

碩士學位論文

제주도 고산지역 TSP 에어로졸의
황산 및 질산 농도 장기변화 연구



濟州大學校 教育大學院

化學教育專攻

姜 和 叔

2008年 8月

제주도 고산지역 TSP 에어로졸의 황산 및 질산 농도 장기변화 연구

指導教授 姜 昌 禧

姜 和 叔

이 論文을 教育學 碩士學位 論文으로 提出함

2008年 8月

姜和叔의 教育學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ 印

委 員 _____ 印

委 員 _____ 印

濟州大學校 教育大學院

2008年 8月

Long-term Variation of Sulfate and Nitrate
Concentrations of TSP aerosols in Gosan
area, Jeju Island

Hwa-Suk Kang

(Supervised by professor Chang-Hee Kang)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for
the degree of Master of Education

2008. 8

This thesis has been examined and approved.

MAJOR IN EDUCATION OF CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL OF EDUCATION
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

국문초록

제주도 고산 지역에서 1997년부터 2006년까지 총 1,077개의 TSP 에어로졸 시료를 채취하여 수용성 성분을 분석하고, 황산과 질산 성분의 장기적 변동 및 오염 특성을 조사하였다. 연구기간의 수용성 성분 농도는 $nss-SO_4^{2-} > Na^+ > NO_3^- > Cl^- > NH_4^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+}$ 순으로, $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도가 가장 높았다. 그리고 연구기간 10년간의 장기 변화를 조사해 본 결과, $nss-SO_4^{2-}$ 에 비해 NO_3^- 의 농도가 더 완만한 증가 추세를 나타내었고, 최근에 중국의 에너지 사용 패턴이 변하고 있음을 알 수 있었다. 계절별로는 $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도가 봄에 높고 가을에 낮았으며, NO_3^- 은 봄에 가장 높고 여름에 낮은 농도를 나타내었다. 또 $nss-Ca^{2+}$ 은 봄철의 농도가 여름철에 비해서 6.1배 정도 더 높아 황사의 영향이 크게 나타났다. 월별로는 $nss-SO_4^{2-}$ 농도는 6월에 가장 높고, NO_3^- 은 3월에 가장 높은 농도를 나타내었다. 황사와 비황사 비교 결과, 황사 시에 대부분 성분들의 농도가 증가하였고, $nss-Ca^{2+}$ 은 6.9배, NO_3^- 은 2.4배, $nss-SO_4^{2-}$ 은 1.3배 더 높은 농도를 나타내었다. 또한 역궤적 분석에 의해 에어로졸 성분들의 유입 경로를 추적해 본 결과, 인위적 기원의 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ 과 토양기원의 $nss-Ca^{2+}$ 농도는 공기 덩어리(air parcel)가 아시아 대륙으로부터 고산 지역으로 이동할 때 훨씬 더 높은 농도를 나타낸 반면, 북태평양으로부터 고산 지역으로 이동할 때는 상대적으로 낮은 농도를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

목 차

국문초록	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
I. 서 론	1
II. 연구 방법	4
1. 측정소 설비 및 측정기기	4
1) 측정소 설비	4
2) 측정기기	4
2. 대기 에어로졸 시료의 채취 및 분석	5
1) 대기 에어로졸 시료 채취	5
2) 수용성 성분 분석	6
III. 결과 및 고찰	7
1. TSP 에어로졸의 조성	7
2. 에어로졸 성분의 연도별 농도 비교	12
3. 에어로졸 성분의 계절별 농도 비교	18
4. 에어로졸 성분의 월별 농도 비교	23
5. 에어로졸 성분의 황사 및 비황사 비교	29
6. 에어로졸 성분의 상관성	34
7. 해염의 영향	37
8. 역궤적 분석에 의한 대기 이동경로 조사	39
IV. 결 론	43
V. 참 고 문 헌	45
ABSTRACT	51

List of Tables

Table 1. Method detection limit and RSD for IC analysis. (n=5)	6
Table 2. Mean concentrations of the water-soluble components of TSP aerosols for 10 years between 1997 and 2006.	9
Table 3. Concentrations of water-soluble components in TSP aerosols during the year of 1997 and 2006.	14
Table 4. Seasonal concentrations of water-soluble components in TSP aerosols.	20
Table 5. Monthly concentrations of water-soluble components in TSP aerosols during the of 1997 and 2006.	26
Table 6. Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of the water-soluble aerosol components in Asian Dust (AD) and Non-Asian Dust (NAD) storm days during the year of 1997 and 2006.	32
Table 7 . Annual and seasonal comparison of seawater enrichment factors.	38

List of Figures

Figure 1. Daily variations of nss-SO_4^{2-} and NH_4^+ concentrations between March 1997 and December 2006.	10
Figure 2. Daily variations of NO_3^- and nss-Ca^{2+} concentrations between March 1997 and December 2006.	10
Figure 3. Comparison of the mean concentrations of water-soluble components in TSP aerosols.	11
Figure 4. Constitutive ratio (%) of anthropogenic, marine and soilborne components in TSP aerosols.	11
Figure 5. Yearly comparison of the total concentrations of water-soluble components between 1997 and 2006.	15
Figure 6. Yearly comparison of the mean concentrations of water-soluble components between 1997 and 2006.	15
Figure 7. Long-term variations of nss-SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ concentrations between 1997 and 2006.	16
Figure 8. Long-term variation of $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ ratios between 1997 and 2006.	17
Figure 9. Yearly comparison of the compositions of anthropogenic and soilborne components in TSP aerosols.	17
Figure 10. Seasonal comparison of the mean concentration of water-soluble components in TSP aerosols.	21
Figure 11. Seasonal comparison of the compositions of anthropogenic and soilborne components in TSP aerosols.	21
Figure 12. Seasonal variations of nss-SO_4^{2-} and NH_4^+ concentrations.	22

Figure 13. Seasonal variations of NO_3^- and nss-Ca^{2+} concentrations.	22
Figure 14. Monthly variations of nss-SO_4^{2-} and NH_4^+ concentrations between 1997 and 2006.	27
Figure 15. Monthly variations of NO_3^- and nss-Ca^{2+} concentrations between 1997 and 2006.	27
Figure 16. Monthly variations of major water-soluble components in TSP aerosols.	28
Figure 17. Monthly variation of $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ ratio.	28
Figure 18. Comparison of the concentrations of water-soluble components between Asian Dust and Non-Asian Dust storm days	32
Figure 19. Constitutive ratio of anthropogenic, marine and soilborne components in TSP aerosols during Asian Dust storm periods.	33
Figure 20. Constitutive ratio of anthropogenic, marine and soilborne components in TSP aerosols during Non-Asian Dust storm periods	33
Figure 21. Cross correlations between nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and nss-Ca^{2+} components.	36
Figure 22. 5-Day back trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of sulfate concentrations.	41
Figure 23. 5-Day back trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of nitrate concentrations.	41
Figure 24. 5-Day back trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of ammonium concentrations.	42
Figure 25. 5-Day back trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of calcium concentrations.	42

I. 서론

동아시아 지역은 급속한 산업화와 경제 성장으로 각종 대기오염물질들을 배출하고 있다. 아시아 지역의 SO₂ 총 배출량은 1990년에 33.7 Tg으로 미국과 캐나다(24 Tg)보다는 높고, 유럽(37 Tg)보다는 낮은 것으로 나타나고 있다. 특히 이 중 중국이 총 22.2 Tg을 배출하여 아시아 전체 배출의 66%를, 다음으로 인도가 4.4 Tg으로 13%를 차지하는 것으로 나타나고 있다(Arndt *et al.*, 1998; Foell *et al.*, 1995). 또 아시아지역의 SO₂ 배출량은 연평균 4.7%로 증가하여 1997년에 46.4 Tg, 2020년에는 최대 80 ~ 110 Tg까지 증가할 수도 있을 것으로 예측되고 있다(Foell *et al.*, 1995). 이러한 발생량을 2010년을 기준으로 비교하면 연간 75 Tg 정도가 되어 유럽(39 Tg)과 미국(16 Tg) 전역의 배출량을 합한 것보다 더 많을 것으로 추측된다(강창희 등, 2006; Arndt *et al.*, 1998; Carmichael *et al.*, 1997). 특히 동아시아 국가들 중에서도 중국은 아직도 에너지의 대부분을 석탄에 의존하고 있어서 다량의 SO₂를 배출하고 있다. Akimoto 등(1994)의 연구에 의하면 중국은 매년 10 Tg의 황을 SO₂의 형태로 배출하여 동아시아 지역 SO₂ 배출량의 86%를 차지하는 것으로 보고되고 있다. 또한 연간 2.24 Tg의 질소를 NO_x의 형태로 배출하여 동아시아 지역 NO_x 배출량의 69%를 차지하는 것으로 추산된 바 있다(김나경, 2004).

그러나 최근 들어 SO₂ 배출량은 1990년대 초반에 예측했던 결과와는 다소 다른 경향을 보이고 있다. 아시아 지역의 이산화황 배출은 1990년 34 Tg에서 1997년에 46.4 Tg 정도로 증가할 것으로 예상하였다(Foell *et al.*, 1995). 그러나 Streets 등의 모델링 연구에서는 1990년과 1997년 SO₂ 총배출량이 각각 33.7 Tg과 39.2 Tg으로 연평균 약 2.2% 정도가 증가하여 예상보다 16% 정도 낮은 상승률을 보이고 있다. 이 경우, 아시아 지역의 SO₂ 배출량이 80~110 Tg으로 크게 증가할 것이라는 1990년대 초반의 예측 결과와는 달리, 2020년까지 40~45 Tg 정도의 증가에 그칠 수도 있다(Street *et al.*, 2000). 하지만 산업체, 자동차 등의 증가에 따른 에너지 수요 확대에 중국의 NO_x 배출량은 계속해서 급속히

증가할 것으로 추정된다(박민하 등, 2002). SO₂의 배출량은 1995년 이후 2020년 까지 약 22~40% 정도 증가에 그치지만, NO_x 배출량은 약 122% 정도까지 증가할 수 있을 것이라는 예측이 나오고 있다(Streets and waldhoff, 2000).

아시아 대륙의 동쪽 끝 지점에 위치한 우리나라는 편서풍에 의한 대기오염물질의 영향을 많이 받고 있다. 아시아 대륙에서 발생한 각종 대기오염물질은 편서풍을 타고 이동하여 한반도 대기질에 많은 영향을 미치는 것으로 나타나고 있다. 최근 들어 이처럼 장거리 이동하는 대기오염물질의 영향을 조사하기 위한 연구가 인접 국가들 간의 월경성(trans-boundary) 대기오염물질 영향 평가 및 관리를 위해 수행되고 있다.

우리나라에서도 이러한 월경성 대기오염물질의 관측 및 평가를 위해, 중국, 일본과 함께 1997년부터 동북아시아 지역에서의 장거리 이동오염물질에 대한 연구를 활발히 진행하고 있다(Hatakeyama *et al.*, 2001, 1997). 한·중·일 장거리 이동 대기오염물질 공동연구사업(LTP, Long-range Trans-boundary Air Pollutants in Northeast Asia)은 동북아시아에서 대기오염물질 장거리 이동현상을 규명하고, 이를 공동으로 관리하기 위한 목적으로 수행되고 있다. 2004년 10월에 중국 샤먼에서 개최한 제7차 한·중·일 LTP 공동연구사업 회의에서는 중국의 대련, 일본의 오키, 한국의 제주도 고산 등 3국이 합의한 8개 지점에서 지표 및 상층 대기오염물질(SO₂, NO₂, O₃, PM₁₀, PM_{2.5}) 측정 결과를 발표하였다. 이에 따르면 1998년 한 해 동안 우리나라에 침적되는 전체 황산화물 465,000톤 중 약 20%에 해당하는 93,500톤 정도가 중국으로부터 이동한 것으로 추정하고 있다(국립환경연구원, 2004).

동아시아 지역에서 대기오염물질의 장거리 이동현상을 규명하기 위한 지상관측소로는 대만의 Kenting, 홍콩의 Kato-Crooked Island, 중국의 Waliguang Mountain, 일본의 Okinawa 등과 함께 우리나라에서는 제주도가 적합한 곳으로 꼽히고 있다. 제주도는 한반도와 100 km 이상, 중국과는 500 km 이상, 일본과는 250 km 이상 떨어져 있고 자체적인 오염원이 거의 없는 청정지역이다. 특히 중국과 일본의 중앙에 위치하고 있어서 동북아시아에서 장거리 이동되는 대기오염물질의 영향을 평가하는데 아주 유리한 조건을 갖추고 있다(Zhang *et al.*, 2004; Carmichael *et al.*, 1997; Akimoto and Natria, 1994).

최근에 대기오염물질의 장거리 이동과 관련해서 제주도에서 수행된 국제공동 연구로는 1991년 9월의 PEM-West A, 1994년 2월의 PEM-West B, 2001년에 수행된 ACE-Asia 등이 있다(ACE-Asia Project Prospectus, 2001). 또 2005년 3월부터는 남아시아 지역에서 발생하는 대기오염물질의 장거리 이동을 연구하기 위한 ABC 프로젝트가 UNEP의 주관 하에 진행 중에 있다(Atmospheric Brown Clouds Gosan Campaign, 2007; 강창희 등, 2007; 송미정 등, 2006; 문광주 등, 2006; Kim *et al.*, 2005; Huebert *et al.*, 2003; Tu *et al.*, 2003; Bates *et al.*, 2002).

본 연구를 수행한 제주도 '고산 측정소'는 우리나라의 대표적인 배경농도 지역에 위치하고 있고, 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 조사하기 위해서 아주 적합한 조건을 갖추고 있다. 본 연구에서는 이러한 제주도 '고산 측정소'에서 10년간 TSP 대기 에어로졸을 채취하여 각종 성분들을 분석하였다. 그리고 분석 결과로부터 대기 에어로졸에서 SO_4^{2-} 과 NO_3^- 농도의 장기 변화, 오염 특성, 오염물질의 유입 경로 등을 다각적으로 검토하였다.

II. 연구 방법

1. 측정소 설비 및 측정 기기

1) 측정소 설비

본 연구를 위한 ‘고산측정소’는 제주특별자치도 제주시 한경면 고산리 소재 수월봉(33°28' N, 127°17' E)에 위치하고 있다. 그리고 제주 고층레이다 기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어진 해발 72 m 해안가 언덕에 자리하고 있다. 측정소 현장에는 5평 크기의 컨테이너 설비를 갖추었고, 컨테이너 내부에는 측정 장비를 탑재하고 작동이 가능하도록 에어컨, 제습기, AVR 전원공급 장치 등이 설치되어 있다.

2) 측정기기

(1) High Volume Tape Sampler

TSP(total suspended particulate) 에어로졸 시료는 일본 KIMOTO Electric사에서 제작한 high volume tape sampler (model 195A)를 사용하여 채취하였다. 이 sampler는 roll type의 polytetrafluoroethylene (PTFE) 필터 (polytetrafluoroethylene, 100 mm × 10 m)를 사용하여 연속적으로 시료를 채취할 수 있는 자동 시스템이며, 시료의 채취시간을 임의로 조절할 수 있는 timer가 부착되어 있다. Sampler는 측정소의 컨테이너 내부에 탑재하였고, 흡입관(길이 7 m, 내경 38 mm인 flexible hose)은 컨테이너의 측면을 관통시켜 지상 6 m 높이의 에어로졸을 채취할 수 있도록 설치하였다. 이 때 흡입 공기의 유속은 초기속도가 대략 170 L/min이 되도록 조절하였다.

(2) Ion Chromatograph

에어로졸의 주요 양이온 및 음이온 성분들은 DIONEX사의 model DX-500 ion chromatograph와 Metrohm사의 Modula Ion Chromatograph를 사용하여 분

석하였다. 이 때 분리용 컬럼은 음이온 분석에 Ionpac AG4A-SC 및 Metrohm Metrosep A-SUPP-4 분리관을 양이온 분석에는 Metrohm Metrosep Cation 1-2-6 분리관을 사용하였고, 검출기는 conductivity detector를 사용하였다.

(3) UV-Visible Spectrophotometer

수용성 양이온 성분 중 NH_4^+ 은 indophenol법과 ion chromatography법을 병행하여 분석하였고, indophenol법을 위해 스위스 KONTRON사의 model UVIKON 860 UV-Visible spectrophotometer를 사용하였다.

