주도 부근에서의 DMS 농도와 광화학반응에 참여하는 다른 오염물질의 농도를 모르기 때문에 DMS의 nss 황산염에의 기여도를 계산하기 힘들지만, 다른 지역에서의 계산 결과를 참고하면, 멕시코만 지역에서 DMS에 의한 SO_4^{2-} 의 생성은 약 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 전체 SO_4^{2-} 농도의 약 1/6

이고, 버뮤다 지역에서도 약 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 전체 SO_4^{2-} 의 약 50%이었다 (Luria et al., 1989). 그러므로, 현 단계에서는 nss SO_4^{2-} 중 자연적인 발생원에 의한 기여도는 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 또는 그 이하로 생각되며, 따라서 이번엔 측정된 nss SO_4^{2-} 의 대부분은 인위적인 발생원에 의한 것으로 결론 지을 수 있다.

3.2 측정오차

김용표 등 (1995)에서도 지적하였듯이 해염성분의 영향이 큰 바닷가에서 총 부유분진을 측정했기 때문에 측정오차가 상당히 있을 것으로 예상할 수 있다. 특히 Cl^- 와 NO_3^- 의 농도는 오차가 클 것으로 예상되며, NH_4^+ 농도도 상당한 오차를 포함할 수 있다. 해염입자의 주 성분인 NaCl이 기체상, 입자상 산성물질과 접촉하게 되면 반응을 통하여 HCl의 형태로 휘발하게 된다. 따라서, nss Cl^- 의 농도가 거의 음의 값을 갖는 것도 해염 성분과 산성성분과의 반응에 의한 입자에서의 Cl^- 의 휘발에 의한 것으로 생각된다 (김용표 등, 1995; Kaneyasu et al., 1995; Möller, 1990). NO_3^- 의 경우는 주로 기체상의 HNO_3 과 해염과의 반응에 의해 NO_3^- 가 실제보다 많은 것처럼 측정된다고 알려져 있다 (김용표 등, 1995; Kaneyasu et al., 1995). 김용표 등 (1995)이 기체/입자상 평형모델인 SCAPE를 사용하여, 1994년 3월 11일~17일 간의 PM3과 기체사이의 평형농도를 예측한 결과도 측정결과보다 낮은 NO_3^- 와 높은 HNO_3 농도를 예측하였다.

NH_4^+ 는 두 가지 경우를 생각할 수 있다. 우선 염기성 기체인 NH_3 가 산성입자와 반응하여 NH_4^+ 를 생성할 수 있다. 또 한가지 경우는 염기성인 해염입자가 거름종이에 포집되어 있는 암모늄염을 포함한 입자와 결합할 경우 평형관계에 의해, Na^+ 보다 휘발성이고 약염기인 NH_4^+ 가 NH_3 으로 휘발할 수 있다 (Kim et al., 1993ab, 1994). 따라서, 측정된 NH_4^+ 농도가 실제보다 높을지, 낮을지는 확실하지 않다. 그러나 김용표 등 (1995)의 1994년 3월 11일~17일 동안의 입자 계산 결과는 측정된 NH_4^+ 농도 보다 높게 나왔으므로, NH_3 의 포집보다는 NH_4^+ 의 휘발이 발생했을 것으로 보인다. 그러나 이온의 평균 농도를 당량으로 환산했을 때, 양이온 농도의 합이 $215.4 \text{ neq}/\text{m}^3$ 이고 음이온 농도의 합이 $266.2 \text{ neq}/\text{m}^3$ 로 입자 전체로는 산성을 띠고 있는 것을 감안하면 NH_4^+ 의 휘발 정도는 그다지 크지 않을 것으로 보인다.

3.3 다른 결과와의 비교

홍민선 등 (1992)이 같은 측정장치로 1992년 3월 9일~21일 동안에 측정한 평균농도는 SO_4^{2-} 이 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_3^- 이 $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 이번 측정결과보다 두 이온 모두 약간 높게 나타났다. 김용표 등 (1995)이 이번 측정기간 중인 1994년 3월 11일~17일에 PM1을 측정한 결과는 SO_4^{2-} 의 농도는 $4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 이 중 nss SO_4^{2-} 은 약 95%인 $3.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 SO_4^{2-} 의 농도는 이번 결과보다 낮고, nss SO_4^{2-} 의 비율은 이번 측정결과와 비슷한 값을 나타내고 있다. 또한 PM1의 농도 변화 추이가 뒤의 그림 1에 나타난 농도 변화 추이와 같은 경향을 나타내고 있어서 두 측정 결과가 일치함을 보여주고 있다. nss SO_4^{2-} 의 이와 같이 높은 농도는 이민희 등(1986)이 1986년 1월부터 10월까지 서울 여러 지역에서 측정한 TSP층의 SO_4^{2-} 농도 평균인 $11.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다는 약간 낮은 값이나, 천만영 등 (1992)이 1991년 가을에 건국대학교에서 측정한 SO_4^{2-} 농도 평균인 $5.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다는 높은 값이다. 이와 같이 고산에서의 대도시와 비슷한 높은 이온농도는 다른 성분의 경우에도 마찬가지로 NH_4^+ $0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_3^- $1.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 는 이민희 등 (1986)이 보고한 NH_4^+ $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_3^- $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 비교하여 비슷한 범위이다.

