

제주도 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성

Compositions and Characteristics of Atmospheric Aerosols Collected at the 1100 Site in Mt. Halla, Jeju

김원형 · 강창희* · 신찬성¹⁾ · 고선영¹⁾ · 홍민선²⁾
제주대학교 기초과학연구소 · 화학과, ¹⁾제주대학교 화학과, ²⁾아주대학교 환경공학과
(2002년 9월 13일 접수, 2003년 1월 6일 채택)

Won-Hyung Kim, Chang-Hee Kang*, Chan-Seong Shin¹⁾,
Seon-Young Ko¹⁾ and Min-Sun Hong²⁾
Research Institute for Basic Sciences · Department of Chemistry, Cheju National University
¹⁾*Department of Chemistry, Cheju National University*
²⁾*Department of Environmental Engineering, Ajou University*
(Received 13 September 2002, accepted 6 January 2003)

Abstract

The atmospheric aerosols collected at the 1100 site located in Mt. Halla have been analyzed to investigate their compositions and chemical characteristics. The average concentrations of water-soluble cations were in the order of $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ during the spring, showing high increase of Ca^{2+} concentration with the value of $0.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ during the other seasons. The average concentrations of anions have shown in the order of $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ for all seasons, and SO_4^{2-} and NO_3^- had higher concentrations in spring with the values of $4.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $1.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. From the analytical data of size-segregated particles by cascade impactor sampling, the components of NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- and K^+ were distributed mainly in fine particles, but Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} and Cl^- were included mostly in coarse particles. The correlation coefficients of $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$, $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{K}^+$ and $\text{NO}_3^-/\text{nss-Ca}^{2+}$ showed quite high values with 0.871, 0.857 and 0.654, respectively. Based on the study of enrichment factors, it is considered that Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- and Ca^{2+} components were delivered from oceanic and soil sources, but SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ might have other source origins. The factor analysis study showed the aerosol at the 1100 site was influenced mainly by anthropogenic factors, followed by oceanic and soil factors.

Key words : Aerosol composition, 1100 site, Chemical characteristics, Size-segregated particles, Enrichment factor, Factor analysis

1. 서 론

* Corresponding author
Tel : +82-(0)64-754-3545, E-mail : changhee@cheju.ac.kr

대기 중에 부유되어 있는 에어로졸 입자들은 직접적으로는 빛의 산란, 흡수 등에 의해 지구의 복사

평형에 영향을 미치며, 간접적으로는 구름 응결핵으로 작용하여 알베도와 구름의 수명에 영향을 주어 기후 변화에 매우 큰 영향을 미치게 된다(Huebert and Bates, 1998). 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 증감속, 수용성 성분의 함량 등 화학적 조성이 다양한 특성을 보인다. 에어로졸의 조대입자는 비산된 토양입자, 해염 등과 같이 기계적 분쇄 과정을 거쳐 생성되며 대부분 자연적 발생원에 의해 생성된다. 그리고 조대입자는 일반적으로 대기 중에서의 체류시간이 짧고 호흡시 비강에서 걸러지기 때문에 인체에 대한 피해는 상대적으로 적은 편이다. 그러나 입자크기가 $2.5\mu\text{m}$ 이하의 미세입자는 화석 연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 의해 발생된 오염물질, 그리고 기체상 오염물질이 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 조사되고 있다. 이러한 대기 에어로졸은 폐렴, 폐 기능 손실, 천식 등 호흡기 질환 뿐만 아니라 심장혈관, 암발생과도 크게 관련이 있는 것으로 보고되고 있다(U.S. EPA, 1996). 또한 산성우, 시정 거리, 오염물질의 장거리 수송 등에도 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 변화보다는 장기적이고 보다 광범위한 연구의 필요성이 요구된다(Akimoto and Narita, 1994).

동북아시아 지역은 최근에 급속한 산업발달과 더불어 많은 양의 대기오염물질을 배출하고 있고, 산성 대기오염물질의 강하량이 크게 증가하고 있는 것으로 평가되고 있다(Arndt *et al.*, 1998). 특히 우리나라는 중국에서도 공업화가 가장 빠른 북동부 해안 공업지대와 거리가 가깝고 편서풍 지역에 위치하고 있어서 중국 공업화 영향을 가장 직접적으로 받고 있는 것(문길주 등, 1999; Chen *et al.*, 1997; 김

용표 등, 1996)으로 알려져 있다. 이러한 동아시아 지역의 대기오염물질 장거리 이동 현상을 규명하기 위한 지상 측정소로는 대만의 Kenting, 홍콩의 Kato-Crooked Island, 중국의 Waliguang Mountain, 일본의 Okinawa 등과 함께 우리 나라에서는 제주도가 적합한 곳으로 꼽히고 있다(Carmichael *et al.*, 1997; Akimoto and Narita, 1994). 제주도는 산업시설이 거의 없고 인구밀도가 낮은 청정 지역이며, 중국과 일본의 중앙에 위치하여 주변국가들의 오염 영향을 측정하기에 아주 적합하기 때문이다.

본 연구는 국내 청정지역인 제주도 한라산 1100 고지에서 대기 에어로졸을 연속적으로 채취하고 에어로졸의 주요 수용성 성분의 농도를 분석하여 에어로졸 조성의 계절별 변화, 발생기원, 오염 특성을 조사한 결과이다. 이러한 연구는 한반도의 대기오염 배경농도 측정은 물론 장거리 이동에 의해 주변국가로부터 유입된 오염물질의 영향을 효과적으로 평가하고 한반도에 영향을 미칠 수 있는 대기오염원과 그 이동경로를 규명하는데 중요한 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험방법

2.1 에어로졸 시료의 채취

에어로졸 시료는 한라산 중턱의 해발고도 1100 m 지점($33^{\circ}21'23''\text{N}$, $126^{\circ}27'46''\text{E}$)에 측정소를 설치하여 채취하였다. 측정소는 제주도 한라산 제 2횡단도로변에서 서쪽으로 약 500 m 떨어져 있고, 실내 면적이 3평 정도인 소형 컨테이너와 5kW 전원, AVR, 에어컨, 제습기 등의 설비를 갖추고 있다. 시료는 일본 KIMOTO Electric사의 high volume tape sampler (Model 195A)와 PTFE (roll tape, $100\text{ mm} \times 10\text{ m}$) 필터를 사용하여 자동으로 채취하였다. Sampler는 컨테이너 내부에 탑재하고 공기 흡입관(길이 6 m, 내경 38 mm)을 지상 약 5 m 높이로 고정시켰다. 시료는 1996년 8월부터 1997년 2월까지의 계절별로 약 3주간씩, 1997년 3월부터 1999년 12월까지의 3일에 한번씩 주기적으로 채취하였고, 특히 황사의 영향이 큰 봄철에는 3월부터 5월초까지 매일 연속적으로 채취하였다. 이렇게 채취한 시료의 수는 1996년 여름, 가을, 겨울에 각각 17, 26, 18개, 1997년 봄, 여름,