2. 대기 에어로졸 시료의 채취 및 분석

1) TSP 에어로졸 시료 채취

에어로졸 시료는 high volume tape sampler와 PTFE (polytetrafluoroethylene) 필터를 사용하여 1997년 3월부터 2006년 12월까지 24시간 단위로 총 1,288개를 채취하였다. 그리고 이들 중 강수량이 3 mm 이상인 날짜를 제외한 1,077개의 시료를 이용하였다. 시료 채취용 필터는 테프론 재질의 롤테이프형(100 mm×10 m)으로 한 개의 롤 테이프가 완전히 감길 때마다 sampler로부터 필터를 분리하여 그 중 받은 수용성 성분을, 나머지 받은 금속 및 황 성분을 분석하는데 사용하였다. 또한 시료 채취시 공기의 유속은 대략 170 L/min이 되도록 조절하였으며, 총 공기의 유량은 기록계의 기록지에 표시된 유속 및 시간을 대조하여 계산하였다.

2) 수용성 성분 분석

(1) 시료의 전처리

수용성 성분 분석용 시료는 TSP 에어로졸은 에탄올 0.2 mL로 침적시킨 후 초순수 50 mL를 가하여 초음파 세척기에서 30분간 수용성 성분을 용출하였다. 그리고 재차 진탕기(shaker)에서 1시간 동안 진탕하여 수용성 성분들을 완전히 용출하였다. 이 때 용기는 125 mL 용량의 HDPE병 (Nalgene)을 사용하였다. 용출액은 0.45 μm 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 13 mm)로 불용성 입자를

거른 후 여액을 양이온 및 음이온 분석용 시료로 이용하였다.

(2) 수용성 성분 분석

에어로졸의 수용성 성분은 초순수를 사용하여 용출시켰다. 시료가 채취된 필터에 초순수 50 mL를 가하고, 초음파세척기에서 30분간, 다시 vortex mixer에서 약 1시간 진탕하여 수용성 성분을 용출시킨 후 용액을 0.45 µm membrane filter로 여과하여 이온성분 분석용 시료로 이용하였다. 2001년 이전까지는 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 양이온은 원자흡수분광도법(GBC, model Avanta-P)으로, NH_4^+ 는 indophenol법으로 분석하였다. 또 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 음이온은 ion chromatography법(Dionex, model DX-500)으로 분석하였고, 분석조건은 IonPac AG4A-SC / IonPac AS4A-SC column, 1.0 mL/min flow rate, 50 µL injection volume, 2.4 mM Na_2CO_3 / 2.25 mM NaHCO_3 eluent이다. 그러나 2001년 이후부터는 모든 양이온과 음이온을 ion chromatography법(Metrohm, model Modula IC)으로 동시에 분석하였다. 이 IC는 2개의 Metrohm Modula IC와 autosampler를 동시에 연결시킨 시스템으로 시료를 1회 주입하여 양이온과 음이온을 동시에 분석할 수 있도록 구성되어 있다. NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 양이온은 Metrohm Modula IC (907 IC pump, 732 IC detector)를 사용하여 Metrohm Metrosep Cation 1-2-6 column, 1.0 mL/min flow rate, 20 µL injection volume, 4.0 mM tartaric acid / 1.0 mM pyridine-2,6-dicarboxylic acid eluent의 조건으로 분석하였다. 또 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 음이온은 Metrohm Modula IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-4 column, 1.0 mL/min flow rate, 100 µL injection volume, 1.8 mM NaHCO_3 / 1.7 mM Na_2CO_3 eluent, 0.1% H_2SO_4 suppressor solution의 조건으로 분석하였다. 이 때 이온성분 분석을 위한 IC의 검출한계와 상대표준편차(RSD)는 Table 1과 같다.

Table 1. Method detection limit and RSD for IC analysis. (n=5)

Species	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
MDL(µg/L)	2.4	1.8	7.8	4.8	8.8	9.6	10.5	4.8
RSD (%)	4.3	1.6	5.4	0.9	1.4	4.9	1.6	3.8

III. 결과 및 고찰

1. TSP 에어로졸의 조성

에어로졸 입자는 입경에 따라 다르지만 약 50% 정도가 수용성 성분으로 구성되어 있다. 주로 양이온은 암모니아, 알칼리금속, 알칼리토금속 등이 주성분이고, 음이온은 황산, 질산, 할로젠 이온 등이다. 이중 수용성 무기이온인 SO_4^{2-} 과 NO_3^- 은 대기 중으로 방출된 SO_2 와 NO_x 기체의 균일상 (gas particle) 또는 불균일상 (gas or aqueous) 산화에 의해 생성된다. 이렇게 생성된 황산염과 질산염은 대체적으로 H_2SO_4 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, HNO_3 , HNO_2 등과 같은 2차 오염물질로 이루어져 있다. 그리고 강우 시 물에 용해되어 여러 화학반응을 거쳐 산성비를 유발하고, 구름의 생성과 성장 과정에서 응결핵의 역할을 한다(이호근 등, 1995).

본 연구에서는 제주도 고산지역에서 1997년 3월부터 2006년 12월까지 10년간 채취한 총 1,288개 시료에 대해 수용성 성분을 분석하였다. 그리고 이 중에서 강수량이 3 mm 이상인 시료를 제외한 총 1,077개의 TSP 에어로졸 시료를 대상으로 농도를 비교하였고, 그 결과를 Table 2와 Figure 1~4에 나타내었다. 분석 결과에서는 측정지점이 해안지역인 점을 고려하여 수용성 성분 중 해염입자의 농도를 제외한 비해염성분(non-sea salt)의 농도를 계산하였다. 이 때 수용성 이온 성분 중에서 Na^+ 은 전적으로 해염에서 유래된다고 가정하고 이 성분을 지표물질로 이용하였다. 그리고 해수에서 각 성분들의 조성비를 이용하여 다른 성분의 비해염 농도를 계산하였다. 표에서 nss-SO_4^{2-} 는 비해염(non-sea salt) SO_4^{2-} 의 농도로, SO_4^{2-} 의 총 농도에서 해염에 유래된 SO_4^{2-} 농도를 뺀 값이다(‘ $[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.251$ ’의 식에 의해 계산). nss-Ca^{2+} 역시 비해염 Ca^{2+} 의 농도로 해염에서 유래된 Ca^{2+} 의 농도를 뺀 값이다(‘ $[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Na}^+] \times 0.04$ ’의 식에 의해 계산) (Ho *et al.*, 2003; Nishikawa *et al.*, 1991).

총 1,077개 시료에 대해 각 성분의 농도를 일별로 비교해 본 결과, 연구기간

중 수용성 성분들의 평균 농도는 nss-SO_4^{2-} ($6.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Na^+ ($2.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > NO_3^- ($2.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Cl^- ($1.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > NH_4^+ ($1.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > nss-Ca^{2+} ($0.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > K^+ ($0.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Mg^{2+} ($0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 순으로, nss-SO_4^{2-} 의 농도($6.56 \pm 4.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$)가 가장 높게 나타났다. 이들 성분들은 대체적으로 황사기간에 인위적 기원의 nss-Ca^{2+} 성분이 다른 성분에 비해 높은 증가율을 보였고, NH_4^+ , NO_3^- , nss-SO_4^{2-} 성분들은 이에 비해 상대적으로 낮은 증가율을 보였다. 일별 비교에서 nss-Ca^{2+} 성분은 2001년 3월 22일에 $9.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높았고, nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ 성분은 2006년 10월 17일에 각각 40.93 , $16.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_3^- 성분은 2002년 1월 4일 $13.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높게 나타났다.

또한 이들 성분들을 발생기원별로 비교해 보면, TSP 에어로졸의 수용성 성분들은 인위적 기원의 성분(NH_4^+ , NO_3^- , nss-SO_4^{2-})들이 69.5%로 가장 높은 함량을 나타내었다. 그리고 다음으로는 해양 기원의 성분(Na^+ , Mg^{2+} , Cl^-)들이 27.9%, 토양 기원 성분(nss-Ca^{2+})이 2.6%의 함량을 보였다(Figure 4). 이러한 결과로 보아 고산에서의 TSP 에어로졸은 인위적 기원의 영향을 가장 많이 받고 있으며, 그 다음으로 해양과 토양의 영향을 받고 있는 것으로 추정된다.

이 중 SO_4^{2-} 성분은 대부분 화석연료의 연소에 의해 발생한 SO_2 가 대기 중에서 화학반응을 통해 SO_4^{2-} 형태로 산화되며, 일사량 및 유기 산화물, 탄소, 암모니아 등의 타 오염물질의 농도에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있다(강병욱, 1998). 또 대기 중으로 방출된 황 화합물은 황산염으로 변환되어 산성우와 건성 침적 등의 형태로 주변지역의 생태계와 자연환경, 인체 건강에 해로운 영향을 미치고, 대기 에어로졸 생성에 중요한 역할을 한다. 또한 황산염 입자는 입자상 에어로졸 상태로 존재하여 직접적으로 빛을 산란 혹은 흡수시키고, 간접적으로는 구름의 응결핵으로 작용하여 지구복사에 영향을 미치는 것으로 조사되고 있다(Koch, 2001; Charlson *et al.*, 1991; Prospero, 1999).

NO_3^- 역시 1차 오염물질인 NO_x 가 산화과정을 거쳐 생성되는 2차 오염물질로 SO_4^{2-} 과 마찬가지로 대부분 인위적 요인에 의해 발생된다. NO_3^- 의 발생은 대부분 화석 연료의 사용과 관련이 크고, 난방, 자동차, 산업 활동 등의 영향으로 발생하는 대표적인 인위적인 오염물질이다(박경윤 등, 1994). 화석연료의 연소에 의해 자동차 등에서 배출된 NO_x 는 여러 가지 복잡한 물리, 화학적 반응을 거쳐 가스

상 및 입자상 질산염으로 변환된다. 입자상 질산염의 생성 기작은 다양하지만 주로 광화학반응으로 생성된 HNO₃와 NH₃의 기상 균일반응, NO₂ 및 HNO₃의 액적 용해반응, 해양입자, 염기성 토양입자와 NO₂, HNO₃ 간의 불균일 반응으로 생성된다. 이렇게 생성된 입자상 질산염은 부유물질로서 또는 습식 및 건식 강하물로서 인체와 동식물에 해를 줄 뿐만 아니라, 토양과 수계의 산성화를 촉진시키고 각종 구조물을 부식시키며 시정을 감소시키는 등, 많은 부분에서 큰 피해를 준다 (천만영과 김희강, 1995).

Table 2. Mean concentrations of the water-soluble components of TSP aerosols for 10 years between 1997 and 2006.

Components	Concentrations (µg/m ³)				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
NH ₄ ⁺	1.67	1.52	1.25	16.62	0.00
Na ⁺	2.03	1.39	1.64	10.39	0.04
K ⁺	0.40	0.36	0.30	2.73	0.00
Mg ²⁺	0.30	0.27	0.23	3.93	0.00
nss-Ca ²⁺	0.46	0.83	0.21	9.37	0.00
NO ₃ ⁻	2.01	1.74	1.50	13.46	0.00
Cl ⁻	1.78	2.14	0.87	17.17	0.00
nss-SO ₄ ²⁻	6.56	4.87	5.40	40.93	0.00

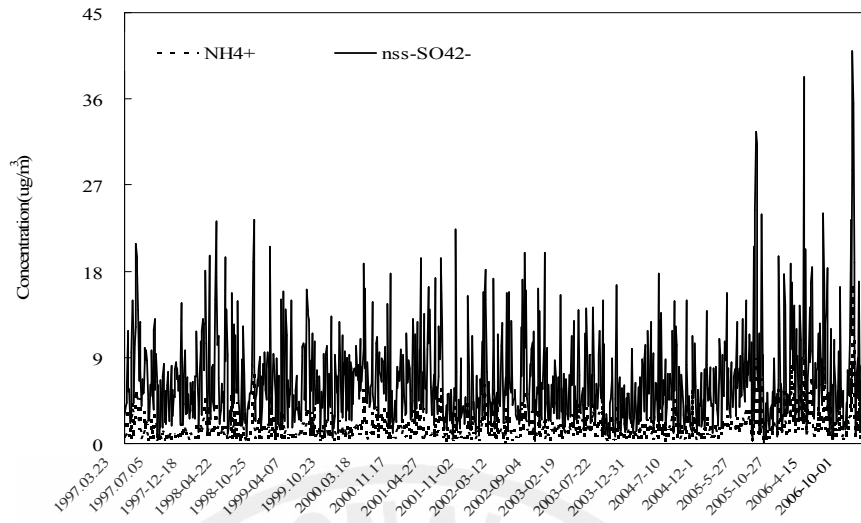


Figure 1. Daily variations of nss-SO_4^{2-} and NH_4^+ concentrations between March 1997 and December 2006.

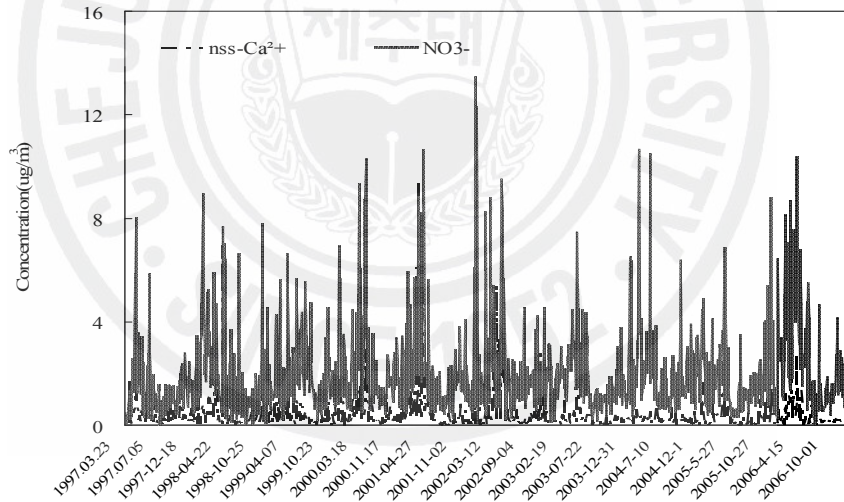


Figure 2. Daily variations of NO_3^- and nss-Ca^{2+} concentrations between March 1997 and December 2006.

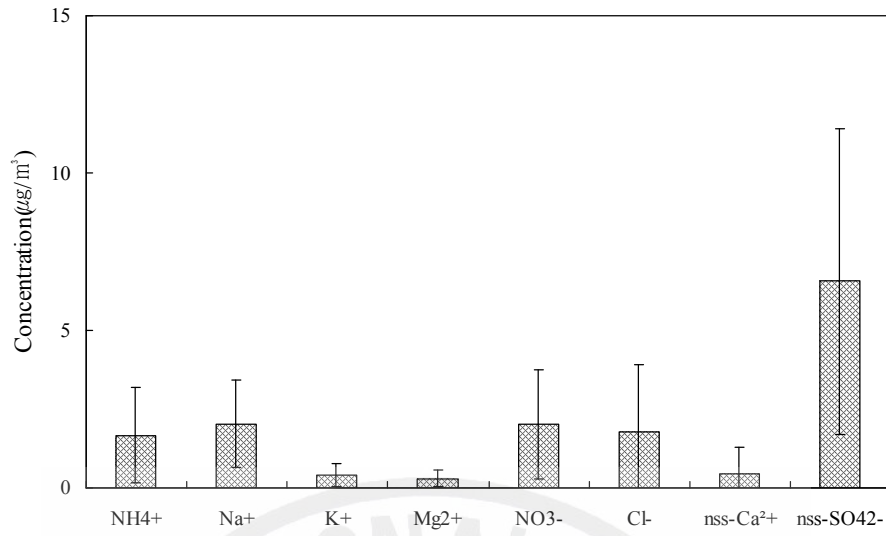


Figure 3. Comparison of the mean concentrations of water-soluble components in TSP aerosols.

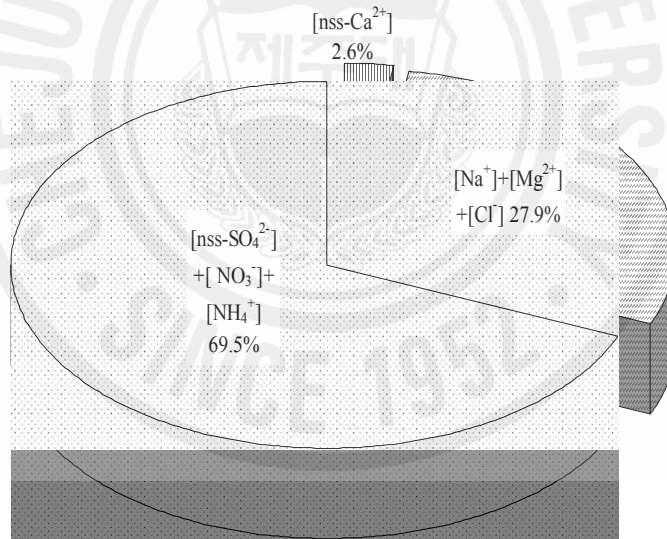


Figure 4. Constitutive ratio (%) of anthropogenic, marine and soilborne components in TSP aerosols.