이번의 측정결과를 외국 다른 지역의 측정결과와 비교한 결과를 표 3에 실었다. Mukai et al. (1990)은 동해의 일본연안에 있는 Oki Island에서 1984년~1988년 동안 총 부유분진을 측정하였는데, 그 기간중의 평균 SO_4^{2-} 농도는 $3.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 주로 여름에 기류가 일본에서 이동해 올 때 높고, 기류가 주로 동해에서 일본으로 이동하는 겨울에는 낮은 변화를 보였다. Okita et al. (1986)은 1981년과 1982년 겨울에 일본 동부의 서태평양에서 입자를 측정하였는데, 풍향에 따라 SO_4^{2-} 과 NO_3^- 농도가 각각 $0.2 \sim 4.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $0.15 \sim 1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 나타냈다. 전반적으로 이번 제주도에서 측정한 SO_4^{2-} 의 농도는 부근 다른 지역보다 높은 것으로 나타났다.

미국 동부해안에서 대서양으로의 대기오염물질의 장거리 이동에 대해서는 1980년대부터 많은 연구가 수행되고 있다. 미국 동부해안 시골에서의 입자상 오염물질의 농도는 동부해안에서 약 1000 km 떨어진 버뮤다 지역과 비슷한 것으로 나타났는데 (Hastie et al., 1988; Wolff et al., 1986ab), 이는 기체상 SO_2 나 NO_x 이 미국 동해안에서 버뮤다 지역으로 이동하는 도중에 입자상의 SO_4^{2-} , NO_3^- 으로 변환하기 때문으로 설명된다 (Harris et al., 1984; Galloway et al., 1984). 이 자료들을

이번 측정결과와 비교하면, SO_4^{2-} 은 제주도가 훨씬 높으나, NO_3^- , NH_3^+ 은 제주도가 낮다. NO_3^- , NH_3^+ 의 측정오차가 큰 것을 감안하면, 전반적으로 제주도에서 포집한 입자가 미국 동부지역의 시골이나 버뮤다보다 인위적인 오염물질의 농도가 높은 것을 알 수 있다.

Table 3. Comparison with other marine or coastal region data.¹⁾

Species	This work	Lewes	Bermuda	Oki	W.Pacific
SO_4^{2-}	8.79	3.85~6.6	2.69~3.96	3.59	0.2~4.2
nss SO_4^{2-}	8.30	-	-	-	-
NO_3^-	1.47	1.66	0.5~0.88	0.11	0.15~1.2
NH_4^+	0.92	1.60	0.40	0.51	-
Ca^{2+}	0.75	-	-	0.15 ²⁾	-
K^+	0.55	-	-	0.13 ²⁾	-
Mg^{2+}	0.33	-	-	0.11 ²⁾	-

¹⁾ Units are $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
Lewes and Bermude data;
Wolff et al., (1986a, b), Hastie et al., 1988;
Oki Island : Mukai et al., 1990;
W. Pacific; Okita et al. (1986)
²⁾ Data from an inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy

결론적으로, 제주도에서의 수용성 이온 농도는 외국의 청정지역, 특히 해양 청정지역에 비해 높을 뿐만 아니라, 대기오염이 심각한 것으로 알려진 서울에서의 측정결과와 비슷하거나 약간 낮은 정도이다. 이는 지금까지의 고산에서의 입자 측정 결과 (홍민선, 1992; 김용표 등, 1995)와 일치하는 것으로, 제주도에서의 대기오염물질의 배출량을 감안하면, 대부분의 대기오염 물질은 제주도 외부에서 유입된 것으로 보인다 (김용표 등, 1996).

3.4 이온 농도간의 상관관계

입자의 수용성 이온 농도의 시간에 따른 변화를 그림 1에 신고, nss (non-sea salt) 수용성 이온 농도의 시간에 따른 변화를 그림 2에 실었다. 또 표 4에 이온농도간의 상관관계 (correlation coefficient matrix)를 나타냈다. 입자 농도 중 특히 nss SO_4^{2-} 의 농도는 4월 3일에는 일평균 $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 올라가는 등 일평균이 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 넘는 날이 전체 39일 중 12일이 되고 한편으로 일평균이 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하인 날이 12일이 되는 등, 뚜렷이 시간에 따른 변화를 보이고 있으며, 다른 이온 농도도 뚜렷한 시간 변화를 보이고 있다. 그 중, 그림 1에서 보듯이 Na^+ 는 Cl^- , Mg^{2+} 과 같은 변화 추이를 보이

고 있으며, 표 4에서도 이 두 이온과 관련이 큰 것으로 나타나(각각 0.867, 0.950) 이 세 성분은 대부분 해염에서 유래한 것을 알 수 있다.

앞에서 밝힌대로 nss SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻는 인위적

인 오염원에 의한 것으로 생각할 수 있다. 또한 nss Ca²⁺와 nss K⁺, nss Mg²⁺는 일반적으로 토양 성분으로 알려져 있다. 여기서 관심이 있는 것은 과연 인위적인 대기오염물질과 토양이 주성분인 대기오염물질의 이