가을, 겨울에 각각 83, 30, 35, 38개, 1998년 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 73, 25, 36, 32개, 1999년 봄, 여름, 가을에 각각 39, 32, 29개로 1996년부터 1999년까지 총 513개의 시료를 채취하였다. 시료 채취시 공기의 유속은 대략 160~170 L/min이 되도록 조절하였으며, 채취 시간은 24시간 단위이다. 또한 입경별 에어로졸 시료 채취는 8단 cascade impactor (Kanomax사의 model AN-200)를 사용하였고, 현장 컨테이너 옥상에 설치하였다. 시료는 1996년에 2회(8월 23일~9월 5일, 10월 15일~11월 6일), 1997년에 4회(1월 15일~2월 3일, 3월 28일~4월 26일, 7월 5일~8월 9일, 10월 6일~11월 1일), 그리고 1997년 말부터 1998년에 2회(12월 27일~2월 2일, 4월 11일~5월 9일)에 걸쳐 계절별로 모두 8회 채취하였다. 이때 sampler의 유량은 초기 유속(대략 28 Lpm)과 최종 유속의 평균수치를 적용하여 산출하였다.

2.2 에어로졸 시료의 분석

PTFE 필터는 에어로졸 시료가 채취된 부분을 원형으로 잘라낸 뒤 에탄올 0.3 mL를 가한 후 초순수 50 mL를 가하여 초음파 세척기에서 30분간 초음파 분쇄 후 다시 shaker에서 1시간 진탕시켜 수용성 성분들을 용출시켰다. 용출액은 막필터 (0.45 μm)를 사용, 불용성 입자를 거른 후 여액을 4°C 냉장실에 보관한 상태로 분석용 시료로 사용하였다. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 양이온은 원자흡광광도법(GBC사의 Model Avanta-P)으로 분석하였으며, NH₄⁺는 UV-Visible Spectrophotometer (KONTRON사, Model UVIKON860)를 사용하여 인도페놀법으로 분석하였다. SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 음이온은 ion chromatography (Dionex, Model DX-500)법으로 동시에 분석하였고, 분리조건은 시료주입량=25 μL, 용리액=2.4 mM Na₂CO₃/2.25 mM NaHCO₃, 분리관 = IonPac

AG4A-SC, IonPac AS4A-SC이다. Cascade impactor 필터 역시 에탄올 0.3 mL를 가한 후 초순수 30 mL를 가하여 같은 방법으로 수용성 이온 성분을 용출시켰고, 앞에서와 동일한 조건으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 에어로졸 분석 결과

1996년 8월부터 1999년 12월까지 한라산 1100 고지에서 채취한 513개의 에어로졸 시료들에 대해 주요 수용성 성분을 분석하고, 그 결과를 표 1에 수록하였다. 또 양이온과 음이온의 당량농도를 이온수지 (ion balance)법으로 비교하여 표 2와 그림 1에 나타내었다. 우선 분석 데이터의 신뢰성 검토를 목적으로 양이온과 음이온 당량농도 합간의 상관계수

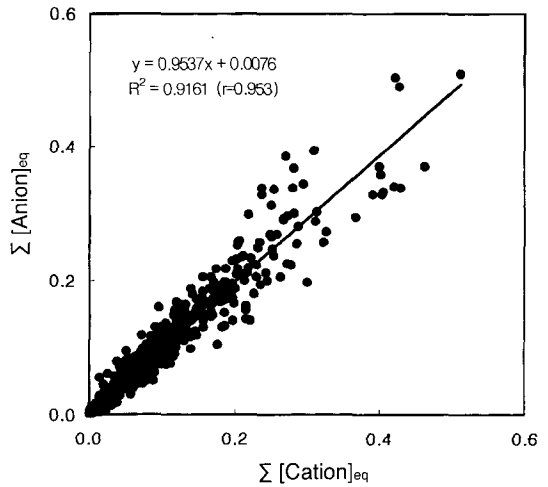


Fig. 1. Cross correlation between cation (Σ[Cation]_{eq}) and anion equivalent concentrations (Σ[Anion]_{eq}).

Table 1. Statistics of aerosol compositions at 1100 site in Mt. Halla over the period of August 1996 to December 1999.

Statistics	Concentration (μg/m ³)									
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	nss-Ca ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻
Mean	1.11	0.29	0.25	0.36	0.09	4.48	0.68	0.16	0.35	4.40
Median	0.88	0.20	0.14	0.12	0.06	3.66	0.25	0.05	0.11	3.58
S.D.	0.94	0.30	0.28	0.70	0.12	3.50	1.16	0.24	0.70	3.47
Maximum	5.81	2.11	1.63	6.15	1.57	18.44	9.03	2.47	6.09	18.21
Minimum	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.03

Table 2. Data quality control parameters and % imbalance.

Regression result	% imbalance	
Number of points	513	< 10% imbalance 193
Slope	0.954	10%~20% imbalance 144
Intercept	0.008	20%~50% imbalance 156
Correlation coefficient (r)	0.957	> 50% imbalance 20

를 구해 본 결과 $r=0.953$ 으로 비교적 높게 나타났다. 또 모든 시료의 분석 데이터들에 대해 양이온과 음이온 당량농도 합간의 불균형 (imbalance)도 (Ayers and Manton, 1991)를 조사한 결과 전체 데이터 중에 96.4%가 50%-imbalance 이하의 값을 보였고, 나머지 3.6%가 50%-imbalance 이상의 값을 나타내었으며, 분석 데이터들은 대체적으로 양호한 신뢰도를 나타내는 것으로 조사되었다. 또한 연구기간 중 각 성분의 평균농도를 보면 인위적 오염원의 영향이 큰 $nss-SO_4^{2-}$ (non-sea-salt sulfate, $[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - [Na^+] \times 0.251$)가 $4.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높고, 다음으로 NH_4^+ 와 NO_3^- 가 각각 $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높은 농도를 보였다. 또 주로 토양으로부터 유입되는 것으로 알려진 $nss-Ca^{2+}$ (non-sea-salt calcium, $[nss-Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] - [Na^+] \times 0.04$) 성분 역시 $0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비교적 높은 농도를 나타내었다. 그러나 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 성분의 경우 평균농도가 각각 $0.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 다른 성분들에 비해 상대적으로 낮은 값을 보였고, 1100 고지의 경우 저지대에 위치한 제주도 고산지역에 비해 상대적으로 해염 영향을 훨씬 적게 받는 것으로 조사되었다(강창희 등, 1999).