2. 에어로졸 성분의 연도별 농도 비교

본 여구를 수행한 10년 동안(1997년부터 2006년까지) 주요 TSP 대기 에어로졸 성분의 농도 변화를 연도별로 비교하였고, 그 결과를 Table 3과 Figure 5~9에 나타내었다. 이 기간의 연도별 평균농도를 성분별로 비교해 본 결과, nss-SO_4^{2-} 는 2006 > 2005 > 1998 > 2000 > 2002 > 1997 > 1999 > 2001 > 2004 > 2003의 순을 나타내었다. 또 NO_3^- 는 2006 > 2002 > 2001 > 2000 > 2004 > 1999 > 1998 > 2003 > 2005 > 1997, NH_4^+ 은 2006 > 2005 > 2002 > 2000 > 1998 > 2003 > 2004 > 1997 > 2001 > 1999의 순을 보였다. 그러나 이들과는 달리 nss-Ca^{2+} 은 2001 > 2002 > 1998 > 2000 > 1999 > 1997 > 2005 > 2006 > 2004 > 2003의 순으로 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 과는 다소 다른 연도별 농도 변화를 나타내었다.

이들 에어로졸의 주요 수용성 성분들 중에서 nss-SO_4^{2-} 은 1997년부터 2006년까지 10년간 평균 $6.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 나타내었다. 그리고 연도별로는 각각 6.55, 6.84, 6.32, 6.70, 6.04, 6.64, 4.91, 5.73, 7.17, $8.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2006년도에 가장 높고, 상대적으로 2003년에 낮은 경향을 보였다. 동북아시아의 대기오염물질 배출량은 급속하게 증가하고 있고, 북미, 유럽과 함께 3대 축을 이루고 있다. 그리고 동아시아 지역의 SO_2 의 배출량은 1996년을 정점으로 그 증가 속도가 다소 완만해진 것으로 조사되고 있다(한진석 등, 2004; Street *et al.*, 2003). 또 2000년을 기준으로 아시아 지역의 SO_2 총배출량은 34,940 Gg이며, 특히 중국의 배출량은 20,753 Gg으로 아시아 전체 배출량의 60%, 동아시아지역 배출량의 90%를 차지하고 있다(Carmichael, 2003). 이러한 이유로 동아시아 지역에서 대기오염물질의 장거리 이동 문제는 국가간의 중요한 현안과제이며, 이에 대한 현황 파악과 정밀한 조사가 요구되고 있다. 일본의 경우, 1990년 초반부터 서해상 및 동해를 중심으로 대기오염물질의 장거리 이동현상에 관한 연구가 지속적으로 수행되고 있다(Hatakeyama *et al.*, 2001, 1997, 1995).

본 연구에서는 Figure 6과 Figure 7에서 보인 것과 같이, 1997년부터 2006년 사이에 10년간 nss-SO_4^{2-} 농도는 큰 변화를 나타내지 않는 것으로 조사되었다. 결과에서 보듯이 nss-SO_4^{2-} 농도는 1997년부터 2002년까지는 거의 비슷한 농도

를 보이고 있고, 2003년에 다소 낮아졌다가 다시 2004년부터 2006년에는 다시 상승하는 경향을 보이고 있다. 그리고 10년간의 장기적 변동을 보면, 추세선의 기울기가 0.09로 장기적으로는 미소하게 증가하고 있음을 알 수 있었다(Figure 7 참조).

또한 SO_4^{2-} 와 함께 대표적인 인위적 기원 성분의 NO_3^- 을 보면, 10년간의 평균 농도는 $2.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 나타내었다. 그리고 1997년부터 2006년까지 연도별 농도는 각각 1.38, 1.98, 2.03, 2.15, 2.16, 2.29, 1.73, 2.07, 1.71, $2.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 2006년에 가장 높고, 1997년에 낮은 값을 보여 nss- SO_4^{2-} 과 비슷한 변화 경향을 보이고 있는 것으로 조사되었다. 그러나 10년간의 전체적인 변동 추세를 보면, Figure 7에서 보듯이 기울기가 0.0493으로 nss- SO_4^{2-} 에 비해 더 완만한 증가 추세를 나타내고 있다. 또 NH_4^+ 성분은 10년간 $1.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 평균농도를 보였다. 그리고 연도별로는 1997~2006년에 각각 1.36, 1.56, 1.31, 1.64, 1.36, 1.65, 1.40, 1.40, 2.05, $2.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 보여, 2006년에 가장 높고, 1999년에 가장 낮은 농도를 보였다. 이러한 변화는 농도가 낮았을 경우에는 다소 차이가 있긴 하지만 대체적으로 nss- SO_4^{2-} 과 아주 유사한 경향을 나타내고 있다. 그리고 10년간의 전체적인 추세는 기울기가 0.1094로 nss- SO_4^{2-} , NO_3^- 에 비해 상대적으로 더 큰 증가 추세를 나타내는 것으로 조사되었다.

이상과 같은 분석 결과를 기초로 고산지역에서 N/S 비의 연별 변화 경향을 조사해 보았다. 이를 위해 황산과 질산의 농도비를 연도별로 비교하여 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 고산 TSP 에어로졸에서 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 농도비는 지속적으로 증가하는 경향을 보이고 있고, 회귀식의 상관성도 비교적 높게 나타나고 있다. 1997년부터 2006년까지 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 농도비의 추세선은 기울기가 0.0229로, 비해염 황산에 비해 질산 농도는 상대적으로 지속해서 증가하고 있음을 알 수 있다. 제주도 고산지역은 자체 오염원이 거의 없는 청정지역이다. 그리고 편서풍의 영향으로 아시아 대륙에서 유입되는 대기오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 나타나고 있다. 이를 감안하면, 이처럼 이들 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 농도비가 점차적으로 증가하는 것은 중국의 대기오염물질 배출 특성의 변화에 기인할 가능성이 있다. 즉, 중국의 에너지 사용 패턴이 점차적으로 변화하고 이에 기인하여 두 성분의 농도비가 달라지고 있는 것으로 추정

된다. 일반적으로 황산화물은 주요 발생원이 석탄과 경유 등인 반면, 질소산화물은 석유를 포함한 각종 에너지 사용량과 관련이 크다. 최근에 중국의 석유 에너지 사용량은 급격히 증가하고 있는 반면에 석탄 사용량은 상대적으로 낮은 증가율을 보이고 있다. 따라서 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 농도비 증가는 황산화물에 비해 질소산화물 배출량 증가가 크고, 석탄 사용량 증가에 비해 석유 에너지 사용량 변화가 크게 증가했기 때문인 것으로 추정된다(박민하 등, 2002).

한편 nss-Ca^{2+} 성분의 10년간 평균 농도는 $0.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며, 1997~2006년에 각각 0.43, 0.59, 0.45, 0.47, 0.85, 0.69, 0.23, 0.23, 0.34, $0.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 그리고 이 기간 중 2001년에 $0.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 농도가 가장 높고, 2003년과 2004년에 $0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 낮은 농도를 보였다. 또 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 에 비해 연도별로 더 큰 편차를 보이고 있다. 이러한 원인은 nss-Ca^{2+} 이 주로 토양입자에서 기원되고 있고, 황사의 영향을 크게 받기 때문인 것으로 추정된다. 2001년에 nss-Ca^{2+} 의 농도가 가장 높은 이유도 황사 일수가 다른 해에 비해 가장 많았고, 황사의 농도도 높았기 때문에 그 영향으로 농도가 크게 증가한 것으로 보인다.

Table 3. Concentrations of water-soluble components in TSP aerosols during the year of 1997 and 2006.

Year	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
	NH_4^+	Na^+	K^+	nss-Ca^{2+}	Mg^{2+}	nss-SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
1997	1.36	1.57	0.53	0.43	0.24	6.55	1.38	1.45
1998	1.56	1.88	0.48	0.59	0.27	6.84	1.98	1.62
1999	1.31	1.95	0.41	0.45	0.30	6.32	2.03	1.91
2000	1.64	1.91	0.38	0.47	0.27	6.70	2.15	1.71
2001	1.36	2.71	0.35	0.85	0.34	6.04	2.16	2.48
2002	1.65	2.06	0.40	0.69	0.36	6.67	2.29	2.23
2003	1.40	1.63	0.31	0.23	0.21	4.91	1.73	1.36
2004	1.40	1.84	0.36	0.23	0.36	5.73	2.07	1.56
2005	2.05	2.72	0.37	0.34	0.30	7.17	1.71	1.94
2006	2.98	2.12	0.44	0.33	0.36	8.80	2.60	1.65

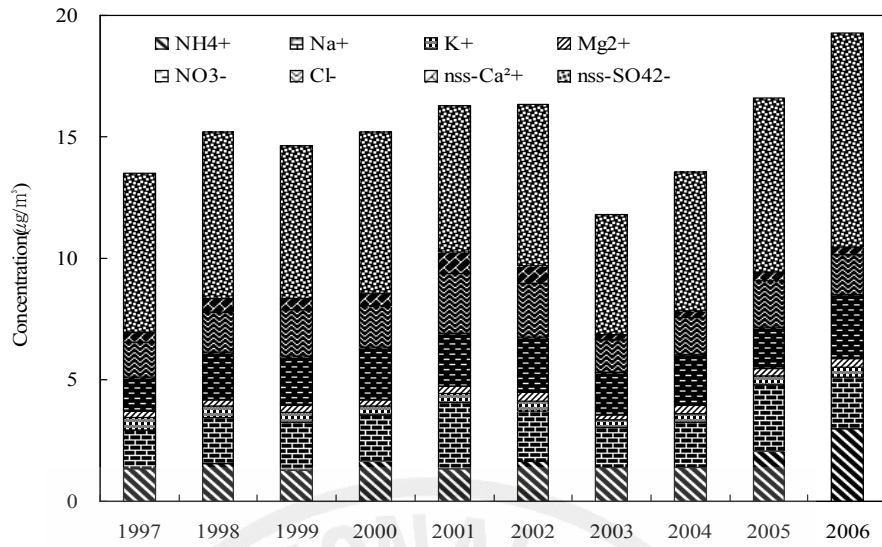


Figure 5. Yearly comparison of the total concentrations of water-soluble components between 1997 and 2006.

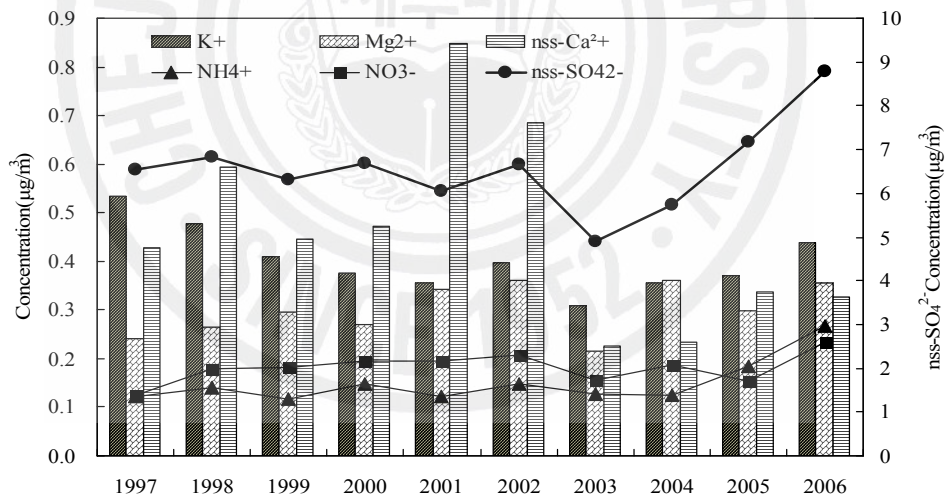


Figure 6. Yearly comparison of the mean concentrations of water-soluble components between 1997 and 2006

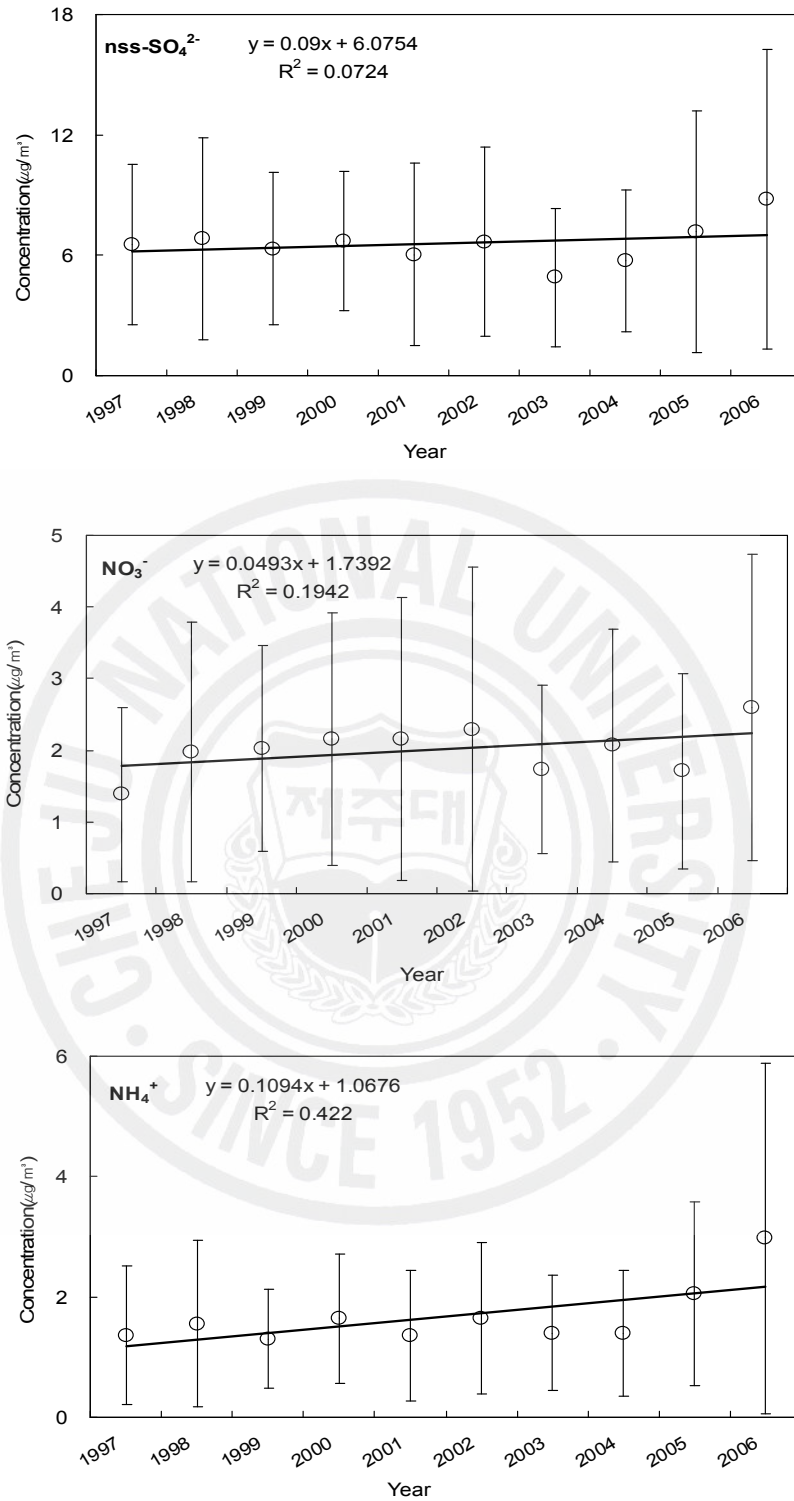


Figure 7. Long-term variations of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ concentrations between 1997 and 2006.

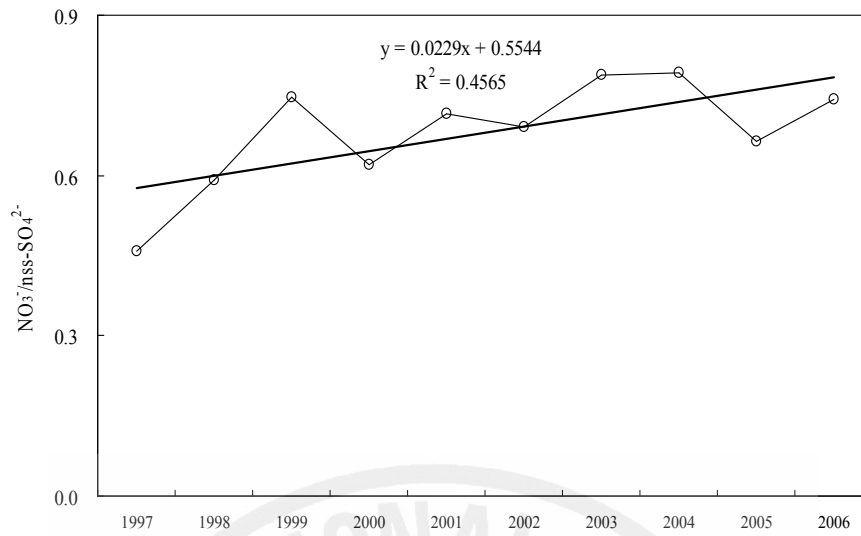


Figure 8. Long-term variation of $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ ratios between 1997 and 2006.