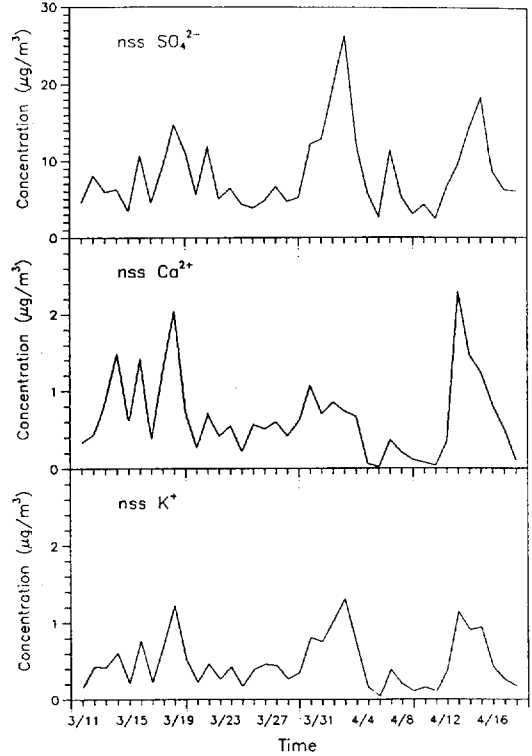
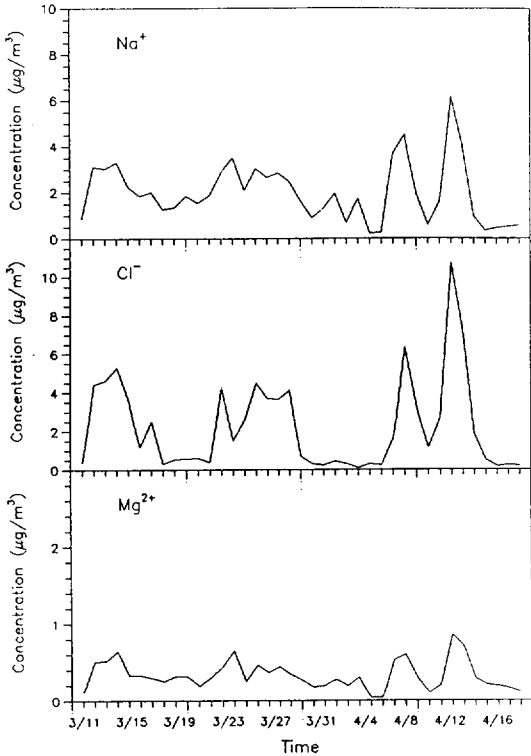


Fig. 1. Trend of water soluble ion concentrations measured at Kosan in Spring 1994.

Fig. 2. Trend of non-sea salt ion concentrations measured at Kosan in Spring 1994.

Table 4. Correlation coefficient matrix among ion concentrations.

	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	nss Ca ⁺⁺	nss K ⁺	nss Mg ⁺⁺	nss Cl ⁻	nss SO ₄ ⁻
Na ⁻	1	0.093	0.145	0.950	-0.245	0.867	-0.163	0.133	0.051	-0.049	0.344	-0.220	-0.220
K ⁺		1	0.828	0.278	0.589	0	0.849	0.370	0.828	0.990	0.603	-0.179	0.833
Ca ⁺⁺			1	0.369	0.273	0.124	0.493	0.368	0.996	0.809	0.745	-0.035	0.478
Mg ⁺⁺				1	-0.178	0.825	-0.025	0.129	0.282	0.143	0.619	-0.207	-0.085
NH ₄ ⁺					1	-0.444	0.799	0.506	0.300	0.627	0.084	-0.399	0.805
Cl ⁻						1	-0.297	-0.139	0.042	-0.123	0.293	0.296	-0.350
SO ₄ ⁻							1	0.274	0.515	0.876	0.337	-0.269	0.998
NO ₃ ⁻								1	0.360	0.352	0.057	-0.525	0.262
nss Ca ⁺⁺									1	0.822	0.719	-0.017	0.505
nss K ⁺										1	0.555	-0.147	0.869
nss Mg ⁺⁺											1	-0.087	0.311
nss Cl ⁻												1	-0.252
nss SO ₄ ⁻													1

동 형태가 같은 것인가 하는 문제이다. $nss\ SO_4^{2-}$ 는 $nss\ K^+$ (전체 K^+ 농도도 같은 경향을 보임)와 NH_4^+ 과는 상관계수가 각각 0.869과 0.805로 높으나, $nss\ Ca^{2+}$ 와는 상관계수가 0.505, NO_3^- 와는 0.262로 상관관계가 높지 않았다. $nss\ SO_4^{2-}$ 와 NO_3^- 간의 상관관계가 높지 않은 것은 앞에서 밝힌대로 NO_3^- 의 측정오차에 의한 것으로 여겨진다. 한편 $nss\ Ca^{2+}$ 와 연관이 큰 성분은 $nss\ K^+$ 와 $nss\ Mg^{2+}$ 였다 (각기 상관계수 0.822, 0.719). 그림 2를 보면 $nss\ SO_4^{2-}$ 와 $nss\ Ca^{2+}$ 는 3월에는 비슷한 변화 추이를 보이고 있으나 (3월 중의 이 두 성분간의 상관계수는 0.704), 4월 초에는 서로 다른 경향을 보임을 알 수 있다 (4월중의 상관계수는 0.523). 즉, 인위적인 오염물질과 토양성분이 한 기류에 섞여서 같이 이동할 수도 있지만, 경우에 따라서는 인위적인 오염물질을 주로 함유한 기류와 토양성분을 주로 함유한 기류가 별개의 기류로 따로 이동할 수도 있음을 시사한다. 이에 대해서는 다음 절에서 다시 검토하였다.