3. 2 계절별 농도 비교

표 3에 에어로졸 성분의 농도를 계절별로 비교하여 수록하였다. 먼저 수용성 양이온의 농도를 비교해 보면 여름, 가을, 겨울의 경우 대체적으로 $NH_4^+ > Na^+ > K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 의 순이고, 봄철 시료들의 경우 $NH_4^+ > Ca^{2+} > Na^+ > K^+ > Mg^{2+}$ 의 순으로 봄철에 Ca^{2+} 의 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 양이온들 중에서는 NH_4^+ 의 농도가 계절 평균 $0.99 \sim 1.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위로 다른 양이온들에 비해 훨씬 높은 값을 보였다. 또 다른 성분들에 비해 상대적으로 계절별 차이가 크지는 않지만 가을과 거

울에 비해 봄과 여름에 다소 높은 농도를 보였다. NH_4^+ 성분은 동물의 배설물, 비료, 식품의 부식 등에 의해 주로 배출되며 이 중 약 80% 정도가 동물의 배설물에 의해 발생 (Howells, 1995)하는 것으로 조사되고 있다. 또 NH_3 의 발생량을 결정하는 가장 중요한 인자는 생물학적 활성과 온도 (Pio *et al.*, 1996), 그리고 비료의 사용량 등인 것 (Carmichael *et al.*, 1996)으로 알려져 있다. 본 연구에서 NH_4^+ 농도가 봄과 여름철에 증가하는 경향 역시 이러한 비료, 동물의 배설물, 식품의 부패 등에 크게 기인하는 것으로 판단된다. Na^+ 의 경우 $0.20 \sim 0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 여름을 제외한 나머지 계절에는 모두 비슷한 농도를 보였고, 이러한 결과는 제주의 저고도 지역에서 겨울철에 Na^+ 의 농도가 크게 증가하는 경향과는 많이 다른 결과이다. 반면에 $nss-Ca^{2+}$ 는 봄에 $0.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높고, 타 계절에 비해 대략 2.1~7.5 배 더 큰 농도를 나타내고 있으며, 다음으로 겨울에 높은 농도를 보이고 있다. 제주지역의 계절별 주 풍향을 보면 대체적으로 봄에는 북서 계절의 풍향이 주류를 이루고 있고, 여름에는 남동 계절, 가을에는 북동 계절, 그리고 겨울에는 북풍이 주류를 이루고 있다 (Carmichael *et al.*, 1997). 주로 북서 계절이 우세한 봄과 겨울에 Ca^{2+} 농도가 이처럼 크게 증가하는 것은 이러한 풍향과 상관성이 큰 것으로 보인다. 특히 황사 영향을 크게 받는 봄철에 이와 같이 토양의 지표물질인 Ca^{2+} 농도가 크게 증가하는 것은 제주지역의 대기질이 중국의 영향을 많이 받고 있음을 의미하며, 황사가 다량으로 대기 부유물질에 유입되고 있음을 뒷받침해 주고 있다 (Chun *et al.*, 2001; Husar *et al.*, 2001; Muragama *et al.*, 2001; Kotamarthi and Carmichael, 1993; Okada *et al.*, 1990; Iwasaka *et al.*, 1988; Okada *et al.*, 1987). 또한 수용성 음이온의 농도를 보면 사계절 모두 $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$ 의 순으로, 이 중 $nss-SO_4^{2-}$ 이 $4.00 \sim 4.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 다른 성분들에 비해 가장 높은 농도를 보였다. 계절별 $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도를 보면 여름과 가을이 낮고, 봄과 겨울에 높은 경향을 보이고 있다. 특히 봄철의 농도가 $4.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 겨울철의 $4.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다도 더 높게 나타나고 있는데, 이러한 현상은 국내 도시지역의 일반적인 경향과는 크게 다른 결과이다. 오염 지역의 경우 화석연료 사용량이 많은 겨울철에 $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도가 가장 증가하는 것이 일반

Table 3. Seasonal mean concentrations of aerosol components.

Season	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)									
	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	nss- Ca^{2+}	nss- SO_4^{2-}
Spring	1.15	0.29	0.28	0.62	0.09	4.91	1.08	0.17	0.60	4.84
Summer	1.10	0.20	0.16	0.09	0.06	3.93	0.09	0.09	0.08	3.88
Fall	0.99	0.36	0.25	0.23	0.11	4.09	0.39	0.16	0.21	4.00
Winter	1.08	0.39	0.25	0.30	0.16	4.66	0.91	0.22	0.28	4.57

적인 경향이다. 그러나 1100 고지 청정지역에서 이처럼 봄철에 nss- SO_4^{2-} 농도가 높은 것은 제주지역 대기 중의 SO_4^{2-} 농도가 자체적인 발생보다는 타 지역에서 이동되고 있음을 의미하며, 특히 봄철에 오염된 외부 공기가 제주지역으로 장거리 이동됐을 가능성이 큰 것으로 추정된다. NO_3^- 의 농도 역시 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 $1.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 nss- SO_4^{2-} 와 마찬가지로 겨울보다 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었으며, 봄철이 타 계절에 비해 1.2~12.0배 더 높고 계절별 편차도 가장 큰 것으로 조사되었다. 이 또한 도시지역과는 크게 다른 경향으로 자체적인 오염보다는 타 지역에서 이동되었을 가능성이 큼을 의미한다 (Chen *et al.*, 1997). Cl^- 은 $0.09 \sim 0.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도범위로 전체적으로 아주 낮은 농도를 보였고, 여름이 낮고 겨울이 높았으나 계절별 차이가 다른 성분들에 비해 크지 않은 것으로 조사되었다. 또 이와 함께 해염 입자의 주요 성분인 Na^+ , Mg^{2+} 역시 도내 다른 지역에서 채취한 에어로졸에 비해 대체적으로 훨씬 낮게 나타났으며, 시료채취 위치가 해발 1100 m 고지대이기 때문에 해양의 영향이 상대적으로 낮은 원인으로 판단된다.