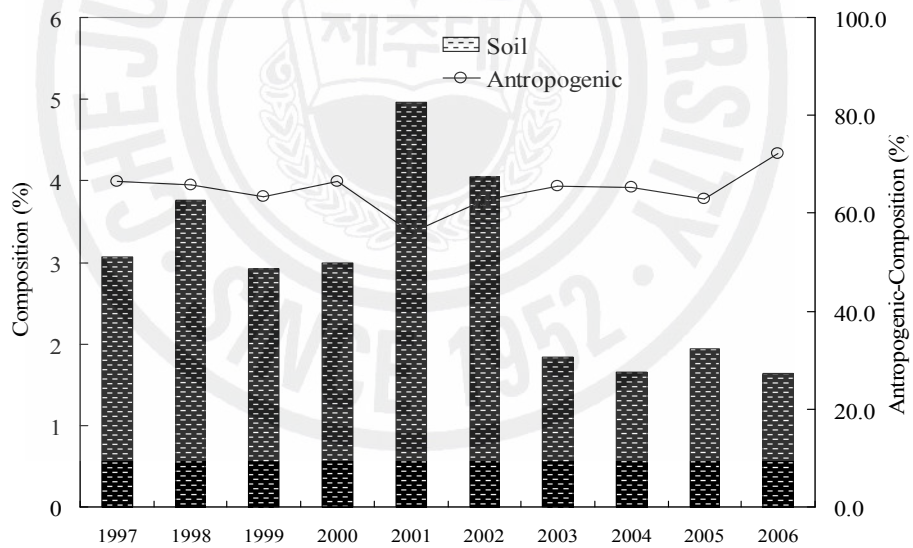


Figure 9. Yearly comparison of the compositions of anthropogenic and soilborne components in TSP aerosols.

3. 에어로졸 성분의 계절별 농도 비교

고산지역의 대기 에어로졸 성분의 계절별 특성을 알아보기 위하여 수용성 성분의 농도를 계절별로 비교하였고, 그 결과를 Table 4와 Figure 10~13에 수록하였다.

우선 nss-SO_4^{2-} 의 계절별 농도를 보면, 표와 그림에서 보듯이 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 7.37 ± 1.45 , 6.47 ± 1.53 , 5.97 ± 1.82 , $6.30 \pm 1.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄에 가장 높고, 가을에 편차는 크지만 다소 낮은 농도를 보이는 것으로 조사되었다.

SO_4^{2-} 은 일반적으로 화석연료의 사용량과 관련이 크고, 도시 지역에서는 연료 사용량이 많은 겨울철에 농도가 상승하는 경향을 보인다. 그러나 본 연구가 수행된 고산 지역 대기 에어로졸에서는 봄 다음으로 겨울보다도 여름철에 약간 더 높은 농도를 나타내어 도시지역과는 다른 경향을 보이고 있다. 고산지역 에어로졸에서 봄철에 nss-SO_4^{2-} 의 농도가 가장 높은 것은 편서풍이 우세한 봄철에 외부에서 유입되는 오염물질의 영향을 많이 받았기 때문인 것으로 추정된다. 그러나 겨울보다도 여름철에 nss-SO_4^{2-} 의 조금 더 높은 것은 해양 영향과 빠른 2차입자로의 전환과 관계가 있는 것으로 보인다. 해수 중에는 DMS (dimethyl sulfide)가 상당량 함유되어 있으며 자연적 발생원에 의해 방출되는 전체 황의 90~95% 이상을 차지하는 것으로 조사되고 있다. 이렇게 해수면에서 방출되는 DMS는 광화학반응에 의해 SO_4^{2-} 으로 산화되며, 특히 자외선 양이 많은 여름철에 반응이 빠르고, 농도도 크게 증가하는 경향을 보인다(김기현 등, 1997; Pio *et al.*, 1999; Berresheim *et al.*, 1991). 본 연구에서 nss-SO_4^{2-} 의 농도가 여름철에 높게 나타나는 것은 이러한 이유에 기인하는 것으로 추정된다. 특히 여름철 중에서도 6월에 nss-SO_4^{2-} 농도가 아주 높고 호우기인 7월과 8월에는 농도가 크게 감소하는 경향을 보였다. 이처럼 6월에 농도가 높은 것은 온도 상승과 이러한 광화학 반응에 의해 대기 중의 SO_2 가 활발히 2차 입자로 전환되었고, 또 이 시기에 빈번히 발생한 박무(mist) 현상에 기인한 것으로 판단된다.

NO_3^- 의 계절별 평균 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 2.83 ± 2.20 , 1.20 ± 0.89 , 1.67 ± 1.09 , $2.14 \pm 2.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 봄철이 가장 높고, 다음으로 겨울, 가을, 여름 순으로 낮은 농도를 나타내었다. 이처럼 겨울보다 봄에 더 높은 농도를 나타

내는 것은 도시지역과는 다른 경향으로 $nss-SO_4^{2-}$ 과 마찬가지로 편서풍이 우세한 봄철에 외부에서 유입된 오염물질이 대기 에어로졸에 영향을 미쳤기 때문인 것으로 판단된다. 또한 겨울철에 NO_3^- 의 농도가 높은 것은 난방 연료 등과 같은 에너지 사용량 증가와 관련이 큰 것으로 보인다.

NH_4^+ 의 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 1.83 ± 1.45 , 1.68 ± 1.53 , 1.57 ± 1.82 , $1.59 \pm 1.18 \mu g/m^3$ 로, 큰 차이는 없지만 봄, 여름, 겨울, 가을 순으로 높게 나타났다. 이처럼 봄과 여름철에 NH_4^+ 농도가 높은 이유는 계절적 요인으로 비료의 사용량 증가와 기온 상승과 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 은 비료의 사용량 증가에 따른 인위적 영향으로 봄철에 높은 농도를 나타낸다(Carmichael *et al.*, 1996). 그리고 NH_4^+ 성분은 동물의 배설물, 비료, 식물의 부식 등에 의해 주로 배출되며, 이 중 약 80% 정도가 동물의 배설물에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다. 또 봄철에는 비료의 사용으로 여름에는 동물의 배설물이나 식물의 부패가 높은 기온의 영향으로 활발히 이루어지면서 NH_3 의 농도가 상승하는 것으로 알려져 있다(강창희 등, 2003)

$nss-Ca^{2+}$ 의 평균 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 0.85 ± 1.32 , 0.14 ± 0.15 , 0.33 ± 0.43 , $0.41 \pm 0.48 \mu g/m^3$ 로 다른 계절에 비해 봄철에 훨씬 높은 농도를 나타내었다. 특히 봄철의 농도는 여름철에 비해서 6.1배 정도 상승하였다. 제주지역의 계절별 주 풍향을 보면 대체적으로 봄철에는 북서 계열의 풍향이 주류를 이루고 있고, 여름철에는 남동 계열, 가을철에는 북동 계열, 그리고 겨울철에는 북풍이 주류를 이루고 있다. 주로 북서 계열의 풍향이 우세한 봄과 겨울철에 이처럼 $nss-Ca^{2+}$ 농도가 증가하는 것은 이러한 풍향과 상관성이 큰 것으로 보인다. 더욱이 황사 영향을 크게 받는 봄철에 이와 같이 $nss-Ca^{2+}$ 농도가 증가하는 것은 제주지역의 대기질이 중국의 영향을 크게 받고 있음을 의미하며, 봄철에 중국에서 발생한 황사가 다량으로 제주 지역 대기 부유분진에 유입되고 있음을 잘 뒷받침해 주고 있다(박민하 등, 2001; Chun *et al.*, 2001; Husar *et al.*, 2001).

Table 4. Seasonal concentrations of water-soluble components in TSP aerosols.

Season	Statistics	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
		NH_4^+	Na^+	K^+	nss-Ca^{2+}	Mg^{2+}	nss-SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
Spring	Mean	1.83	2.01	0.49	0.85	0.36	7.37	2.83	1.98
	S.D.	1.45	1.47	0.39	1.32	0.35	4.89	2.20	2.43
	Median	1.41	1.61	0.38	0.40	0.27	5.88	2.18	0.94
	Max	12.49	10.39	2.45	9.37	3.93	38.27	10.60	17.17
	Min	0.00	0.08	0.04	0.00	0.01	1.03	0.12	0.05
Summer	Mean	1.68	1.77	0.27	0.14	0.21	6.47	1.20	1.14
	S.D.	1.53	1.37	0.29	0.15	0.15	5.27	0.89	1.54
	Median	1.25	1.42	0.17	0.10	0.18	5.39	1.00	0.51
	Max	9.00	8.85	2.28	1.04	1.18	32.53	6.60	8.85
	Min	0.07	0.04	0.00	0.00	0.00	0.24	0.03	0.03
Fall	Mean	1.57	2.10	0.40	0.33	0.27	5.97	1.67	1.76
	S.D.	1.82	1.30	0.34	0.43	0.21	5.17	1.09	2.00
	Median	1.07	1.79	0.30	0.21	0.23	4.86	1.43	0.95
	Max	16.62	9.17	2.73	4.49	2.45	40.93	8.76	11.10
	Min	0.24	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
Winter	Mean	1.59	2.23	0.42	0.41	0.35	6.30	2.14	2.18
	S.D.	1.18	1.38	0.36	0.48	0.27	3.82	1.85	2.29
	Median	1.34	1.96	0.33	0.23	0.28	5.59	1.63	1.29
	Max	8.30	7.66	2.28	3.19	1.87	18.78	13.46	14.57
	Min	0.22	0.13	0.01	0.00	0.00	0.73	0.06	0.00

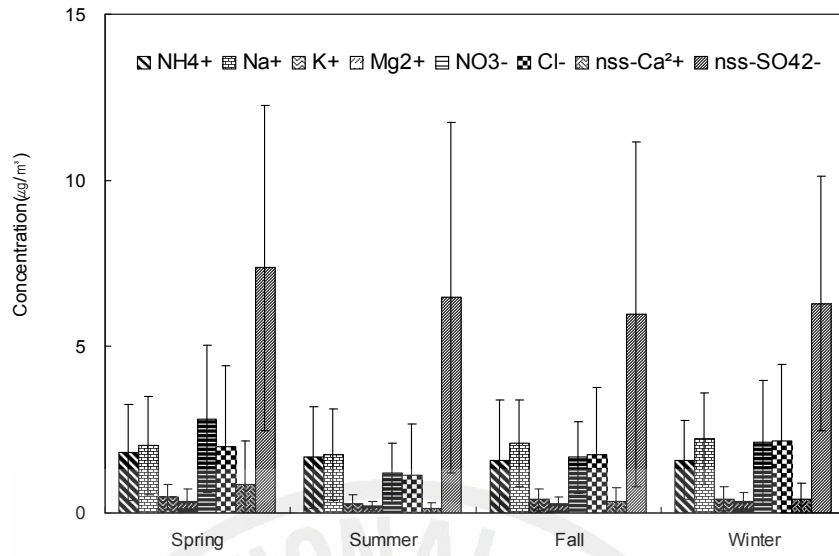


Figure 10. Seasonal comparison of the mean concentration of water-soluble components in TSP aerosols.

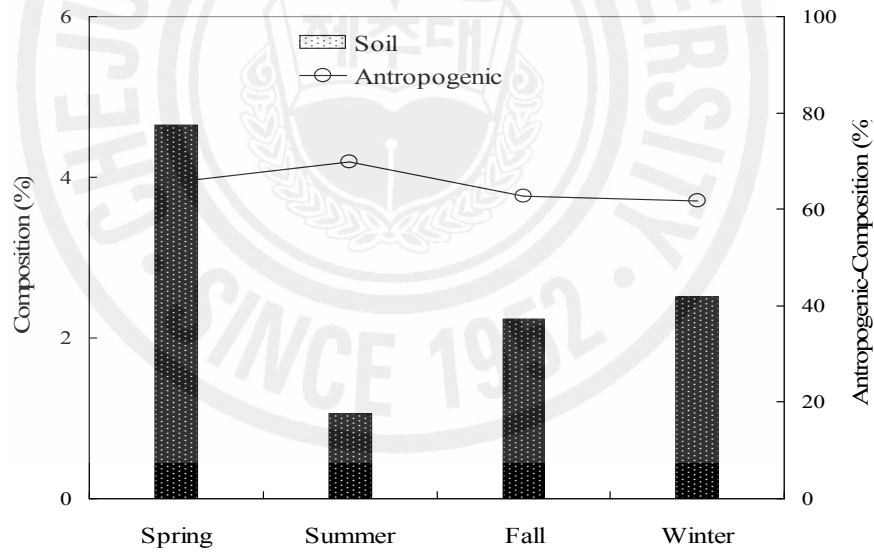


Figure 11. Seasonal comparison of the compositions of anthropogenic and soilborne components in TSP aerosols.

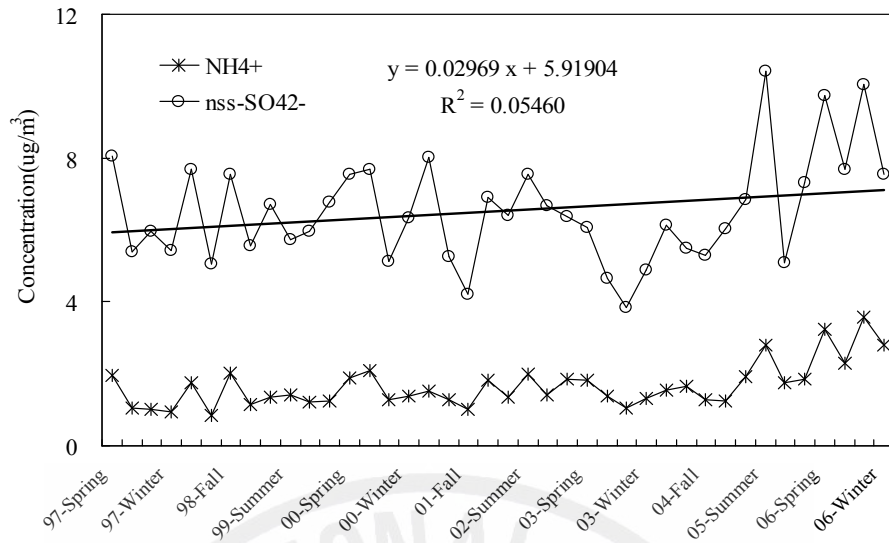


Figure 12. Seasonal variations of nss-SO₄²⁻ and NH₄⁺ concentrations.

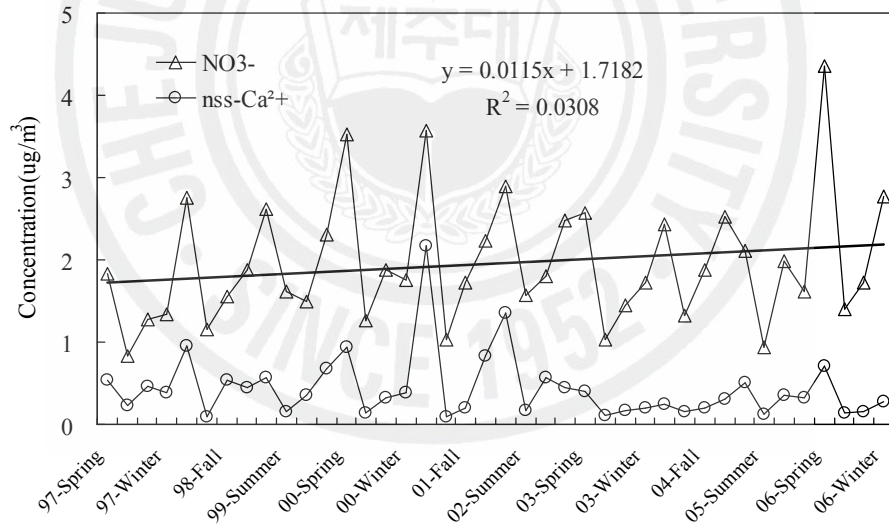


Figure 13. Seasonal variations of NO₃⁻ and nss-Ca²⁺ concentrations.