$nss\ Mg^{2+}$ 는 토양에서 주로 기원하였음을 알 수 있으나, $nss\ K^+$ 는 $nss\ SO_4^{2-}$ 와 $nss\ Ca^{2+}$ 와의 상관계수가 모두 높기 때문에 인위적인 오염원과 토양 오염원의 두 오염원에서 유래하는 것으로 보인다. 인위적인 오염원의 한 예는 식물의 연소 (biomass burning)에 의한 배출이다 (Artaxo et al., 1990). 두 오염원의 상대적인 기여도를 간접적으로 알기 위해 $nss\ K^+$ 와 이 두 이온의 농도사이의 관계를 그림 3에 나타내었다.

그림 3에서 x축 농도가 0일 때의 절편 ($nss\ K^+$ 의 x축 농도가 0일 때의 농도)을 구하는 것이다. 그림 3에서 보듯이, $nss\ SO_4^{2-}$ 의 농도가 0일 때의 절편은 0.020인 반면, $nss\ Ca^{2+}$ 의 농도가 0일 때의 절편은 0.136이다. 이는 입자 중에 $nss\ Ca^{2+}$ 로 대표되는 토양성분을 제거하였을 경우의 $nss\ K^+$ 의 농도가 $nss\ SO_4^{2-}$ 로 대표되는 인위적 오염성분을 제거하였을 경우의 $nss\ K^+$ 농도보다 약 6배 정도 높은 것을 의미하며, 따라서 고산지역의 경우는 $nss\ K^+$ 는 인위적인 오염원의 기여도가 토양 오염원으로부터의 기여도보다 클 가능성이 높다고 할 수 있다. 물론 이러한 해석은 각 오염원의 기여도에 대한 직접적인 증거는 될 수 없으며, 약 40일간의 단기적인 측정결과를 통계적 처리로 얻은 결과이므로, 결과가 틀릴 가능성도 있다. 따라서, 이에 대한 보다 확실한 자료를 얻기 위해서는 수용성 이온 외에도 각종 금속 원소의 농도 분석 등이 추가되어야 할 것이다.

3.5 역궤적분석 (backward trajectory analysis)

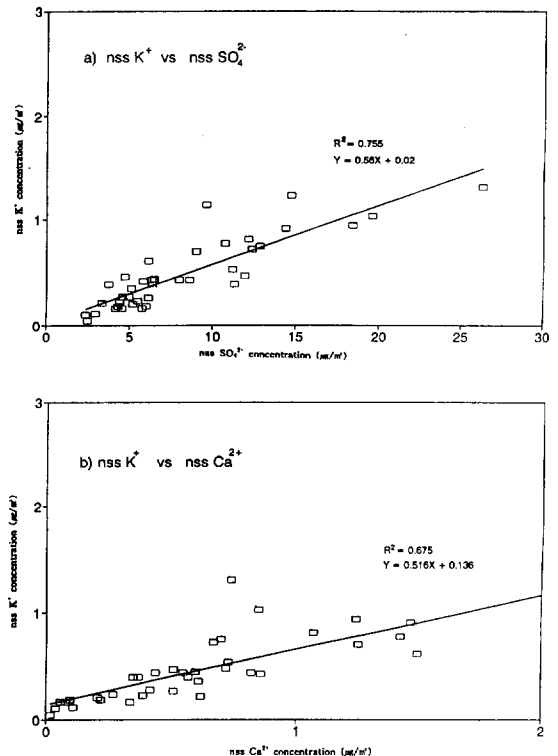


Fig. 3. Scattergrams among nss ion concentrations measured at Kosan in Spring 1994. a) $nss\ K^+$ vs. $nss\ SO_4^{2-}$; b) $nss\ K^+$ vs. $nss\ Ca^{2+}$.

앞에서도 언급하였지만 대기오염물질의 대부분이 제주도 외부에서 유래한 것으로 보이기 때문에 그 경로나 발원지를 파악하기 위해서, 이 기간중에 고산에 도달한 대기의 4일간의 궤적을 역궤적분석을 통해 구하였다. 이때 사용한 기상자료는 일본 기상청의 grid point value (GPV) 자료이고, 700 hPa, 850 hPa, 1000 hPa 세 등압면상의 궤적을 구하였다. 입자의 측정주기가 낮 12시부터 24시간 간격이므로 한국시간으로 밤 9시 자료 (12 GMT)를 그 날을 대표하는 자료로 삼았다.

GPV 자료는 전 세계에 불규칙하게 위치하고 있는 각 고층관측소 데이터와 각 자료의 통계적 특성을 이용해서 표준등압면상에서 내삽법을 이용하여 공간적으로 거의 위·경도 2.5° 간격으로 격자점 데이터를 만든 것이다. 현재 고층 관측소의 관측주기가 거의 12시간 간격이기 때문에 GPV 자료의 시간간격도 12시간이다. GPV 데이터를 이용하여 궤적선을 계산하는데는 시간과 위치의 내삽법은 선형내삽법 (linear interpolation)을 사용하

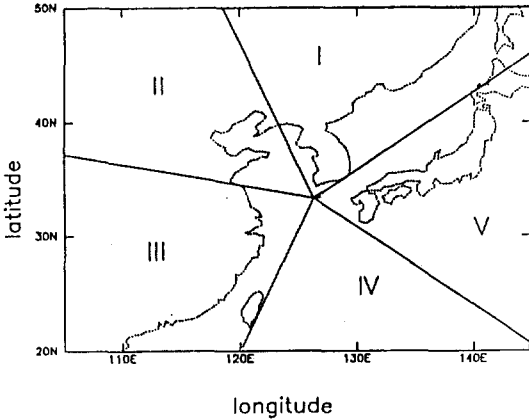


Fig. 4. Sectors used in air parcel trajectory analysis.