3.3 입경별 조성 비교

한라산 1100 고지에서 cascade impactor를 사용하여 1996년 여름부터 1998년 봄까지 8회에 걸쳐 에어로졸을 입경별(8단계)로 분리, 채취하였다. 그리고 입경별 질량농도 및 각 성분의 농도를 정리하여 표 4에 수록하였고, 각 성분들의 농도 분포를 그림 2~4에 비교하였다. 연구 기간 동안 질량농도는 $12.2 \sim 45.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 나타냈으며, 1997년과 1998년 봄철에 각각 $36.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $45.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 보였고, 여름, 가을, 겨울에 각각 $18.6 \sim$

$20.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $17.9 \sim 41.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $12.2 \sim 23.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 보였다. 특히 1997년 겨울(1997년 12월 27일 ~ 1998년 2월 2일)의 경우 오히려 여름보다도 질량 농도가 낮은 값을 보였으며, 이 시기에는 겨울임에도 불구하고 이상기온으로 많은 강수량을 보였고, 그 결과로 일반적인 경향과는 다르게 나타난 것으로 추정된다.

에어로졸의 수용성 성분들 중 가장 높은 농도를 보인 SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 성분들은 각각 $3.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 전체 수용성 성분의 각각 55.5%, 13.2%, 7.6%의 함량을 차지했다. 에어로졸 성분에서 해염입자와 토양입자의 양을 뺀 나머지 성분은 주로 인위적 요인에 의해 발생되며, 인위적 요인에 의해 발생하는 대표적인 오염 성분으로 SO_4^{2-} , NO_3^- 를 들 수 있다. NO_3^- 는 낙뢰, 생물질의 연소 (biomass burning) 등의 자연발생적 요인에 의해서, 또 SO_4^{2-} (non-sea salt)는 화산 폭발 등의 자연발생적 요인에 의해 대기 중에 존재하기도 한다. 그러나 대체적으로 이들 두 성분은 대부분 자동차와 난방 연료의 연소에 의해 인위적으로 발생하게 된다. SO_4^{2-} , NO_3^- 은 대부분 기체상이 입자로 전환되는 과정에서 생성되는 2차 입자이며, 미세 에어로졸 중에 많이 함유되는 것으로 알려져 있다. 도시지역에 에어로졸의 경우 미세입자 중 황산염, 질산염 등과 같은 2차 입자의 비율이 전체 입자의 40~50%를 점유하고 있는 것으로 보고되고 있다 (최금찬 등, 1994). 특히 이들 성분들은 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 의 미세 에어로졸에 많이 함유되어 있고 이러한 미세입자들은 시계감소에 직접적인 영향을 줌은 물론 호흡 기관을 통과할 수 있기 때문에 관리가 필요한 것으로 지적되고 있다. 이러한 성분들은 계절적인 농도 변동 폭이 크며, 봄철의 황사현상, 여름철의 광화학 반응, 겨울철의 고농도 배출 등 기상이나 지역적 특성

Table 4. Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble components upon the particle sizes for the atmospheric aerosols collected at 1100 site in Mt. Halla.

Size (μm)	Mass	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
11.0 Up	1.22	0.01	0.04	0.01	0.03	0.01	0.10	0.01	0.06
11.0~7.0	1.83	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01	0.08	0.02	0.05
7.0~4.7	3.58	0.01	0.06	0.01	0.07	0.01	0.14	0.02	0.07
4.7~3.3	3.87	0.01	0.07	0.01	0.10	0.02	0.18	0.06	0.09
3.3~2.1	4.16	0.01	0.07	0.02	0.10	0.01	0.30	0.05	0.08
2.1~1.1	3.90	0.13	0.04	0.05	0.05	0.01	0.57	0.10	0.04
1.1~0.65	5.72	0.53	0.03	0.11	0.03	0.01	1.57	0.17	0.01
0.65~0.43	2.64	0.15	0.01	0.06	0.02	0.00	0.64	0.05	0.01
Sum	26.91	0.85	0.34	0.27	0.43	0.08	3.57	0.49	0.40
Coarse	14.65	0.04	0.26	0.05	0.32	0.05	0.78	0.16	0.35
Fine	12.25	0.81	0.08	0.22	0.10	0.02	2.78	0.33	0.06
FP/TP	0.46	0.95	0.23	0.80	0.32	0.32	0.79	0.75	0.18

에 따라 대기 중의 전환과정에 영향을 많이 받게 된다.

본 연구 결과에서 각 성분의 입경별 분포를 보면 NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , K^+ 등은 주로 미세입자에 분포되고 있으나 나머지 Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 은 오히려 조대입자에 많이 분포되는 경향을 보였다. 이를 좀 더 정량적으로 비교하기 위하여 입경 $2.1\mu\text{m}$ 을 경계로 이보다 큰 입자를 조대(coarse)입자, 이보다 작은 입자를 미세(fine)입자로 분리하고, 두 입자에서 각 성분들의 농도를 비교하였다(표 4). 각 성분들에 대해 총 분진입자(TP)에 대한 미세입자(FP)에서의 농도비(FP/TP)를 구하여 비교한 결과 NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , K^+ 등은 미세입자에서의 농도비가 각각 0.95, 0.79, 0.75, 0.80으로 이들 성분들은 대부분 $2.1\mu\text{m}$ 이하의 미세입자에 분포되고 있는 것으로 나타났다. 반면에 Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 성분의 농도비는 각각 0.32, 0.23, 0.32, 0.18로 오히려 조대입자에 더 많이 분포되는 경향을 보이는 것으로 조사되었다. 이러한 경향을 계절별로 비교해 본 결과 대체적으로 여름철에는 미세입자에서 농도가 높고 상대적으로 봄철에는 조대입자에서 농도가 높은 경향을 보였다. 이처럼 봄철에 상대적으로 조대입자에서 농도가 증가하는 것은 비교적 큰 입자크기를 갖는 토양입자와 이에 흡착된 여러 성분들이 동시에 장거리 이동되기 때문인 것으로 추측된다(Seinfeld, 1986). SO_4^{2-} 입자는 기온이 높은 여름철에 승화성이 높은 NH_4NO_3 등의 물질이 가스상으로 휘산된 후 생성된 가스상 NH_3 와 결합하여 미세입자에서의 농

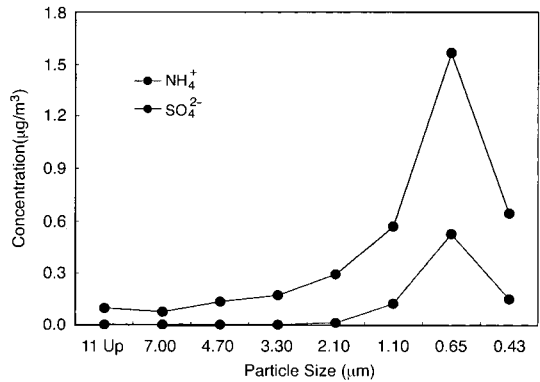


Fig. 2. Concentration variations of NH_4^+ and SO_4^{2-} upon the particle sizes.