4. 에어로졸 성분의 월별 농도 비교

연구기간 동안 측정된 수용성 성분의 농도를 월별로 평균하여 그 결과를 Table 5와 Figure14~16에 나타내었다. 결과에서 수용성 성분 모두를 합한 전체 농도는 3월에 가장 높고, 8월에 가장 낮은 농도를 보였다. 그러나 이러한 차이는 고산측정소가 해안가에 접해 있어서 해양 성분의 농도가 높기 때문에 큰 의미는 없어 보인다.

각 성분들 중에서는 nss-SO_4^{2-} 이 가장 높은 농도를 보였다. 그리고 nss-SO_4^{2-} 의 농도는 월별로 Jun > Mar > May > Apr > Jan > Feb > Oct > Jul > Nov > Sep > Dec > Aug 순으로, 6월에 $6.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높고 8월에 $4.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 낮은 농도를 나타내었다. 이처럼 6월에 nss-SO_4^{2-} 농도가 높은 것은 앞의 계절별 비교에서 언급한 바와 같이 해양 영향과 빠른 2차입자로의 전환과 관계가 커 보인다. 일반적으로 기온이 높은 여름철에는 광화학 반응이 활발하여 SO_4^{2-} 입자의 생성이 다른 계절에 비해 빠르게 진행된다. 그리고 승화성이 높은 NH_4NO_3 등의 물질이 가스 상으로 휘산 된 후, 가스 상의 NH_3 은 결합력이 강한 SO_4^{2-} 와 결합하여 미세입자에서 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 등과 같은 염을 생성하는 경향을 보인다. 반면에 봄철에는 SO_4^{2-} 이 CaSO_4 의 형태로 조대 입자인 토양성분과 많이 결합하고 있는 것으로 조사되고 있다(Sirois and Fricke, 1992). 6월에 nss-SO_4^{2-} 농도가 상승하는 것은 이러한 광화학 반응과 관련이 큰 것으로 추정된다(Lee *et al.*, 2001).

또 6월의 평균 농도를 연도별로 비교해 본 결과, 1997~2006년에 각각 7.14, 7.14, 6.69, 7.76, 9.65, 10.32, 7.05, 7.44, 6.89, 10.28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 2002년 6월이 가장 높은 농도를 나타내었다. 이러한 SO_4^{2-} 의 농도 상승은 국지적인 영향, 대기의 이동, 기상조건 등 여러 요인들을 좀 더 종합적으로 검토해볼 필요가 있다. 특히 6월에 nss-SO_4^{2-} 농도가 높았던 다른 요인은 6월 중에 빈도가 높았던 박무 현상과 관련이 커 보인다. 연구기간 중 6월의 박무 현상을 보면, 2001년, 2002년, 2006년에 각각 23, 20, 25회로 그 빈도도 높고, 이 시기에 nss-SO_4^{2-} 농도도 높아지는 경향을 보이고 있다(고희정 2005). 반면에 8월에 가장 낮은 농도를 보이는 것은 여름철 화석연료의 사용량 감소와도 관련이 있지만, 6월말부터 호우기로 접어들면서

강우량이 크게 증가한데 원인이 있다. 특히 7월과 8월에 농도가 낮아지는 것은 강우에 의한 세정효과(wash-out effect)가 크게 영향을 미치기 때문인 것으로 판단된다.

NO_3^- 농도는 월별로 Mar > Apr > Feb > Jan > May > Nov > Dec > Oct > Jun > Jul > Sep > Aug 순으로, 3월($3.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 높고 8월($0.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 낮은 농도를 보였다. NO_3^- 은 SO_4^{2-} 과 함께 대표적인 인위적 기원의 성분이지만, SO_4^{2-} 과는 달리 3월 봄철에 가장 높은 농도를 나타내고 있다. 이러한 원인은 월경성 대기오염물질의 장거리 이동과 관련 있어 보인다. Park 등이 1992년부터 2002년까지 장기간에 걸쳐 고산 지역에서 수행한 연구 결과에 의하면, nss- SO_4^{2-} 의 농도는 미미하나마 서서히 감소하는 경향을 보인 반면, NO_3^- 농도는 서서히 증가하는 추세를 보이고 있는 것으로 나타나고 있다. 특히 3월에 NO_3^- 농도가 증가하는 것은 편서풍이 지배적인 봄철에 편서풍을 타고 대륙으로부터 이동하는 대기오염물질의 영향이 크게 나타났기 때문인 것으로 추정하고 있다(Park *et al.*, 2004).

NH_4^+ 농도는 월별로 Jun > Mar > May > Jan > Oct > Feb > Apr > Jul > Nov > Sep > Dec > Aug 순으로, 6월($2.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 높고, 8월($1.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 낮은 농도를 나타내었다. NH_4^+ 은 비료 사용, 동물의 배설물이나 식물의 부패 등에 의한 NH_3 농도 상승으로 봄철과 여름철에 상승하는 것으로 알려져 있다. 본 연구의 결과에서도 NH_4^+ 성분은 6월에 가장 높고, 다른 성분들에 비해 대체적으로 월별 편차도 작은 것으로 조사 되었다. 이처럼 6월에 농도가 상승하는 것은 기온 상승에 따른 생물학적 활성과 관련이 크고, 8월에 농도가 낮은 것은 강우에 의한 세정효과에 기인하는 것으로 판단된다(강창희 등, 2003).

이상과 같은 월별 농도를 기초로 고산지역에서 N/S 비의 월별 변화 경향을 조사하였다. 이를 위해 황산과 질산의 농도비를 월별로 비교하여 그 결과를 Figure 17에 나타내었다. Figure 16에서 보면 질산은 3월과 4월까지 주로 봄철에 가장 높은 농도를 나타내고, 6월부터 8월에 낮은 농도를 보이다가 10월 이후로 다시 높아지는 경향을 보이고 있다. 반면에 비해염 황산은 3월부터 6월까지 가장 높은 농도를 보이다가 8월에 가장 낮고, 다시 10월 이후에 높아지는 경향을 보였다. 그리고 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 농도비는 2월부터 4월까지 높은 값을 보이다가 5월부

터 감소하여 6월에 최소값을 나타내었다. 그리고 다시 7월부터는 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과와 풍향을 연계해 보면, 북서풍 계열일 때 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 농도비가 증가하고, 남동풍일 때 감소하는 결과를 나타낸다. 일반적으로 고산 지역의 경우, 봄철, 가을, 겨울에 주로 북서풍, 여름에는 남동풍의 풍향이 우세하다. 따라서 중국 대륙에서 공기가 유입될 때 이들 성분들의 절대 농도도 증가하지만 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 농도비도 상승하고, 연구기간에 황산에 비해 상대적으로 질산의 영향이 상대적으로 더 증가했음을 알 수 있다.

또한 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 의 성분비를 비교해 보면, 고산 지역 에어로졸이 대도시 지역 에어로졸에 비해 이 값이 훨씬 더 높게 나타나고 있다. 이는 화석연료 에너지 소비에 의한 인위적 오염물질의 발생 비율이 도시지역에 비해 고산이 훨씬 낮기 때문인 것으로 추정된다. 일반적으로 도시지역에서 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 의 성분비가 낮은 것은 특히 자동차 운행에 따른 NO_x 의 배출이 높기 때문이다. 그리고 질산염이 황산염에 비해 쉽게 휘발되기 때문에 도시지역에서는 기온이 높은 여름일수록 질산염의 농도가 더 감소하여 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 가 증가하는 경향을 보인다(Minoura *et al.*, 2006).

한편 nss-Ca^{2+} 의 월별 농도는 Apr > Mar > Jan > Feb > Nov > May > Oct > Dec > Sep > Jun > Aug > Jul의 순으로 4월에 가장 높고 7월에 가장 낮았다. 그리고 이 시기의 농도는 각각 1.04, 0.09 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 11배 이상의 큰 편차를 보이고 있다. 이처럼 nss-Ca^{2+} 농도가 3, 4월의 봄철에 크게 증가하는 것은 이 시기의 주 풍향이 북서계열이고, 대륙에서 이동하는 토양 입자의 영향에 기인하는 것으로 판단된다. 특히 이 시기에 황사가 집중적으로 발생했기 때문에 이에 의한 영향이 크게 나타났기 때문이다. 또한 이러한 결과는 특히 봄철에 제주지역 대기질이 황사와 함께 중국의 영향을 크게 받고 있고 있음을 암시하는 결과이다 (Chun *et al.*, 2001; Husar *et al.*, 2001).

Table 5. Monthly concentrations of water-soluble components in TSP aerosols during the of 1997 and 2006.

Month	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
	NH_4^+	Na^+	K^+	nss^- Ca^{2+}	Mg^{2+}	nss^- SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
Jan	1.91	2.63	0.45	0.47	0.39	7.06	2.25	2.77
Fed	1.73	2.02	0.44	0.44	0.37	6.71	2.48	1.92
Mar	1.99	2.37	0.57	0.92	0.38	7.79	3.10	2.80
Apr	1.64	1.93	0.47	1.04	0.41	7.06	3.06	1.86
May	1.94	1.58	0.39	0.35	0.22	7.29	1.91	0.88
Jun	2.22	1.29	0.40	0.18	0.18	8.01	1.34	0.57
Jul	1.45	1.95	0.16	0.09	0.23	5.92	1.22	1.45
Aug	1.18	2.20	0.21	0.14	0.23	4.98	0.99	1.58
Sep	1.38	2.09	0.32	0.22	0.24	5.53	1.15	1.68
Oct	1.82	2.18	0.42	0.35	0.29	6.53	1.85	1.68
Nov	1.43	2.02	0.44	0.39	0.29	5.71	1.87	1.91
Dec	1.28	2.07	0.40	0.35	0.30	5.51	1.85	1.91

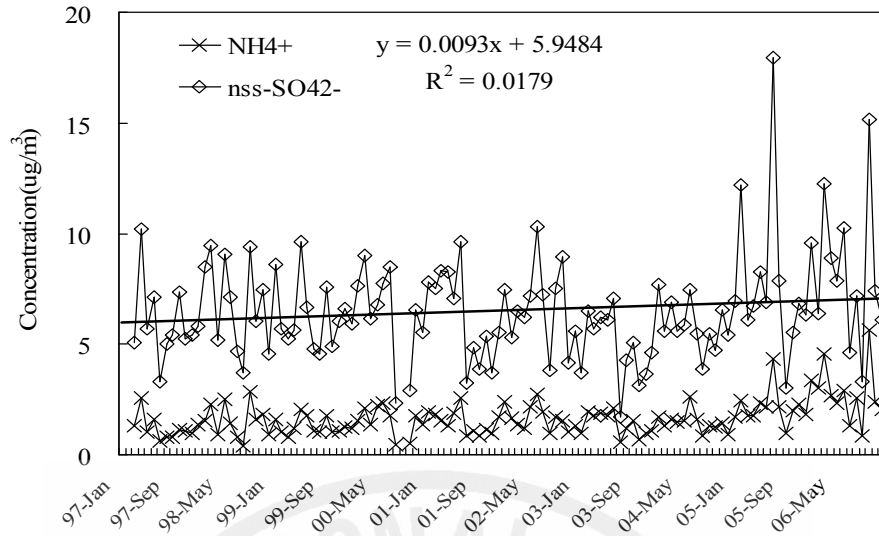


Figure 14. Monthly variations of nss-SO₄²⁻ and NH₄⁺ concentrations between 1997 and 2006.

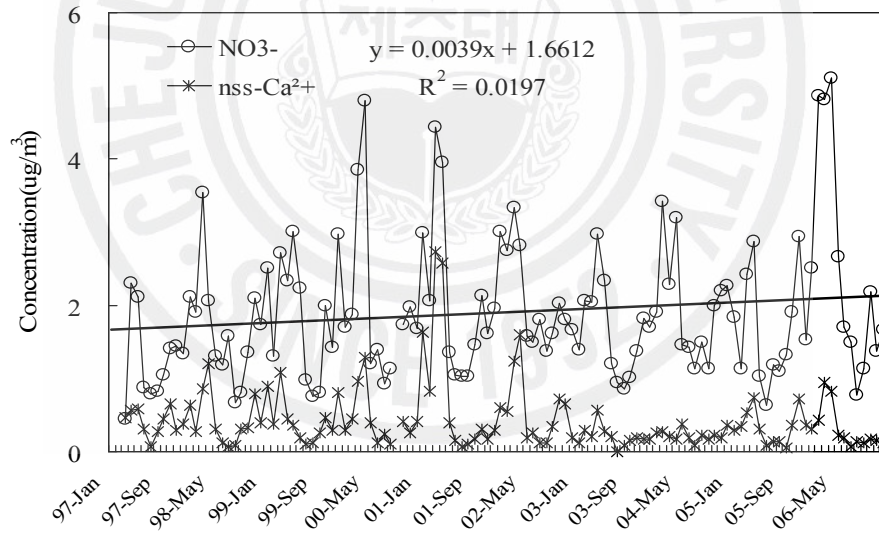


Figure 15. Monthly variations of NO₃⁻ and nss-Ca²⁺ concentrations between 1997 and 2006.

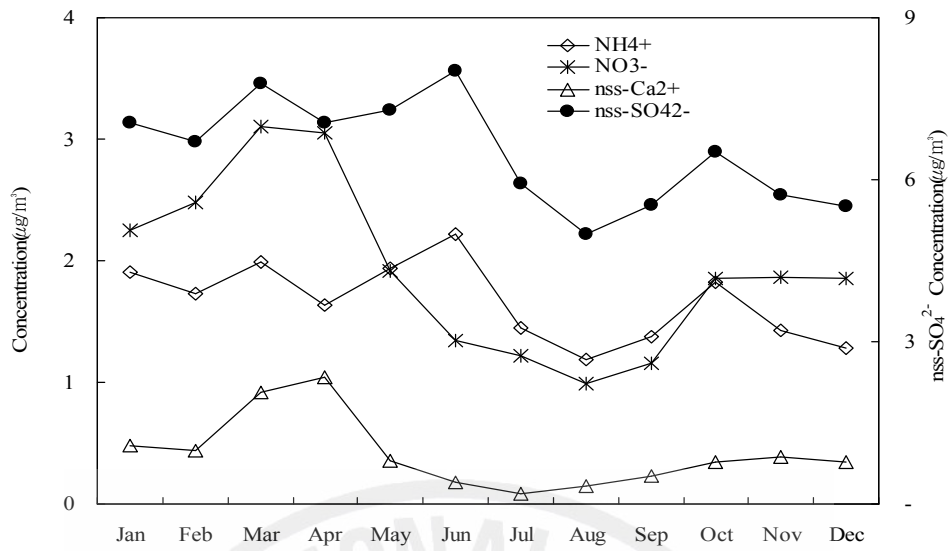


Figure 16. Monthly variations of major water-soluble components in TSP aerosols.

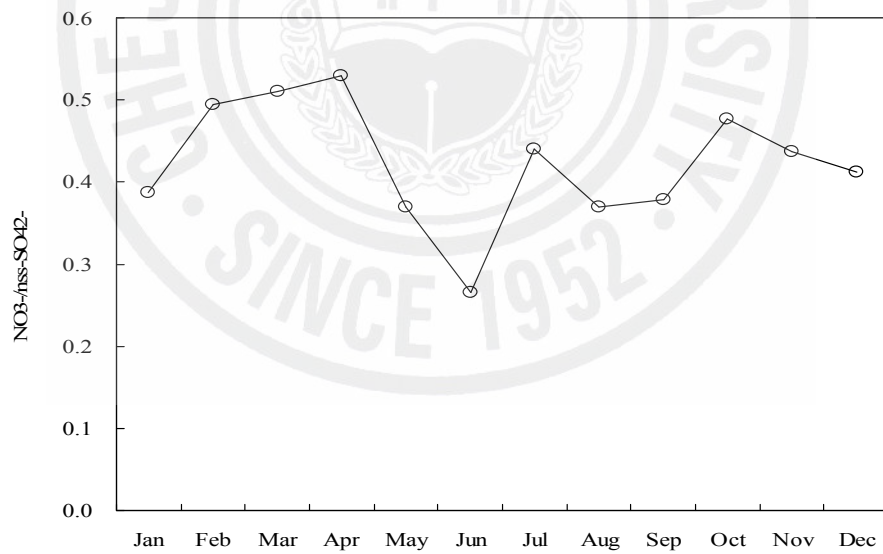


Figure 17. Monthly variation of NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ ratio.

5. 에어로졸 성분의 황사 및 비황사 비교

최근 중국의 급속한 산업화와 산림개발로 인해 사막화가 급속히 진행되면서 황사의 발생과 그 영향 지역에 대한 관심이 커지고 있다. 실제로 중국의 사막화 속도는 60년대 이전에는 매년 $1,560 \text{ km}^2$ 이었으나 21세기 들어 $2,460 \text{ km}^2$ 로 가속화되고 있다 (국립환경연구원, 2002).