였다. 자세한 계산 알고리즘은 NOAA의 GAMBIT Model을 참고로 하였으며 Harris (1982)에 자세하게 나와 있다.

고산에 도달한 기류의 경로와 발원지를 조사하기 위해 동북아시아 지역을 그림 4에 나타난 대로 다섯 구역으로 나누고 측정기간 중의 850 hPa 등압면으로 대표되는 기류의 고산에 도달하기 1일전, 2일전, 3일전, 4일전의 위치를 구역별로 조사하여 표 5에 실었다.

표 5를 보면 중국 북부(구역 II)를 경유해서 고산에 유입되는 기류가 전체의 50~60%를 차지하고 있으며, 중국 남부(대만을 포함)(구역 III)를 경유하는 경우가 약 30%로 이 두 경우가 전체의 80~90%를 차지하고 있다. 한반도(구역 I)를 경유하는 기류가 약 10% 정도로 낮았고 태평양(구역 IV)을 경유하는 기류가 약 5~10% 정도이며, 일본(구역 V)을 통과하는 경우는 이 기간 중에는 없었던 것으로 나타났다. 이와 같이 태평양과 일본지역을 경유한 기류의 비율이 낮은 것은 봄철이

Table 5. Distribution of air parcel trajectories arriving at Kosan by sector.

Sector	Number of trajectories*(% of total)			
	1 day prior	2 days prior	3 days prior	4 days prior
I. Korea	4(10.3)	3(7.1)	3(7.7)	4(10.3)
II. Northern China	19(48.7)	22(56.4)	22(56.4)	24(61.5)
III. Southern China (including Taiwan)	12(30.8)	12(30.8)	11(28.2)	9(23.1)
IV. Pacific	4(10.3)	2(5.1)	3(7.7)	2(5.1)
V. Japan	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)

* Number of total days is 39

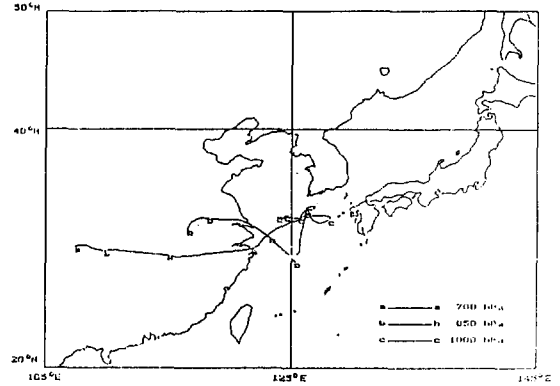


Fig. 5. Backward trajectory analysis results for the air parcel arriving at Kosan in April 3.

전형적인 편서풍 기간임을 고려하면 이해할 수 있다. 따라서 이 기간중에 고산에 도달한 기류는 중국에서 발원하였거나 중국을 경유한 기류가 대부분이고 그 중에서도 중국 북부지역(산둥반도 이북지역)에서 온 기류가 큰 비중을 차지함을 알 수 있다. 한 예로 그림 5에서 보듯이 이 기간 중에 가장 높은 nss SO₂⁻² 농도를 기록한 4월 3일의 경우 850 hPa 등압면상의 공기가 중국 남부지역에서 발원하였고, 그 다음으로 높은 농도를 기록한 4월 15일의 경우는 그림 6에서 보듯이 중국 북부에서 발원한 것을 알 수 있다.

강동근 등 (1993)은 1986년 5월부터 1987년 4월까지의 동북아시아 여러 관측소 자료를 이용하여 서울을 도착점으로 한 850 hPa 등압면상의 공기의 역궤적을 구한 결과 3월~4월중 이 논문에서 구역 II로 표시한 지역

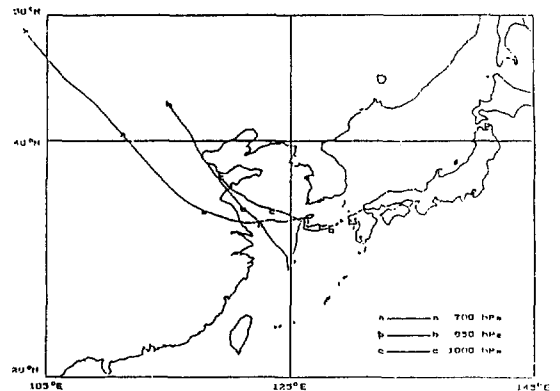


Fig. 6. Backward trajectory analysis results for the air parcel arriving at Kosan in April 15.