도를 증가시킨다. 반면 봄철에는 CaSO_4 의 형태로 조대입자인 토양성분과 결합하고 있는 것으로 알려져 있다(Sirois and Fricke, 1992). 그리고 NO_3^- 는 일반적으로 기온이 높은 여름철에는 조대입자에 주로 포함되나 기온이 낮은 겨울철에는 미세입자 영역에서 농도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 또 국내 도시지역 에어로졸의 분석 결과를 보면 SO_4^{2-} 성분은 대체로 계절에 상관없이 미세입자에서 높은 농도를 보이는 반면, NO_3^- 와 Cl^- 는 겨울철에는 미세입자에서, 여름철에는 상대적으로 조대입자에서 농도가 높은 것으로 조사되고 있다(최금찬 등, 1994). 그러나 본 연구에서는 SO_4^{2-} 는 이와 유사한 경향을 보였으나 NO_3^- , Cl^- 는 다른 추세를 보이는 것으로 확인되었고, 도시지역과는 다른 결과를 나타내었다.

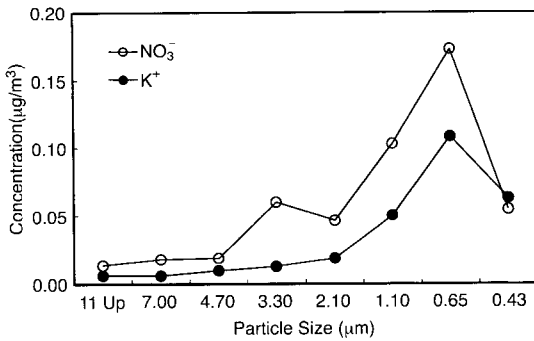


Fig. 3. Concentration variations of NO₃⁻ and K⁺ upon the particle sizes.

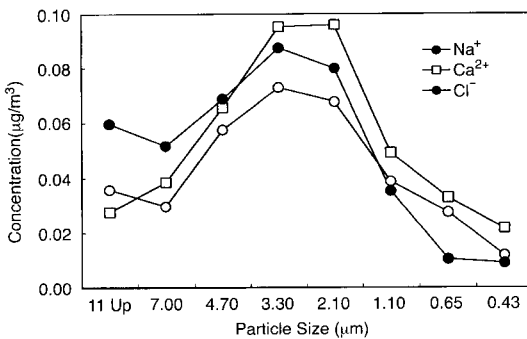


Fig. 4. Concentration variations of Na⁺, Ca₂⁺ and Cl⁻ upon the particle sizes.

또 NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ 성분은 계절에 상관없이 미세입자에 많이 함유되어 있지만 특히 봄철에 미세입자에서 그 농도가 가장 높음을 확인할 수 있고, 봄철의 경우 NO₃⁻, SO₄²⁻ 성분은 조대입자에서도 농도가 증가함을 알 수 있었다.

3. 4 성분들간의 상관관계 비교

에어로졸 성분들의 발생기원을 확인하고 그 특성을 조사하기 위하여 TSP 에어로졸 각 성분들간의 상관계수를 구하고 그 결과를 표 5에 수록하였다. 에어로졸의 주요 성분인 nss-SO₄²⁻와 양이온들 즉 NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺과의 상관관계를 조사한 결과 이 중 NH₄⁺가 전체적으로 r=0.871로 가장 큰 상관성을 보였다. NH₄⁺는 대기 중에서 H₂SO₄와의 반응성이 아주 커서 H₂SO₄-H₂O의 이성분 시스템에 빠른 속도로 염을 생성하여 기후에 영향을 줄 뿐

만 아니라 구름의 알베도에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Zhuang and Huebert, 1996). 본 연구에서 채취한 제주지역 에어로졸 역시 이러한 (NH₄)₂SO₄가 에어로졸의 주요 성분으로 존재하고 있음을 알 수 있다(Ro et al., 2001; Sutton et al., 1998; Querol et al., 1998). 다음으로 nss-SO₄²⁻와의 상관성이 큰 성분은 K⁺로 r=0.857의 비교적 높은 값을 보였다. 반면에 Na⁺, nss-Ca²⁺, Mg²⁺과는 각각 0.338, 0.491, 0.480으로 비교적 낮은 상관성을 보였다. 다음으로 주요 에어로졸의 성분인 NO₃⁻의 상관성을 조사해 보았다. 질산은 에어로졸 또는 습식, 건식 강하물로 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., 2000; Zhuang and Iwasaka, 1999). 또 NO₃⁻는 주로 화석연료의 연소에 의하여 생성된 NO₂가 대기 중에서 2차입자로 전환되어 에어로졸로 존재한다. 이러한 NO₃⁻의 생성량은 화석연료의 연소에 의해 생성된 NO_x가 복잡한 여러 반응을 거쳐 가스상 질산(HNO₃)과 입자상 질산(NO₃⁻)으로 전환되며, 질산의 생성은 일사량, 기온, 습도, HNO₃와 NH₃의 대기 중 농도, 부유분진의 성분 등에 따라 달라진다(천만영과 김희강, 1995). 이러한 NO₃⁻ 성분과 양이온들과의 상관관계를 조사한 결과 이 중 nss-Ca²⁺와 r=0.654로 가장 높은 상관성을 보였다. 그러나 NO₃⁻은 인위적 기원의 성분인 반면 nss-Ca²⁺은 토양 기원의 성분으로 두 성분들은 전혀 다른 발생기원을 갖고 있다. 이처럼 서로 다른 발생기원의 성분들이 상호 연관성이 크게 나타나는 원인은 성분들이 국지적으로 발생된 것이 아니고 타 지역에서 발생하여 제주지역 대기로 유입된 원인으로 판단된다. 즉, 대륙에서 발생한 NO₃⁻ 성분이 토양입자에 흡착 또는 Ca(NO₃)₂ 형태로 제주지역 대기로 장거리 이동되었다면 nss-Ca²⁺와 동일한 유입 경로를 거치기 때문에 상관성이 크게 나타날 가능성이 있다(Zhang et al., 2000). 다음으로 상관성이 크게 나타난 성분들은 Mg²⁺, K⁺ 및 Na⁺로 상관계수가 각각 0.597, 0.527 및 0.490의 값을 나타내었다. 이러한 결과로 미루어 보아 NO₃⁻은 대체적으로 토양 성분들과의 상관성이 크고, 상대적으로 해양 성분과 인위적 오염 성분들과의 상관성은 상대적으로 낮은 경향을 나타내었다. 다음으로 Cl⁻

Table 5. Correlation (r) between the aerosol constituents.