한반도에 영향을 미치는 황사는 주로 중국 북부지역에 넓게 퍼져 있는 황토지대, 그리고 몽골과 그 접경지역을 따라 위치한 모래사막과 고비사막에서 발생하고 있다. 이들 지역에서 발생한 모래폭풍은 편서풍을 타고 장거리 이동하며, 중국 동부의 산업지역을 통과하면, 이 지역에서 발생하는 오염물질들과 혼합되어 우리나라에 미치는 영향이 더욱 확대된다. 장거리 이동한 황사가 한반도를 통과할 때 에어로졸 성분의 특성은 그 당시의 기상조건 및 황사의 이동경로, 그리고 황사가 발생한 지역의 토양 특성에 따라 달라지고, 또 피해 지역의 대기조성 등과 같은 여러 요인들이 복합적으로 나타난다. 그 중에서도 발생지역의 토양 특성은 황사의 주요 성분인 토양성분의 특성을 결정하는 중요한 요소이다(한진석 등, 2004). 대기 에어로졸의 발생은 자연적 발생원과 인위적 발생원으로 나눌 수 있다. 자연적으로 발생하는 에어로졸은 토양기원 입자, 해염 입자, 화산활동에 의한 입자 등이 주종을 이룬다. 특히 바람에 의해 토양에서 배출된 입자의 양이 자연발생 에어로졸 양의 대부분을 차지하고 있으며 이 양은 인위적 발생량보다 많다(이용기 등, 2002).

또한 장거리 이동되는 황사의 성상은 발원지에서의 토양 성분 외에도 이동과정에서 가스상 물질인 이산화황이나 질소산화물이 입자표면에 흡착되어 황산염이나 질산염이 생성되는 것으로 조사되고 있다(박민하 등, 2002). 이 중 에어로졸 생성에 중요한 역할을 하는 주도적인 물질인 황화합물은 대류권 하부에 주로 2일에서 1주일 정도 체류하면서 보통 수백에서 수천 km까지 이동이 가능하다. 대기 중에 배출된 SO_2 는 장거리이동 과정 중에서 황산염인 입자상으로 변환하여 에어로졸 상태로 존재하고, 지구복사 체계에 영향을 미친다(김원형 등, 2003). 이 밖에도 SO_2 에서 황산염으로 변환된 에어로졸은 대기 중에 부유하여 몬순지역의 강우 패턴을 변화시키거나 농작물의 감소, 산성화된 미세 입자의 증가, 그리고

시정 장애현상 유발 등 광범위한 영역에 걸쳐 대류권 화학 메카니즘에 영향을 미치고 있는 것으로 보고되고 있다(Huebert *et al.*, 1998).

제주도는 한반도와 100 km 이상, 중국과는 500 km 이상, 일본과는 250 km 이상 떨어져 있고 자체적인 오염원이 거의 없는 청정지역이다. 그리고 오염물질이 동아시아 내륙에서 대기를 통해 대양으로 이동하는 중간 지점이기 때문에 장거리 이동 오염물질들의 화학적 특성을 파악하기에 좋은 위치에 있다(Park *et al.*, 2004; 김원형 등, 2003).

본 연구에서는 이러한 제주도 고산지역에서 10년간 채취한 TSP 에어로졸 성분의 농도 분석 결과를 기초로 이러한 황사의 영향을 조사하였다. 1997년부터 2006년까지 강수량이 3 mm 이상인 경우를 제외한 총 1,077개 시료 중에서 황사와 비황사 일의 시료수는 각각 55개와 1,022개이었다. 그리고 이러한 황사와 비황사 시기의 TSP 에어로졸 성분의 농도를 Table 6에 수록하였다. 또 황사와 비황사 시의 각 성분들의 농도를 Figure 18~20에 비교하였다.

우선 황사와 비황사 시 수용성 성분의 농도를 비교해 보면, 황사 시에는 $nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > Na^+ > nss-Ca^{2+} > NH_4^+ > Mg^{2+} > K^+$ 의 농도 순서를 보였다. 그리고 비황사 시 농도는 $nss-SO_4^{2-} > Na^+ > NO_3^- > NH_4^+ > Cl^- > K^+ > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 의 순으로 나타났다. 두 시기에 가장 큰 차이를 보인 성분은 $nss-Ca^{2+}$ 이고, 각 성분의 농도비는 비황사에 비해 황사 시에 1.0~6.9배의 농도차를 나타내었다. 이 중 가장 큰 농도차를 나타낸 $nss-Ca^{2+}$ 의 경우, 황사와 비황사 시에 각각 2.44, 0.35 $\mu g/m^3$ 로, 두 시기에 6.9배 정도의 농도차를 나타내었다. 그리고 인위적 기원의 성분들은 NO_3^- 성분이 황사와 비황사 시에 각각 4.43, 1.88 $\mu g/m^3$ 로, 황사 시에 2.4배, $nss-SO_4^{2-}$ 이 각각 8.26, 6.47 $\mu g/m^3$ 로 황사 시에 1.3배 더 높은 농도를 나타내었다. 이에 반해 NH_4^+ , Na^+ 의 황사와 비황사 시 농도비는 각각 1.0배와 1.4배로 NH_4^+ 은 황사 시에 큰 영향을 받지 않는 반면, Na^+ 은 황사 시에 다소 농도가 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과들을 종합해 보면 대체적으로 황사 시 대부분 성분들의 농도가 증가하는 경향을 보였고, 특히 토양기원의 $nss-Ca^{2+}$ 농도가 크게 증가하였고, 다음으로 NO_3^- 의 농도가 상승하였다. 반면에 나머지 성분들은 이들 두 성분에 비해 상대적으로 낮은 증가율을 나타내었다. 일반적으로 Ca^{2+} 은 대표적인 토양기원의 성분으로 주로 $CaCO_3$ 상태

로 토양에 함유되어 있는 것으로 알려져 있다. 반면에 NO_3^- 은 인위적 기원의 성분으로 에너지 사용과 관련이 크다. 그러나 황사 시에 서로 발생기원이 다른 이들 두 성분의 농도가 함께 증가하는 것은 황사 입자가 중국의 동부를 통과하는 동안에 질산과 같은 산성 물질과 중화반응을 일으키거나 질산염을 흡착한 상태로 유입되고 있음을 의미하는 결과이다.



Table 6. Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of the water-soluble aerosol components in Asian Dust (AD) and Non-Asian Dust (NAD) storm days during the year of 1997 and 2006.

Components	AD	NAD	AD/NAD
	Mean \pm SD	Mean \pm SD	
NH_4^+	1.69 \pm 1.55	1.67 \pm 1.52	1.0
Na^+	2.84 \pm 1.88	1.99 \pm 1.35	1.4
K^+	0.60 \pm 0.36	0.39 \pm 0.35	1.5
nss- Ca^{2+}	2.44 \pm 2.34	0.35 \pm 0.46	6.9
Mg^{2+}	0.65 \pm 0.61	0.28 \pm 0.22	2.3
nss- SO_4^{2-}	8.26 \pm 5.15	6.47 \pm 4.84	1.3
NO_3^-	4.43 \pm 2.86	1.88 \pm 1.56	2.4
Cl^-	3.98 \pm 3.42	1.66 \pm 1.99	2.4

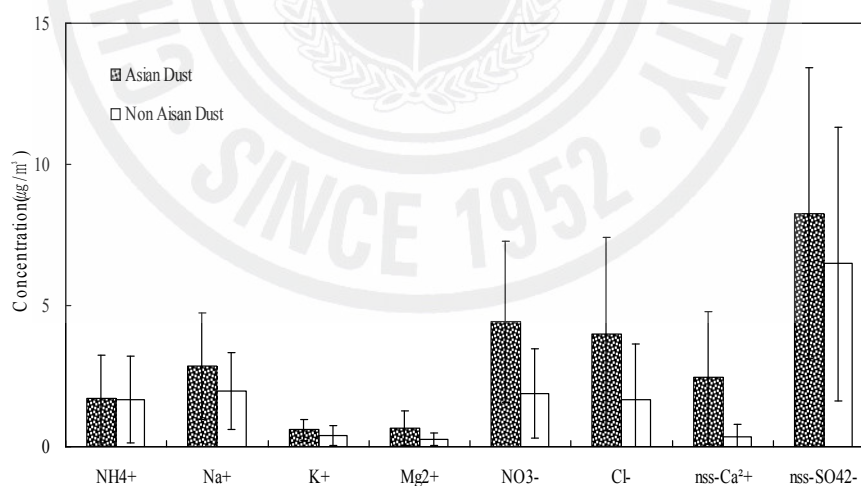


Figure 18. Comparison of the concentrations of water-soluble components between Asian Dust and Non-Asian Dust storm days.

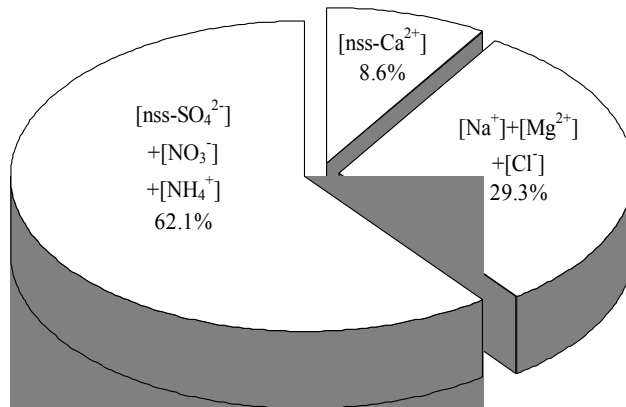


Figure 19. Constitutive ratio of anthropogenic, marine and soilborne components in TSP aerosols during Asian Dust storm periods.

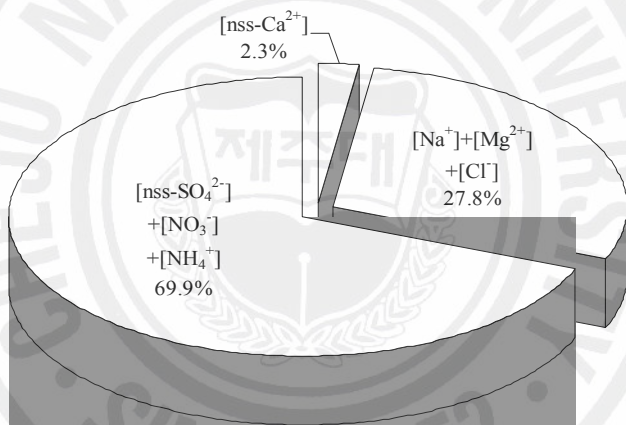


Figure 20. Constitutive ratio of anthropogenic, marine and soilborne components in TSP aerosols during Non-Asian Dust storm periods.

6. 에어로졸 성분의 상관성

고산 지역 TSP 에어로졸을 구성하고 있는 주요 수용성 성분들 간의 상관성을 조사하고, 각 구성 성분들의 발생기원과 특성을 살펴보기 위하여 상관관계를 비교해 보았다. 에어로졸의 수용성 성분들 중에서 대표적인 인위적 기원 물질인 nss-SO_4^{2-} 과 NH_4^+ 의 상관계수를 조사해 본 결과, 이들 두 성분의 상관계수(r)는 0.884의 높은 상관성을 나타내었다.

NH_3 는 대기 중에서 H_2SO_4 와의 반응성이 아주 커서 빠른 속도로 염을 생성하는 것으로 알려져 있다. 그리고 이러한 염은 기후에 영향을 줄 뿐만 아니라 구름의 알베도(albedo)에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Zhuang and Huebert, 1996). 일반적으로 NH_4^+ 은 미세입자에서 H_2SO_4 외에도 HNO_3 , HCl 같은 산성물질과 NH_3 의 반응으로 생성된다. 또 산성을 띤 입자표면에서 반응하여 NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl 과 같은 염을 생성한다. NH_4^+ 염의 안정성은 온도와 상대습도에 따라 다르다고 알려져 있다. 이중 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 이 가장 안정적인 반면, NH_4Cl 은 휘발성이 강해서 NH_3 와 H_2SO_4 의 반응에 의해 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 생성한다. 또한 조대입자에서 NH_4^+ 화합물은 대기 중의 NH_3 나 NH_4NO_3 에서 해리된 NH_3 가 조대입자에서 해염입자 등의 산성물질과 반응을 일으켜 생성된다. 그리고 NH_4NO_3 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 등이 응고나 배기와 같은 물리적 과정을 통해서도 조대입자로 이동한다고 알려져 있다(Yeatman *et al.*, 2001).

다음으로 NO_3^- 과 NH_4^+ 과의 상관성을 보면, 두 성분간의 상관계수는 0.264로 nss-SO_4^{2-} 과 NH_4^+ 보다는 낮은 상관관계를 나타내었다. 그리고 $[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ 와 NH_4^+ 과의 상관계수는 0.843로 비교적 높은 상관성을 나타내었다. 또한 nss-SO_4^{2-} 과 nss-Ca^{2+} 의 상관계수는 0.295로 비교적 낮으나, NO_3^- 과 nss-Ca^{2+} 의 상관계수는 0.565으로 상대적으로 높은 값을 보이고 있다. 그리고 $[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ 와 nss-Ca^{2+} 의 상관계수는 0.433의 상관성을 나타내었다.

미세입자의 대기 에어로졸에서 NO_3^- 은 주로 HNO_3 과 NH_3 가 반응하여 생성된 NH_4NO_3 으로 존재한다. 반면에 조대입자에서는 해염입자와 반응하여 NaNO_3 로 존재한다고 알려져 있다. 따라서 미세입자의 NH_4NO_3 은 휘발성이 커서 낮은 습도와 높은 온도 하에서 쉽게 가스상인 HNO_3 와 NH_3 로 전환된다. 또한 해염성분

의 농도가 높으면 HNO_3 은 NaCl 과 반응하여 조대입자에서 안정한 NaNO_3 을 생성하거나(Wall et al., 1988), 다른 해염 성분인 MgCl_2 , CaCl_2 와 반응하기도 한다 (Andreae and Crutzen, 1997). 또 HNO_3 은 토양입자의 CaCO_3 과 반응하여 조대입자에서 NO_3^- 염을 생성한다고 알려져 있다(Pakkanen et al., 1996; Plate and Schulz, 1997; Zhuang et al., 1999a; Yao et al., 2003).



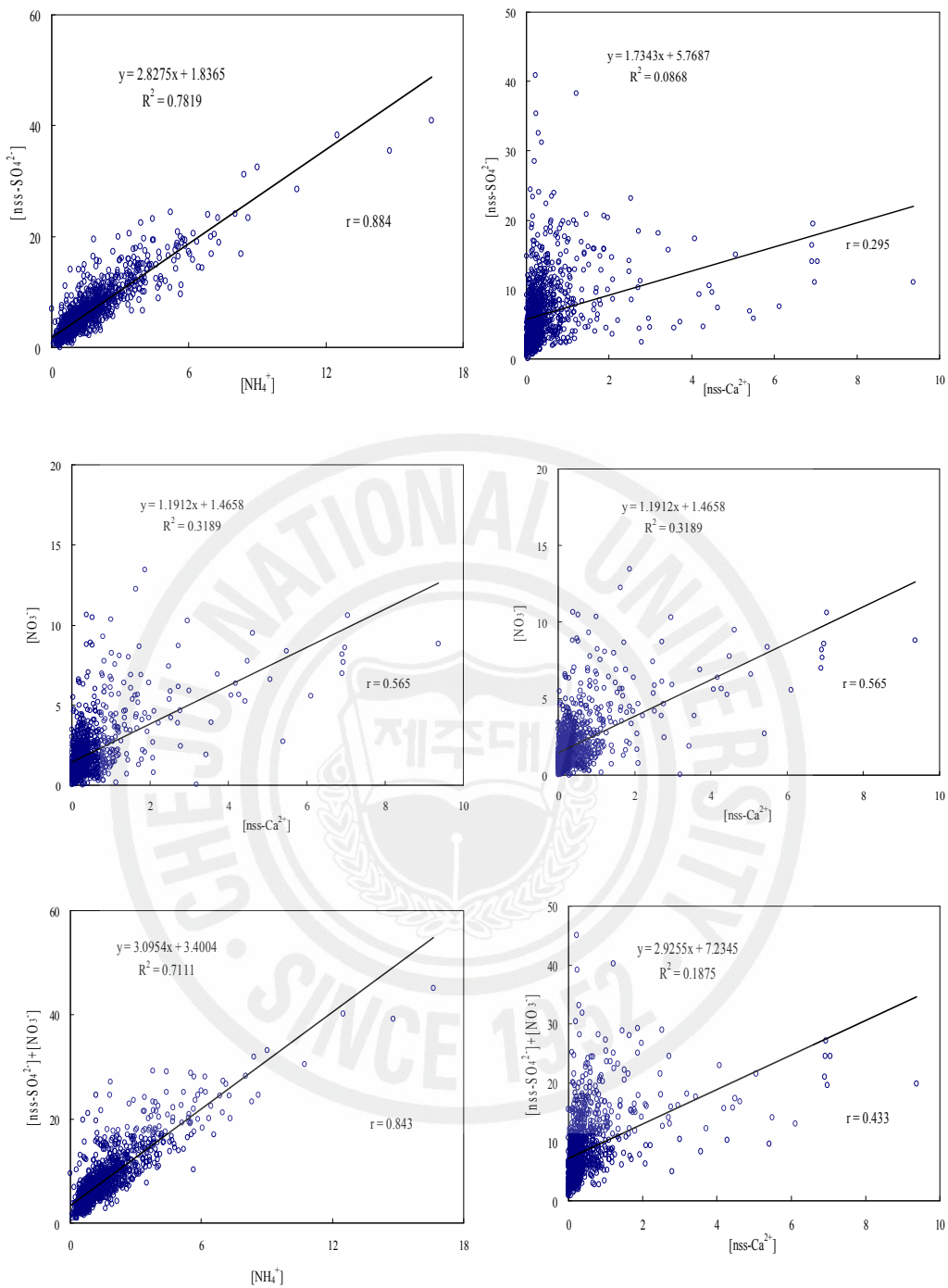


Figure 21. Cross correlations between nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and nss-Ca^{2+} components.