(강동근 등의 논문에서는 구역 2, 3에 해당)에서 발원한 것이 전체의 90% 정도인 것으로 나타났다. 그러나 이는 서울을 도착지로 분석을 한 것이며, 같은 논문에서 부산을 도착지로 계획을 분석한 결과, 4월에는 중국 남부지역에서 발원한 기류가 부산에 상당히 도착하는 것으로 나타났다. 따라서 이 결과는 한반도 안에서도 중부와 남부지방에 도달하는 근원지가 크게 다를 수 있음을 보여준다. 앞 절에서도 언급하였지만, 인위적인 오염물질을 대표한다고 여겨지는 nss SO₄²⁻과 토양성분의 오염물질을 대표한다고 여겨지는 nss Ca²⁺의 변화추이가 4월 2~4일과 4월 13~15일 두 기간에 두드러지게 다르게 나타났다. 4월 2~4일 동안 nss SO₄²⁻ 농도는 측정기간 중 최고치를 기록하였으나 nss Ca²⁺ 농도는 낮은 값을 나타냈다. 이는 그림 5에서도 나오지만, 이 기간 중의 기류는 중국 남부에서 발원하였으므로 토양 성분의 농도가 그다지 높지 않았을 것으로 보인다. 다른 기간인 4월 13~15일 동안 nss Ca²⁺의 농도 최고치는 4월 13일에 관측되었으나, nss SO₄²⁻의 값은 4월 15일에 높은 값을 보였다. 한편 광주와 청주 상공에서는 4월 13일에 비행기 조종사에 의해 황사가 관측되었고(정용승과 윤마병, 1994), 고산고층 레이더 기상대에서도 4월 13일에 황사가 관측하였다. 청주에서 관측한 황사대는 약 2000 m~5000 m 상공에 나타났다. 4월 13일의 기류의 움직임을 그림 7에 나타냈다. 그림 7과 그림 6을 비교해보면, 4월 13일에 비해 15일에는 850 hPa와 700 hPa 등압면상 공기의 이동거리가 짧아서 서론에서 언급한대로 황사발원지대에서 토양성분이 많이 유입되지 않은 것을 알 수 있다.

한편 nss SO₄²⁻와 nss Ca²⁺ 사이의 상관관계가 높은

3월 중순에는 일반적으로 850 hPa의 등압면이 대표하는 기류가 중국 서북부나 몽고지역의 건조지역에서 중국 북부를 경유하여 고산에 오는 것으로 관측되었다. 따라서 토양성분과 인위적인 배출에 의한 산성 오염물질이 한 기류에 섞여서 오는 경우 외에는 이 두 성분의 상관관계가 낮을 것으로 예상된다.

4. 결 론

동북아시아 지역은 인위적인 배출원에서의 산성 대기 오염물질의 배출량과 자연적인 배출원에 의한 염기성인 토양성분의 배출량이 높은 지역으로, 이 지역의 대기오염 특성을 이해하기 위해서는 이 두 종류의 대기오염물질의 변환과 서로간의 상호작용을 파악하여야 한다. 이 지역의 대기오염 특성의 하나인 대기오염물질의 동북아시아 지역에서의 이동 현상을 연구하기 위해 제주도 고산 측정소에서 1994년 3월 11일부터 4월 19일까지 입자상 오염물질을 측정, 분석하여 그 성분 이온의 농도의 특징과 변화 특성을 파악하고, 이 때의 기류의 경로를 역궤적분석을 통하여 계산하여, 입자의 발원지와 이동경로를 분석하였다.

입자는 자동 측정기를 이용하여 24시간 또는 6시간 간격으로 총부유분진을 포집하여 수용성 이온 성분의 농도를 분석하였다. 전반적으로 이온 농도는 외국의 다른 해양 청정지역 뿐만 아니라 일본 근해 등의 이 지역의 청정지역으로 알려진 지역에서의 입자 이온 농도보다 높은 값을 나타냈다. 이 중 SO₄²⁻의 농도가 가장 높게 나타났다. 특히 nss SO₄²⁻이 전체의 90% 이상인 평균 8.26 µg/m³으로 서울에서 측정된 결과와 비슷한 범위를 나타냈다. DMS 등의 자연적인 배출원에 의한 nss SO₄²⁻ 농도에서의 기여도는 낮을 것으로 예상되어, nss SO₄²⁻의 대부분은 인위적 배출원에 의해 발생하여 제주도 외부에서 유입된 것으로 보인다. nss K⁺는 인위적인 배출원과 자연적인 배출원(토양)에서 같이 유래한 것으로 보이며, 각 기원의 기여정도를 정량적으로 밝히는 것은 앞으로의 연구과제로 남아 있다. 이를 위해서는 수용성 이온 뿐만 아니라 금속원소의 농도도 분석하여야 할 것이다. 한편 nss Ca²⁺와 Mg²⁺의 기원은 주로 토양으로 나타났다.

측정기간 중에 고산에 도착한 기류에 대해 4일간 700 hPa, 850 hPa, 1000 hPa 세 등압면상에서의 기류의 역궤적분석을 통해 이동경로와 발원지를 조사하였다. 전체 측정기간 39일 중 850 hPa 등압면상의 기류의 경우 중국에서 유래하거나 중국을 경유한 날이 80% 이상으로

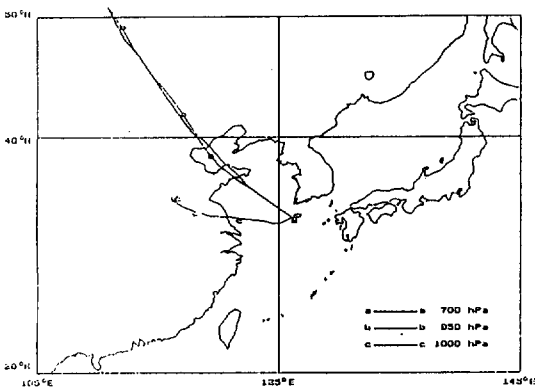


Fig. 7. Backward trajectory analysis results for the air parcel arriving at Kosan in April 13.