	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
NH ₄ ⁺	1	0.168	0.760	0.188	0.304	0.870	0.360	0.109
Na ⁺	0.168	1	0.325	0.449	0.640	0.328	0.487	0.612
K ⁺	0.760	0.325	1	0.523	0.458	0.857	0.524	0.224
nss-Ca ²⁺	0.188	0.449	0.523	1	0.487	0.490	0.652	0.366
Mg ²⁺	0.304	0.640	0.458	0.487	1	0.475	0.595	0.616
nss-SO ₄ ²⁻	0.870	0.328	0.857	0.490	0.475	1	0.450	0.169
NO ₃ ⁻	0.360	0.487	0.524	0.652	0.595	0.450	1	0.547
Cl ⁻	0.109	0.612	0.224	0.366	0.616	0.169	0.547	1

성분은 Na⁺, Mg²⁺와의 상관계수가 각각 0.611, 0.616으로 대체적으로 해염 성분들간에 상관성이 크게 나타났으나, 저고도 지역에 비해서는 상대적으로 낮은 수치를 보이고 있다. 이는 제주지역의 대기는 해양의 영향을 가장 많이 받고 있지만 고도가 높은 1100 m 고지대에서 시료를 채취했기 때문에 상대적으로 해양 영향이 적게 나타난 것으로 추정된다.

3.5 해염 및 토양 입자의 영향

오염지역 대기 분진의 경우 크게 해염, 비산화, 점토 등이 주성분이고 이외에 토양입자가 상당량 포함되는 것으로 알려져 있다. 반면 청정지역 에어로졸의 경우 다른 성분들에 비해 상대적으로 토양입자의 비율이 높게 나타난다. 제주지역 에어로졸의 경우 일반적으로 토양 및 해염 성분이 상당량 함유되어 있으며, 특히 해양 영향이 아주 큰 것으로 조사되고 있다. 그러나 본 연구의 경우 1100 m 고지대에서 에어로졸 시료를 채취하였기 때문에 저지대보다는 상대적으로 해양 영향보다는 오히려 토양 영향을 크게 받을 것으로 보인다. 일반적으로 해염의 영향은 Na⁺을 기준으로 또 토양의 영향은 Ca²⁺, Al, Fe을 기준으로 에어로졸에 유입된 타 성분들의 비율을 조사하여 농축계수(enrichment factor, EF)를 구함으로써 그 기원을 추정할 수 있다. 본 연구에서도 이러한 해염 영향과 토양 영향을 확인하기 위하여 Na⁺과 Ca²⁺을 지표 성분으로 다음의 식에 의해 농축계수를 구하였다(Carmichael *et al.*, 1997; 이호근 등, 1995; Davis, 1972).

$$EF = (C_x/C_{Na^+})_{Aerosol} / (C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$$

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

식에서 (C_x/C_{Na⁺})와 (C_x/C_{Ca²⁺})는 각각 해염과 토양의 성분비이고, C_x에서 X는 SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Na⁺, Mg²⁺, K⁺의 평균농도이다. 이렇게 구한 해염과 토양의 농축계수를 계절별로 비교하여 표 6에 수록하였다. 먼저 SO₄²⁻의 경우 해염과 토양의 EF 값이 각각 99.0~118.7과 5884.2~18,426.7로 비교적 큰 값을 보였으며, SO₄²⁻ 성분은 해염과 토양의 영향보다는 다른 요인에 의해 대기 중으로 유입되고 있음을 알 수 있다. 이 중 여름철에 SO₄²⁻/Na⁺의 EF 값이 큰 이유는 높은 기온과 상관성이 있을 것으로 보인다. 대기 중에 존재하는 전체 황화합물 중 자연적인 발생원에 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 DMS(dimethylsulfide)이며 대부분 해수면에서 발생된다. DMS는 광화학반응에 의한 산화로 SO₄²⁻를 생성하며 특히 자외선 양이 많은 여름철에 농도가 크게 증가한다(김기현 등, 1997; Leck and Persson, 1996). 또 NO₃⁻와 NH₄⁺의 경우를 보면 토양의 EF 값이 각각 669.7~1029.5, 2125.3~5399.9로 이들 두 성분 역시 토양의 영향에 의한 원인보다는 주로 다른 요인으로 대기 중으로 유입되고 있음을 알 수 있다. 특히 봄철의 에어로졸 시료에서 Ca²⁺의 EF 값이 62.1로 4계절 중 가장 큰 값을 보이고 있는데 이는 황사현상에 의해 토양입자가 제주지역 대기 에어로졸에 다량으로 유입되고 있음을 잘 반증해 주는 결과이다. 반면에 해염의 농축계수를 보면 Mg²⁺와 Cl⁻ 성분이 비교적 1에 가까운 값을 보이고 있고, 또 토양 농축계수를 보면 K⁺, Mg²⁺가 비교적 1에 가까운 값을 나타내고 있어 이들 성분들은 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺와는 달

Table 6. Seawater and soil enrichment factors calculated from the analytical data.

Season	Seawater enrichment factors						
	SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	Cl ⁻ /Na ⁺	Mg ²⁺ /Na ⁺	Ca ²⁺ /Na ⁺	K ⁺ /Na ⁺	-	-
Spring	118.7	0.5	3.9	62.1	47.3	-	-
Summer	116.8	0.3	2.3	17.9	29.9	-	-
Fall	122.3	0.3	3.1	19.2	41.0	-	-
Winter	99.0	0.3	2.9	24.3	22.4	-	-

Season	Soil enrichment factors						
	SO ₄ ²⁻ /Ca ²⁺	Cl ⁻ /Ca ²⁺	NO ₃ ⁻ /Ca ²⁺	NH ₄ ⁺ /Ca ²⁺	Na ⁺ /Ca ²⁺	Mg ²⁺ /Ca ²⁺	K ⁺ /Ca ²⁺
Spring	5884.2	397.3	1029.5	2125.3	1.7	1.0	1.7
Summer	18426.7	596.4	669.7	5399.9	5.9	2.9	3.8
Fall	12897.5	449.1	970.2	3404.8	4.2	3.3	3.7
Winter	9248.4	316.4	1018.4	2221.5	3.5	2.4	1.9

리 부분적으로 해양과 토양의 영향에 의해 유입되고 있는 것으로 추정된다.