7. 해염의 영향

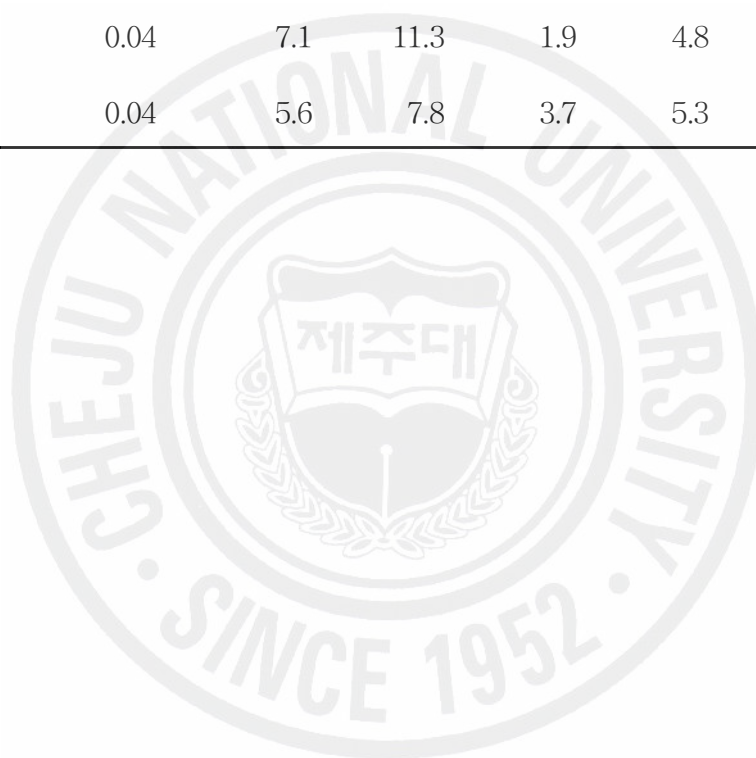
TSP 에어로졸 입자에는 일반적으로 해염성분이 상당량 함유되어 있으며, 제주 지역 에어로졸의 경우 그 영향이 클 것으로 예상된다. 이를 보다 정량적으로 확인하기 위하여 Na^+ 을 지표성분으로 하여 주요 수용성 성분들에 대하여 해수농축계수(seawater enrichment factor, EF)를 다음의 식에 의해 계산하였다(김원형, 2003).

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

식에서 $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ 는 해수 중 Na^+ 와 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 의 농도비이고, $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}}$ 는 에어로졸 중의 Na^+ 와 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 의 농도비이다. 이렇게 계산된 농축인자는 그 값이 1에 가까울수록 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 성분들이 해염으로부터 유입되고, 1보다 클수록 이들 성분들이 해염보다는 다음 요인에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다. 이 식에 의해 연도별과 계절별로 계산한 해양농축계수를 Table 7에 수록하였다. 표에서 보는 바와 같이 본 연구의 경우, Cl^- 의 연도별과 계절별 농축계수는 모두 0.4~0.6의 범위를 보였고, Mg^{2+} 은 1.0~1.5의 범위를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 이들 Cl^- 와 Mg^{2+} 성분은 주로 해염입자들에 의해 TSP 에어로졸에 유입되고 있음을 알 수 있다. 그러나 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ 성분들의 EF 값은 그 범위가 각각 10.7~18.8, 1.9~11.3, 3.7~7.8로 비교적 큰 값을 나타내고 있다. 이는 이들 성분들이 해염입자가 아닌 다른 외부 요인들에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다. 일반적으로 이들 성분들 중에서 SO_4^{2-} 은 인위적 기원, Ca^{2+} 은 토양 기원, K^+ 은 인위적 기원과 토양 기원을 동시에 나타내고 있는 것으로 알려져 있다.

Table 7. Annual and seasonal comparison of seawater enrichment factors.

X	Seawater ratio	$(C_x/C_{Na^+})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{Na^+})_{\text{Seawater}}$				
		Annual	Spring	Summer	Fall	Winter
SO_4^{2-}	0.25	14.6	18.8	12.5	10.7	11.3
Cl^-	1.80	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6
Mg^{2+}	0.12	1.2	1.5	1.0	1.0	1.2
Ca^{2+}	0.04	7.1	11.3	1.9	4.8	4.9
K^+	0.04	5.6	7.8	3.7	5.3	4.8



8. 역궤적 분석에 의한 대기 이동경로 조사

역궤적 분석(backward trajectory analysis)을 실시하여 연구 기간에 채취한 대기 에어로졸 성분의 유입경로를 추적하였다. 제주도는 인구밀도가 낮고 자체 오염원이 거의 없는 청정지역이다. 그러나 제주도 대기질은 외부에서 유입된 미세입자나 여러 오염물질의 영향을 받고 있는 것으로 나타나고 있다. 따라서 측정 기간 동안에 기단의 이동 경로를 추적하면 이러한 오염물질의 장거리 이동 경로를 파악할 수 있다. 이를 위해 고산 지역의 TSP 에어로졸 분석 결과를 기초로 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 성분과 토양 지표 성분인 nss-Ca^{2+} 을 대상으로 역궤적 분석을 실시하여 이들 성분들의 유입 경로를 추적하였다. 이들 성분들의 분석 데이터 중 농도가 높은 상위 5%와 농도가 낮은 하위 5% 시료의 채취 일을 기준으로 이 시기의 기단(air mass) 이동궤적을 추적하여 이들 성분들의 유입 경로를 추적하였다.

역궤적 분석은 미국 해양대기국(NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다. 또한 역궤적 분석에 사용한 풍향, 풍속 자료는 NOAA의 북반구 FNL (FiNaL run at NCEP) 자료를 이용하였다. FNL 자료의 수평격자는 위도와 경도 각각 190.5 km이며, 연직 구조는 지표부터 20 hPa까지 14층으로 구성되어 있다. 또 중국에서 발생한 대기오염물질의 경우 대량 4일 이내에 한반도에 도달한다는 점을 감안하여 역궤적 분석의 모사시간은 5일(120시간)로 설정하였다. 측정 지점의 좌표는 고산 (33.28 °N, 127.17 °E)을 기점으로 설정하였다(국립환경과학원, 2006).

본 연구 기간에 측정된 TSP 대기 에어로졸 시료의 수는 총 1,077개이다. 이 중 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , nss-Ca^{2+} 네 성분에 대해 각 성분의 농도가 높은 순으로 54개(상위 5%)와 반대로 농도가 낮은 순으로 54개(하위 5%)를 선정하였다. 그리고 이 시료의 채취일을 기준으로 역궤적 분석을 실시하였고, 그 결과를 Figure 22~25에 나타내었다.

또한 이를 정량적으로 비교하기 위하여, 제주도를 중심으로 주변지역을 임의로 I(중국대륙), II(한반도 및 시베리아), III(일본 및 북태평양)의 세 구역으로 나누고, 역궤적 분석 결과를 이용하여 제주도로 이동한 기단의 이동경로를 조사하였다.

먼저 인위적 기원의 $nss-SO_4^{2-}$ 경우를 보면, 5% 고농도 시 약 82% 정도가 중국 대륙에서 발원된 공기가 고산 지역으로 이동하였고, 15% 정도가 한반도 및 시베리아 지역에서 발원하여 고산 지역으로 이동하였다. 반면에 5% 저농도 시에는 43% 정도가 중국대륙에서 발원된 공기가 제주지역으로 이동하였고, 43% 정도는 일본 및 북태평양, 나머지 14% 정도는 한반도와 시베리아 지역에서 발원되어 고산지역으로 유입된 것으로 나타났다.

NO_3^- 역시 고농도 시에는 83.3% 정도가 중국대륙으로부터 기단이 유입되었다. 그러나 저농도 시에는 57% 정도가 중국 대륙, 24% 정도가 일본 및 북태평양, 19% 정도가 한반도 및 시베리아 지역에서 발원된 공기가 고산지역에 유입되었다.

NH_4^+ 은 고농도 시에는 78% 정도가 중국대륙으로부터 기단이 유입되었다. 그러나 저농도 시에는 44% 정도가 중국 대륙, 52% 정도가 일본 및 북태평양, 4% 정도가 한반도 및 시베리아 지역에서 발원된 공기가 고산지역에 유입되었던 것으로 조사 되었다.

또한 토양기원인 $nss-Ca^{2+}$ 농도가 상위 5%일 때와 하위 5%일 때 기단의 이동 경로를 비교해 보면, 상위 5%일 때는 약 92.6%가 중국대륙에서 발원한 공기가 제주도 고산지역으로 유입되었다. 반면에 하위 5%일 때에는 29.6% 정도가 중국대륙에서, 63% 정도는 일본지역과 북태평양에서 발원한 공기가 고산 지역으로 유입되었다.

이러한 결과들을 종합적으로 비교해 보면, 인위적 기원의 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ 성분과 토양기원의 $nss-Ca^{2+}$ 농도는 전체적으로 공기 덩어리(air parcel)가 아시아 대륙으로부터 고산 지역으로 이동할 때 훨씬 더 높은 농도를 나타낸 반면, 북태평양으로부터 고산 지역으로 이동할 때는 상대적으로 낮은 농도를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

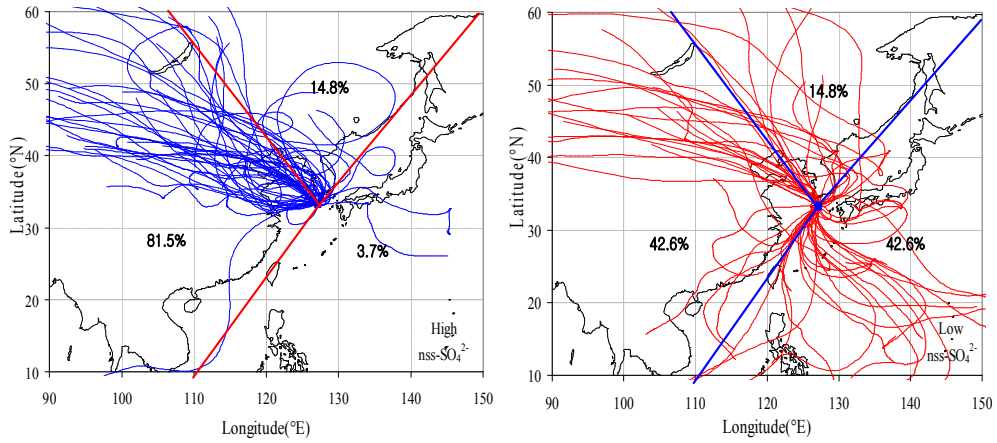


Figure 22. 5-Day back trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of sulfate concentrations.

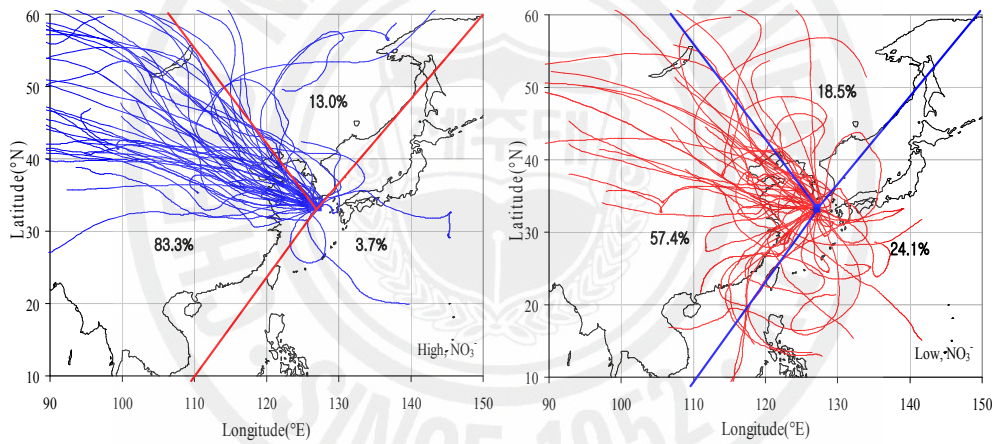


Figure 23. 5-Day back trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of nitrate concentrations.

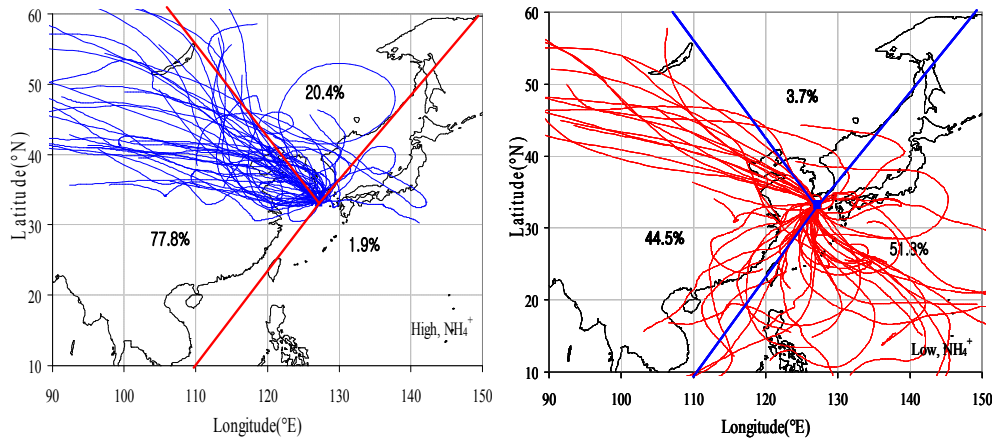


Figure 24. 5-Day back trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of ammonium concentrations.

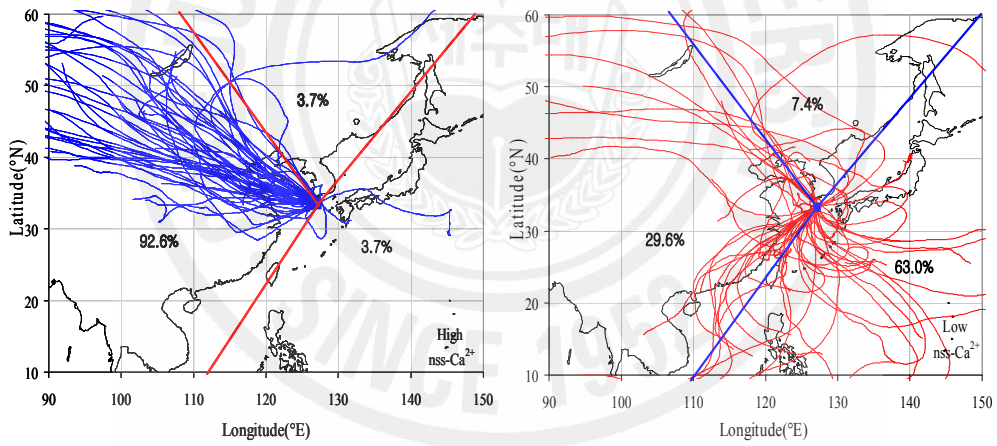


Figure 25. 5-Day back trajectories corresponding to high (left) and low (right) 5% of calcium concentrations.