이 기간에 포집한 입자상 오염물질은 대부분 중국에서 유래한 것으로 나타났다. 한편, 한반도를 경유해 도착한 기류는 전체의 10% 정도로 낮았으며, 일본을 경유한 기류는 없는 것으로 나타났다. Nss SO₄²⁻와 nss Ca²⁺ 두 성분 농도의 상관관계가 높지 않은 것은, 이 두 성분으로 대표되는 인위적인 배출원과 자연적인 토양 배출원에서 유래한 대기오염물질이 다른 기류를 타고 이동하는 경우가 많기 때문임을 이 두 성분의 농도 변화 추이에 대한 역계적분석 결과 확인하였다.

이와 같은 청정지역에서의 대기오염에 관한 연구는 우리 나라의 배경농도에 대한 자료를 확보한다는 측면과, 동북아시아 지역에서의 대기오염물질의 장거리 이동량을 정량적으로 파악한다는 측면이 있는 만큼, 궁극적으로는 3차원 광화학 모델을 이용하여 이 지역에서의 대기오염물질의 이동을 정량적으로 예측하여야 할 것이다 (이상인 등, 1994, 1995). 이를 위해서는 고산과 그 외 여러 군데의 배경농도 측정소에서 장기적으로 동시에 같은 방법으로 대기오염물질을 측정하여, 대기오염물질의 장거리이동에 관한 정량적인 계산의 기초자료를 확보하여야 할 것이다.

사 사

기상자료를 제공해주신 제주 고층레이더기상대 직원 여러분께 감사드립니다. 이 논문은 과학기술처의 지원에 의한 한국과학기술연구원원의 출연연구소사업 (과제번호 N1370I, 3N21931)으로 작성되었습니다.

참 고 문 헌

- 강동근, 김선태, 김정욱 (1993) 동북아시아 대기오염물질의 장거리 이동에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 9(4), 329-339.
- 김용표, 심상규, 문길주, 백남준, 김성주, 허철구, 강창희 (1995) 제주도 고산지역 입자특성: 1994년 3월 11~17일 측정결과, 한국대기보전학회지, 인쇄중.
- 김용표, 박세욱, 김진영, 심상규, 문길주, 박경윤 (1996) 고산에서의 1994년 3월~4월 측정연구: (II) 기체상 대기오염물질의 특성, 한국대기보전학회지, 제출.
- 박경윤, 서명석, 이호근, 장광미 (1994) 제주도 고산 측정소에서의 대기오염 배경 농도 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(4), 252-259.
- 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에에서의 빗발 이온 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98-104.
- 이상인, 조석연, 심상규 (1994) STEM II를 이용한 한국과 중국동부 지역의 대기오염물질 이동/화학/침착 모사에 관한 연구-I. 입력자료 작성과 모델 검증, 한국대기보전학회지, 10(4), 260-280.
- 이상인, 조석연, 심상규 (1995) STEM II를 이용한 한국과 중국동부 지역의 대기오염물질 이동/화학/침착 모사에 관한 연구-II. 한·중간 SO₂와 sulfate의 이동에 관하여, 한국대기보전학회지, 11(2), 163-170.
- 이민희, 한의정, 한진석, 정해동, 한자경 (1986) 대기중 Aerosol 동태에 관한 연구조사, 국립환경연구원보, 8, 65-75.
- 정용승, 윤마병 (1994) 황사의 사례분석과 한반도 유입량, 한국대기보전학회지, 10(4), 233-244.
- 천만영, 강공언, 김희강 (1992) 환경 대기중 Nitrate의 생성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(1), 68-73.
- 홍민선, 이상훈, 이동섭, 강창희, 박경윤 (1992) 제주도 고산에서의 대기오염물질 측정 및 분석에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(4), 257-261.
- 환경처 (1994) 환경백서, 서울
- Akimoto, H. and H. Narita (1994) Distribution of SO₂, NO_x and CO₂ emissions from fuel combustion and industrial activities in Asia with 1°×1° resolution, Atmos. Environ., 28, 213-226.
- Artaxo, P., W. Maenhaut, H. Storms and R. van Grieken (1990) Aerosol characteristics and sources for the Amazon Basin during the wet season, J. Geophys. Res., 95, 16971-16985.
- Chung, Y.-S. (1992) On the observations of Yellow Sand (dust storm) in Korea, Atmos. Environ., 26A, 2743-2749.
- Cooper, W.J. and P.A. Matrai (1989) Distribution of dimethyl sulfide in the oceans: A review, In Biogenic sulfur in the environment, ACS Symp. Series 393 (E.S. Saltzman and W.J. Cooper Ed.), pp.140-151, American Chemical Society, Washington D.C., U.S.A.
- Fitzgerald, J.W. (1991) Marine aerosols: A review, Atmos. Environ., 25A, 533-545.
- Fujita, S., Y. Ichikawa and R.K. Kawaratani (1991) Preliminary inventory of sulfur