3. 6 요인분석

한라산 1100 고지 대기 에어로졸 성분의 발생기원을 확인하고, 에어로졸의 특성을 조사하기 위하여 통계 프로그램 (SPSS)을 이용하여 요인분석 (factor analysis)을 실시하였다 (Lee *et al.*, 2000; Seto *et al.*, 2000; Olsen *et al.*, 1990; Crawley and Sieveering, 1986). 요인분석은 변수들간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대개 여러 변수들간의 상관 matrix에서 인자 적재치가 클수록 변수들간의 발생원이 유사하다고 추정할 수 있다. 요인분석에서는 최적인자의 수는 주로 최소고유값을 기준으로 고유값 1 이상으로 결정하는 것이 일반적이다. 그러나 스크리 검정이나 선행이론법에 의한 경우 고유값이 1이하일지라도 유의성을 나타낸다 (원태현과 정성원, 1999). 본 연구에서는 선행이론법을 기준으로 고유값 0.71 이상을 최적인자수로 정하여 3개의 인자를 추출하였고, 이 경우 전체 인자 중 83.8%의 설명력을 보였다. 최적인자의 수를 결정하고 varimax 회전법을 이용하여 산출한 요인분석 결과를 표 7에 수록하였다 (황인조와 김동술, 1998). 표의 결과와 같이 첫 번째 인자는 53.7%의 설명력을 보였고, NH₄⁺, K⁺, nss-SO₄²⁻ 성분이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 대부분 인위적 오염원에 의해 발생하는 성분들로 한라산 1100 고지 대기 에어로졸이 인위적 오염원 영향을 크게 받고 있음을 의미한다. 두 번째 인자는 21.1%의 설명

Table 7. Results of varimax factor matrix for the aerosol components.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH ₄ ⁺	0.961	0.088	-0.013
Na ⁺	0.127	0.823	0.203
K ⁺	0.840	0.165	0.374
nss-Ca ²⁺	0.189	0.243	0.910
Mg ²⁺	0.296	0.773	0.268
nss-SO ₄ ²⁻	0.917	0.159	0.268
NO ₃ ⁻	0.275	0.483	0.665
Cl ⁻	-0.002	0.876	0.159
Eigenvalue	4.30	1.69	0.71
Variance %	53.7	21.1	8.9
Cumulative %	53.7	74.8	83.8

력을 보였고, Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻만이 큰 적재값을 보였으며, 이들 성분들은 전형적인 해양의 지표 성분들이다. 이는 대기 에어로졸에 해양의 영향이 적지 않게 작용하고 있음을 의미한다. 세 번째 인자에는 nss-Ca²⁺과 NO₃⁻ 성분이 동시에 높은 적재값을 나타내었고, 8.9%의 설명력을 보였다. 그러나 nss-Ca²⁺의 대표적인 토양 기원의 성분인 반면 NO₃⁻은 인위적 기원의 성분으로 두 성분은 전혀 다른 발생기원을 갖고 있다. 이처럼 서로 다른 발생기원의 두 성분이 동일한 인자로 나타나는 것은 앞의 성분들간의 상관관계수 (3.4절)에서도 언급한 바와 같이 이들이 동일한 유입 경로에 의해 한라산 1100 고지 대기로 유입되고 있음을 의미한다. 즉, 한라산 1100 고지가 청정지역임을 감안하면 이들 성분들은 측정소 주변에서 국지적으로 발생되기보다는 타 지역에서 발생하여 NO₃⁻ 성분과 토양입자가 흡착 또는

Ca(NO₃)₂ 형태로 동시에 제주지역 대기 에어로졸에 유입되었을 가능성이 큰 것으로 추정된다(Zhang *et al.*, 2000).

4. 결 론

한라산 1100 고지에 high volume tape sampler와 cascade impactor를 설치하여 1996년 8월부터 1999년 12월까지 에어로졸 시료를 채취하고, 수용성 성분들을 분석한 결과로부터 에어로졸의 조성 및 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 에어로졸 시료의 분석 결과로부터 양이온 당량농도합과 음이온 당량농도합간의 상관계수를 구해 본 결과 양호한 상관성을 보였고, 두 양간의 불균형도는 96.4%가 50%-imbalance 이하의 값을 보였다.

2) 수용성 양이온의 계절별 평균농도는 봄철에 NH₄⁺ > Ca²⁺ > Na⁺ > K⁺ > Mg²⁺의 순으로 nss-Ca²⁺이 타 계절에 비해 대략 2.1~7.5배 더 큰 농도를 나타내었다. 또 음이온은 nss-SO₄²⁻의 농도가 봄에 4.84 μg/m³로 겨울보다도 더 높게 나타났고, NO₃⁻의 농도 역시 봄에 1.08 μg/m³로 타 계절에 비해 1.2~12.0배 더 높은 값을 보였다. 반면에 Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻은 비교적 낮은 농도를 보였다.

3) 에어로졸의 성분의 입경별 분포를 조사한 결과 질량농도는 12.2~45.7 μg/m³의 범위를 나타냈으며, 봄철에 가장 높은 농도를 보였다. 또 NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, K⁺ 등은 2.1 μm 이하의 미세입자에 주로 분포되나 Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻은 조대입자에 더 많이 분포되는 경향을 보였다.

4) 각 성분들간의 상관성을 조사한 결과 nss-SO₄²⁻와 NH₄⁺, K⁺와의 상관계수가 각각 0.871, 0.857로 가장 컸고, NO₃⁻은 발생기원이 전혀 다른 nss-Ca²⁺와의 상관성이 0.654로 비교적 큰 값을 보였다.

5) 해염과 토양의 영향을 농축계수를 구해 본 결과 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 성분은 해염과 토양보다는 다른 요인에 의해 대기 중으로 유입되고 있고, 반면에 Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻, Ca²⁺의 경우 대부분 해양이나 토양의 영향에 의해 유입되고 있는 것으로 추정된다.