- dioxide emissions in East Asia, *Atmos. Environ.*, 25A, 1409-1411.
- Galloway, J.N., D.M. Whelpdale and G.T. Wolff (1984) The flux of S and N eastward from North America, *Atmos. Environ.*, 18, 2595-2607.
- Harris, J.M. (1982) The GMCC atmospheric trajectory program, NOAA Technical Memorandum, ERL ARL-116, U.S.A.
- Harris, R.C., E.V. Browell, D.I. Sebacher, G.L. Gregory, R.R. Hinton, S.M. Beck, D.S. McDougal and S.T. Shipley (1984) Atmospheric transport of pollutants from North America to the North Atlantic Ocean, *Nature*, 308, 722-724.
- Hashimoto, Y., Y. Sekine, H.K. Kim, Z.L. Chen and Z.M. Yang (1994) Atmospheric fingerprints of East Asia, 1986-1991. An urgent record of aerosol analysis by the JACK network, *Atmos. Environ.*, 28, 1437-1445.
- Hastie, D.R., H.I. Schiff, D.M. Whelpdale, R.E. Peterson, W.H. Zoller and D.L. Anderson (1988) Nitrogen and sulfur over the Western Atlantic Ocean, *Atmos. Environ.*, 22, 2381-2391.
- Heintzenberg, J. (1989) Fine particles in the global troposphere: A review, *Tellus*, 41B, 149-160.
- Horne, R.A. (1969) *Marine Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, U.S.A.
- Hu M., X. Tang and J. Li (1994) Measurements of dimethylsulfide in the Bo Sea and Gulf of Jiaozhou, Presented at Workshop on local air pollution in rapidly developing countries, Chengde, China.
- Hu M., X. Tang and J. Li (1995) Measurements of dimethylsulfide in the Gulf of Jiaozhou, Proceedings of China-Korea workshop on atmospheric environment '95, Beijing, China.
- Kaneyasu, N., S. Ohta and N. Muraio (1995) Seasonal variation in the chemical composition of atmospheric aerosols and gaseous species in Sapporo, Japan, *Atmos. Environ.*, 29, 1559-1568.
- Kim, Y.P., B.K.-L. Pun, C.K. Chan, R.C. Flagan and J.H. Seinfeld (1994) Determination of water activity in ammonium sulfate and sulfuric acid mixtures using levitated single particles, *Aerosol Sci. Technol.*, 20, 275-284.
- Kim, Y.P., J.H. Seinfeld and P. Saxena (1993a) Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model, *Aerosol Sci. Technol.*, 19, 157-181.
- Kim, Y.P., J.H. Seinfeld, and P. Saxena (1993b) Atmospheric gas-aerosol equilibrium II. Analysis of common approximations and activity coefficient calculation method, *Aerosol Sci. Technol.*, 19, 182-198.
- Luria, M. and Sievering (1991) Heterogeneous and homogeneous oxidation of SO₂ in the remote marine atmosphere, *Atmos. Environ.*, 25A, 1489-1496.
- Luria, M., C.C. Van Valin, J.N. Galloway, W.C. Keene, D.L. Wellman, H. Sievering and J.F. Boatman (1989) The relationship between dimethyl sulfide and particulate sulfate in the Mid-Atlantic Ocean atmosphere, *Atmos. Environ.*, 23, 139-147.
- Möller, D. (1990) The Na/Cl ratio in rainwater and the seasalt chloride cycle, *Tellus*, 42B, 254-262.
- Mukai, H., Y. Ambe, K. Shibata, T. Muku, K. Takeshita, T. Fukuma, J. Takahashi and S. Mizota (1990) Long-term variation of chemical composition of atmospheric aerosol on the Oki Islands in the Sea of Japan, *Atmos. Environ.*, 24A, 1379-1390.
- 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, 457-472.
- Okita, T., M. Okuda, K. Murano, T. Itoh, I. Kanazawa, M. Hirota, Y. Hashimoto, S. Tsunogai, S. Ohta and Y. Ikebe (1986) The characterization and distribution of aerosol and gaseous species in the winter monsoon over the Western Pacific Ocean, *J. Atmos. Chem.*, 4, 343-358.
- Parrington, J.R., W.H. Zoller and N.K. Aras

- (1983) Asian Dust: Seasonal transport to the Hawaiian Islands, *Science*, 220, 195-197.
- Parungo, F.C. Nagamoto, M.-Y. Zhou, A.D. A. Hansen. and J. Harris (1994). Aeolian transport of aerosol black carbon from China to the ocean, *Atmos. Environ.*, 28, 3251-3260.
- Pye, K.(1987) Aeolian dust and dust deposits, Academic Press, London, U.K.
- Rau, J.A. and M.A.K. Khalil (1994) Anthropogenic contributions to the carbonaceous content of aerosol over the Pacific Ocean, *Atmos. Environ.*, 28, 1297-1307.
- Sievering, H., J. Boatman, E. Gorman, Y. Kim, L. Anderson, G. Ennis, M. Luria, and S. Pandis (1992) Removal of sulfur from the marine boundary layer by ozone oxidation in sea-salt aerosols, *Nature*, 360, 571-573.; The role of aerosol water
- Uematsu, M., R.A. Duce, J.M. Prospero, L. Chen, J.T. Merrill and R.L. McDonald (1983) Transport of mineral aerosol from Asia over the North Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, 88, 5343-5352.
- Wolff, G.T., M.S. Ruthkosky, D.R. Stroup, P. E. Korsog, M.A. Ferman, G.R. Wendel and D.H. Stedman (1986a) Measurement of SO_x, NO_x, and aerosol species on Bermuda, *Atmos. Environ.*, 20, 1229-1239.
- Wolff, G.T., N.A. Kelly, M.A. Ferman, M.S. Ruthkosky, D.R. Stroup and P.E. Korsog (1986b) Measurement of sulfur oxides, nitrogen oxides, haze and fine particles at a rural site on the Atlantic Coast, *J. Air Poll. Control Assoc.*, 36, 585-591.