6) 각 에어로졸 성분의 발생 기원을 요인분석법

으로 조사한 결과 한라산 1100 고지 대기 에어로졸은 인위적 오염원의 영향을 가장 크게 받고 있고, 다음으로는 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 조사되었다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2001-000-00247-0)지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 강창희, 김원형, 홍상범, 이기호, 홍민선, 심상규(1999) 청정 지역 강우의 분석: 1997~1998년 한라산 1100 고지와 제주시 강우의 특성, 한국대기환경학회지, 15(5), 555-566.
- 김기현, 이강웅, 허철구, 강창희(1997) 제주도 연안해역을 중심으로 한 DMS 농도의 관측, 한국대기보전학회지, 13(2), 161-170.
- 김용표, 김성주, 진현철, 백남준, 이종훈, 김진영, 심상규, 강창희, 허철구(1996) 제주도 고산에서의 1994년 여름 측정: (I) 입자 이온 조성, 한국대기보전학회지, 12(3), 297-306.
- 문길주 등(1999) 동북아 대기오염 장거리이동과 환경보전 협력방안에 관한 조사(IV), 국립환경연구원보고서.
- 이호근, 박경운, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구(1995) 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245-252.
- 원태연, 정성원(1999) 통계조사분석, SPSS 아카데미, 373pp.
- 천만영, 김희강(1995) 생성메카니즘에 따른 부유분진중 입자상 nitrate 농도, 한국대기보전학회지, 11(1), 37-44.
- 최금찬, 박정호, 임경택(1994) 대기 에어로졸 중 음이온성분에 대한 입경분포의 변화특성, 한국대기보전학회지, 10(2), 124-129.
- 황인조, 김동술(1998) Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1), 11-23.
- 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, Atmospheric Environment, 28, 213-225.

- Arndt, R.L., G.R. Carmichael, and J.M. Roorda (1998) Seasonal source-receptor relationships in Asia, *Atmospheric Environment*, 32(8), 1397-1406.
- Ayers, G.P. and M.J. Manton (1991) Rainwater composition at two BAPMoN regional stations in SE Australia, *Tellus*, 43, 379-389.
- 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.
- Chen, Li-Ling., Gregory R. Carmichael, Min-Sun Hong, Hiromasa Ueda, Sang Shim, Chul H. Song, Y.P. Kim, Richard Arimoto, Joseph Prospero, Dennis Savoie, Kentaro Murano, John K. Park, Ho-Geun 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.
- Chun Youngsin, Kyung-On Boo, Jiyoung Kim, Soon-Ung Park, and Meehye Lee (2001) Synopsis, transport, and physical characteristics of Asian dust in Korea, *J. Geophys. Res.*, 106(D16), 18,461-18,469.
- Crawley, J. and H. Sieveering (1986) Factor analysis of the MAP3S/RAINE precipitation chemistry network: 1976-1980, *Atmospheric Environment*, 20, 1001-1013.
- Davis, R.A. (1972) Principles of oceanography; Part III, Chemical oceanography, Addison - Wesley, p134-145.
- Howells, G. (1995) Acid rain and acid waters (2nd Ed.), Ellis Horwood, p110.
- Huebert, B. and T. Bates (1998) ACE-Asia (Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experimental): project prospectus, The 2nd ACE-Asia planning meeting, November 10-13, Cheju.
- Husar, R.B. *et al.* (2001) Asian dust event of April 1998, *J. Geophys. Res.*, 106(D16), 18,317-18,330.
- Iwasaka, Y., M. Yamato, R. Imasu, and A. Ono (1988) Transport of Asian dust (KOSA) particles; importance of weak KOSA events on the geochemical cycle of soil particles, *Tellus*, 40B, 494-503.
- Kotamarthi, V.R. and Gregory R. Carmichael (1993) A modeling study of the long-range transport of Kosa using particle trajectory methods, *Tellus, Ser. B*, 45B, 426-441.
- Leck Caroline and Cecilia 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.
- Murayama, T. *et al.* (2001) Ground-based network observation of Asian dust events of April 1998 in east Asia, *J. Geophys. Res.*, 106(D6), 18345-18359.
- 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.
- Okada Kikuo, Hiroshi Naruse, Toyoaki 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.
- Olsen, A.R., E.C. Voldner, D.S. Bigelow, W.H. Chan, T.L. Clark, M.A. Lusic, P.K. Misra, and R.J. Vet (1990) Unified wet deposition data summaries for North America: data summary procedures and results for 1980-1986, *Atmospheric Environment*, 24A, 661-672.
- 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.
- Querol, X., A. Alastuey, J.A. Puigercus, E. 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, *Atmospheric Environment*, 32(4), 719-731.
- Ro, C.U., K.Y. Oh, H. Kim, Y.P. Kim, C.B. Lee, K.H. Kim, C.H. Kang, J. Osan, J.D. Hoog, A. Worobiec, and R.V. Grieken (2001) Single-Particle Analysis of Aerosols at Cheju Island, Korea, Using Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis: A Direct Proof of Nitrate Formation from Sea Salts, *Environmental Science and Technology*, 35(22), 4487-4494.
- Seinfeld, J.H. (1986) Atmospheric chemistry and physics of air pollution, John Wiley & Sons, New York, U.S.A., p. 23-26.
- Seto, S., M. Oohara, and Y. Ikeda (2000) Analysis of precipi-

- precipitation chemistry at a rural site in Hiroshima Prefecture, Japan, *Atmospheric Environment*, 34, 621-628.
- Sirois, A. and W. Fricke (1992) Regionally representative daily air concentration of acid-related substances in Canada, *Atmospheric Environment*, 26A(4), 593-607.
- Sutton, M.A., D.S. Lee, G.J. Dollard, and D. Fowler (1998), Introduction atmospheric ammonia: emission, deposition and environmental impacts, *Atmospheric Environment*, 32(3), 269-271.
- U.S. EPA, National Air Quality and Emissions Trends Report (1996), EPA-454/R-97-013, OAQPS, Research Triangle Park, NC 27711.
- Zhuang, L. and B.J. Huebert (1996) Lagrangian analysis of the total ammonia budget during Atlantic Strato-cumulus Transition Experiment/Marine Aerosol and Gas Exchange, *J. Geophys. Res.*, 101(D2), 4341-4350.
- Zhang, D. and Y. Iwasaka (1999) Nitrate and sulfate in individual Asian dust-storm particles in Beijing, China in spring of 1995 and 1996, *Atmospheric Environment*, 33, 3213-3223.
- Zhang, D., G.Y. Shi, Y. Iwasaka, and M. Hu (2000) Mixture of sulfate and nitrate in coastal atmospheric aerosols: individual particles studies in Qingdao (36° 04'N, 120° 21'E), China, *Atmospheric Environment*, 34, 2669-2679.