IV. 결 론

제주도 고산지역에서 1997년 3월부터 2006년 12월까지 총 1,077개의 TSP 에어로졸 시료를 채취하여 수용성 성분을 분석하였다. 그리고 이로부터 황산과 질산 성분의 장기적 변동 및 오염 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 연구기간 중 수용성 성분의 농도는 $nss-SO_4^{2-} > Na^+ > NO_3^- > Cl^- > NH_4^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+}$ 순으로, $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도($6.56 \pm 4.87 \mu g/m^3$)가 가장 높게 나타났다. 그리고 인위적 기원의 성분(NH_4^+ , NO_3^- , $nss-SO_4^{2-}$)들이 69.5%, 해양 기원의 성분(Na^+ , Mg^{2+} , Cl^-)들이 27.9%, 토양 기원 성분($nss-Ca^{2+}$)이 2.6%의 함량을 보였다.
- 2) 연도별로는 $nss-SO_4^{2-}$ 농도가 1997년부터 2002년까지 거의 비슷하나 2003년에는 다소 낮고, 2004년부터 2006년에는 상승하는 경향을 보였으며, 10년간의 장기적 변동은 추세선의 기울기가 0.09로 미소하게 증가하는 경향을 보였다. 또한 NO_3^- 은 추세선의 기울기가 0.0493으로 $nss-SO_4^{2-}$ 에 비해 더 완만한 증가 추세를 나타내는 것으로 확인되었다. 그리고 $NO_3^-/nss-SO_4^{2-}$ 농도비는 추세선의 기울기가 0.0229로, 비해양 황산보다 질산 농도가 상대적으로 더 크게 증가하였고, 이로부터 중국의 에너지 사용 패턴이 서서히 변화되고 있음을 알 수 있었다.
- 3) 계절별로는 $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도가 봄에 가장 높고, 가을에 낮은 농도를 보였다. 또 NO_3^- 의 농도는 봄철에 가장 높고, 겨울, 가을, 여름 순으로 낮은 농도를 나타냈다. NH_4^+ 의 농도는 봄, 여름, 겨울, 가을 순으로 높으나 그 편차는 작은 경향을 보였고, $nss-Ca^{2+}$ 은 봄철의 농도가 여름철에 비해서 6.1배 정도 상승하여 봄철에 황사의 영향이 크게 나타나는 것으로 확인되었다.
- 4) 월별 농도를 비교해 본 결과, $nss-SO_4^{2-}$ 농도는 6월에 $6.56 \mu g/m^3$ 로 가장 높고 8월에 가장 낮은 농도를 나타내었고, 6월에 $nss-SO_4^{2-}$ 농도가 높은 것은 광화학 반응에 의한 2차입자로의 전환과 6월 중에 빈도가 높았던 박무 현상과 관련이 커 보인다. 또 NO_3^- 은 3월 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었고 이러한 원인은 대륙으로부터 이동한 월경성 대기오염물질의 장거리 이동 영향이 크게 나타났기 때문인 것으로 추정된다. $NO_3^-/nss-SO_4^{2-}$ 농도비는 봄, 가을, 겨울에 상승하고

여름에 감소하여 연구기간 동안 황산에 비해 상대적으로 질산의 영향이 더 증가했음을 알 수 있었다.

- 5) 황사와 비황사 시의 농도를 비교해 본 결과, 대체적으로 황사 시 대부분 성분들의 농도가 증가하였고, 황사 시에 nss-Ca^{2+} 은 6.9배, NO_3^- 은 2.4배, nss-SO_4^{2-} 은 1.3배 더 높은 농도를 나타내었다. 반면에 NH_4^+ 은 황사 시에 큰 영향을 받지 않는 것으로 확인되었다. 그리고 NO_3^- 은 산성 물질과 중화반응이나 토양에 흡착된 상태로 유입되고 있는 것으로 추정된다.
- 6) 수용성 성분들 간의 상관계수는 nss-SO_4^{2-} 과 NH_4^+ 이 0.884로 가장 높고, NO_3^- 과 NH_4^+ 은 0.264로 낮았다. 이로부터 이들 성분들은 주로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 등으로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 또한 NO_3^- 과 nss-Ca^{2+} 의 상관계수가 0.565으로 비교적 높은 것으로 보아 HNO_3 과 토양입자가 반응하여 질산염을 생성하는 것으로 추정된다.
- 7) 해수농축계수 조사 결과, Cl^- 와 Mg^{2+} 성분은 주로 해염입자들에 의해 TSP 에어로졸에 유입되고 있으나 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ 성분들은 해염입자가 아닌 다른 외부요인들에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 알 수 있었다.
- 8) 역궤적 분석에 의해 에어로졸 성분들의 유입 경로를 추적해 본 결과, 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 성분과 토양기원의 nss-Ca^{2+} 농도는 전체적으로 공기 덩어리가 아시아 대륙으로부터 고산 지역으로 이동할 때 훨씬 더 높은 농도를 나타낸 반면, 북태평양으로부터 고산 지역으로 이동할 때는 상대적으로 낮은 농도를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

V. 참 고 문 헌

- 1) 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997 ~ 2001년 제주도 고산지역 PM_{2.5} 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
- 2) 강창희, 홍상범, 김원형, 고희정, 이순봉, 송정민 (2006) 1997-2005년 제주시 지역 강수의 산성화 및 중화 특성 연구, 한국대기환경학회지, 22(4), 487-498.
- 3) 강창희, 고희정, Wlodek Zahorowski (2007) 제주도 고산지역의 라돈 및 TSP 에어로졸 농도 특성: 2001-2004년 측정, 한국대기환경학회지, 23(5), 612-624.
- 4) 고희정(2005) 제주도 고산지역 라돈 및 대기 에어로졸의 농도 특성, page50
- 5) 국립환경연구원 (2002) 황사피해 최소화를 위한 대응대책세미나, 국립환경연구원과 시민환경연구소, p8.
- 6) 국립환경연구원 (2004) 우리나라에 침적되는 황산화물의 20%는 중국으로부터 도래, 국립환경연구원 보도자료, 국립환경연구원 대기연구부.
- 7) 국립환경과학원 (2006) 장거리이동 입자상 물질의 화학적 특성과 거동에 관한 연구, 국립환경과학원 보고서
- 8) 김기현, 이강웅, 허철구, 강창희(1997) 제주도 연안해역을 중심으로 한 DMS 농도의 관측, 한국대기보전학회지, 13(2), 161-170
- 9) 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2004) 고산에서 측정한 입자상 질산염 농도 특성; 1998~2002년 PM_{2.5}와 TSP 측정자료, 한국대기환경학회지, 20(1), 119-128..
- 10) 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
- 11) 문광주, 한진석, 공부주, 정일록, Steven S. Cliff, Thomas A. Cahill, Kelvin D. Perry (2006) PMF 분석을 이용한 ACE-Asia 측정기간 중 제주 고산지역 입자상 물질의 입경별 발생원 추정, 한국대기환경학회지, 22(5), 590-603.
- 12) 박경윤, 이호근, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1994) 제주도 고산 측정소에 서의 대기 오염 배경농도 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(4), 252-259.
- 13) 박민하, 김용표, 강창희 (2001) 황사/비황사의 입자 조성 변화: 1993~1996년 봄철고산 측정자료, 한국대기환경학회지, 17(6), 487-492.
- 14) 박민하, 김용표, 강창희 (2002) 비해염 황산염에 대한 질산염의 비로 살펴본 대

- 기오염물질의 변화: 1992~1999년 고산 측정자료, 한국대기환경학회지, 18(3), 247-252.
- 15) 송미정, 이미혜, 문광주, 한진석, 김경렬, 이강웅 (2006) ABC-EAREX2005 미세 에어로졸의 화학적 특성, 한국대기환경학회지, 22(5), 604-613.
 - 16) 이용기, 김종찬, 최승석, 임홍빈, 최양희, 이수문 (2002) 황상현상에 의한 대기오염물질의 농도분포 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 17(2), 71-78.
 - 17) 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1995) 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지 11(3), 245-252
 - 18) 천만영, 김희강(1995) 생성메카니즘에 따른 부유분진 중 입자상 nitrate 농도, 한국대기보전학회지,11(1),37-44.
 - 19) 한직석, 신선아, 공부주, 박문수, 박순웅, 김수진(2004) 황사발생지역에서 토양입자의 화학적 특성, 한국영향평가 13(6), 277-284
 - 20) ACE-Asia Project Prospectus, Feb 26, 2001(http://saga.pmel.noaa.gov/aceasia/prospectus_022601.html).
 - 21) Akimoto, H., J. D. D. Davis, S. C. Liu, and PEM-West A Science Team(1994) Atmospheric chemistry of the East Asian Northwest Pacific region, Global Atmospheric-Biospheric Chemistry, Plenum, New york, 71-82.
 - 22) Andreae, M.O., Crutzen, P.J. (1997) Atmospheric aerosols : biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, Science 276, 1052-1058.
 - 23) Arndt R. L., G. R. Carmichael, and J.M. Roorda (1998) Seasonal source-receptor relationships in asia, *Atmospheric Environment*, 32(8), 1397-1406.
 - 24) Atmospheric Brown Clouds (ABC) Gosan Campaign: East Asian Regional Experiment 2007 (2007) <http://abc-gosan.snu.ac.kr>.
 - 25) Bates, T.S., D.J. Coffman, D.S. Covert, and P.Q. Patricia (2002) Regional marine boundary layer aerosol size distributions in the Indian, Atlantic, and Pacific Oceans; A comparison of InDoEX measurements with ACE-1, ACE-2. and Aerosols 99, J. Geophys. Res., 107, INX 25-1-25-15.
 - 26) Carmichael G.R., Y. Zhang, L.L. Chen, M.S. Hong, and H. Ueda (1996) Seasonal variation of aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 30(13), 2407-2416.

- 27) Carmichael, G.R., M.S. Hong, H. Ueda, L.L. Chen, K. Murano, J.K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shin (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6047-6053.
- 28) Carmichael, G.R.(2003) Emission data, http://www.cgreruiowa.edu/people/carmichael/ACCESS/Emissiondata_main.html, University of Iowa.
- 29) Charlson, R.J., Lagner, H. Rodhe, C.B.L. Eovy, and S. G. Warren (1991) Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic aerosols, *Tellus*, 43AB, 152-163.
- 30) 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), 18461-18469
- 31) Foell, W., C. Green, M. Amann, S. Bhattacharya, G. Carmichael, M. Chadwick, S. Cinderby, T. Haugland, J.-P. hettelingh, L. Hordijk, J. Kuylenstierna, J. Shah, R. Shrestha, D. Streets, and D. Zhao (1995) Energy use, emissions, and air pollution reduction strategies in Asia, *Water, Air, and Soil Pollution*, 85, 2277-2282.
- 32) Hatakeyama, S., K. Murano, H. Bandow, F. Sakamaki, M. Yamati, S. Tanaka, and Akimoto(1995) The 1991 PEACAMPOT aircraft obseration of ozonc, NO_x, and SO₂ over the East Sea, Yellow Sea, and the Sea of Japan, *Journal of Geophysical Research*, 100, 12143-12151.
- 33) Hatakeyama, S., K. Murano, H. Mukai, F. Sakamaki, H. Bandow, I. Watanbe, M. Yamato, S. Tanaka, and H. Akimoto(1997) SO₂ and sulfate aerosols over the Seas between Japan and the Asian continent, *Journal of Geophysical Research*, 12, 91-95
- 34) Hatakeyama, S., K. Mukai, F. Sakamaki, H. Murano, H. Bandow, and Y. Komazaki (2001) Transport of atmospheric pollutants from East Asia. *Water, Air and Soil Pollution*, 130, 373-378.
- 35) Ho, K.F., S.C. Lee, C.K. Chan, J.C. Yu, J.C. Chow, X.H. Yao (2003) Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Hong-Kong, *Atomspheric Enviroment*, 37(1), 31-39.

- 36) Huebert B. and T. Bates (1998) ACE-Asia (Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experimental); project propectus, The 2nd ACE-Asia planning meeting, Nov. 10-13, Cheju.
- 37) Huebert, B.J., T. Bates, P.B. Russell, G. Shi, Y.J. Kim, K. Kawamura, G. Carmichael, and T. Nakajima (2003) An overview of ACE-Asia: Strategies quantifying the relationships between Asian aerosols and their climatic J. Geophys. Res., 108(D23), 8633, doi:10.1029/2003JD003550.
- 38) Husar, R.B., D.M. Tratt, B.A. Schichtel, S.R. Falke, F. Li, D. Jaffe, S. Gassó, T. Gill, N.S. Laulainen, F. Lu, M.C. Reheis, Y. Chun, D. Westphal, B.N. Holben, C. Gueymard, I. McKendry, N. Kuring, G.C. Feldman, C. McClain, R.J. Frouin, J. Merrill, D. DuBois, F. Vignola, T. Murayama, S. Nickovic, E. Wilson, K. Sassen, N. Sugimoto, W.C. Malm. (2001) Asian dust event of April 1998, J. Grophys. Res., 106(D16), 18317-18330.
- 39) Kim, Jiyoung, Soon-Chang Yoon,, Anne Jefferson, Wlodek Zahorowski, and Chang-Hee Kang (2005) Air mass characterization and source region analysis for the Gosan super-site, Korea, during the ACE-Asia 2001 field campaign, Atmospheric Environment, 39(35), 6513-6523.
- 40) Koch, D(2001) Transport and direct radiative forcing of carbonaceous and sulfate aerosols in the GISSGCM, Journal of Geophysical Research, 106, 20311-20332.
- 41) Lee H. S. and B. W. Kang (2001) Chemical characteristics of principal PM_{2.5} species in Chongju, south Korea Atmospheric Environment, 35, 739-746.
- 42) Minoura, H., K. Takahashi, J.C. Chow, and J.G. Watson (2006) Multi-year trend in fine and coarse particle mass, carbon, and ions in downtown Tokyo, Japan, Atmospheric Environment, 3
- 43) Nishikawa, M. and S. Kanamori (1991) Chemical composition of Kosa aerosol (Yeollow sand dust) collected I Japan. *Analytical Science*, 7, 1127-1130.

- 44) Pakkanen, T.A. (1996) Study of formation of coarse particle nitrate aerosol. *Atmospheric Environment*, 30, 2475-2482.
- 45) Park M.H., Y.P. Kim, C.H. Kang and S.G. Shim (2004) Aerosol Composition Change between 1992 and 2002 at Gosan, Korea, *Journal of Geophysical Research*, 109(D19S13), 1-7.
- 46) Pio C. A., M. A. Cerqueira, L. M. Castro, and M. L. Salgueiro (1999) Sulfur and nitrogen compounds variable marine/continental air masses at the southwest european coast, *Atmos. Environ.*, 30(18), 3115-3127
- 47) Plate, E., Schulz, M. (1997) Coarse nitrate formation in a coastal area of the North Sea. *Journal of Aerosol Science* 28(Suppl.1), S333-S334.
- 48) Prosero, J. M. (1999) Long-term measurements of the transport of African mineral dust to the southeastern United States; Implications for regional air quality, *Journal of Geophysical Research*, 104, 15917-15927.
- 49) Sirois. A. and W. Fricke (1992) Regionally representative daily air concentration of acid-related substances in Canada, *Atmospheric Environment*, 26A(4), 593-607
- 50) Streets, D. G., N. Y. Tsai, H. Akimoto, and K. Oke (2000) Sulfur dioxide emissions in Asia in Period 1985-1997, *Atmospheric Environment*, 34, 4413-4424
- 51) Streets. D. (2003) An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000, *Journal of Geophysical Research*, 108
- 52) Streets, D. G., and S. T. Waldhoff (2000) Present and future emissions of air pollutants in China: SO₂, NO_x, and CO, *Atmospheric Environment*, 34, 363-374.
- 53) Tu, F.H., D.C. Thornton, A.R. Bandy, M.S. Kim, G.R. Carmichael, Y. Tang, L. Thornhill, and G. Sachse (2003) Dynamics and transport of sulfur dioxide over the Yellow Sea during TRACE-P, *Journal of Geophysical Research*, 108, 8790.

- 55) Wall, S.M., John, W., Ondo, J.L. (1988) Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. *Atmospheric Environment*, 22, 1649-1656.
- 56) Yao, X., Lau, A.P.S., Fang, M., Chan, C.K., H, M. (2003) Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 1-ionorganic ions. *Atmospheric Environment*, 37, 2991-3000.
- 57) Yeatman, S.G., L.J. Spokes, and T.D. Jickells (2001) Comparisons of coarse-mode aerosol nitrate and ammonium at two polluted coastal sites, *Atmospheric Environment*, 35, 1321-1335.
- 58) Zhang, M., I. Uno, Y. Yoshida, Y. Xu, Z. Wang, H. Akimoto, T. Bates, T. Quinn, A. Bandy, and B. Blomquist (2004) Transport and transformation of sulfur compounds over East Asia during the TRACE-P and ACE-Asia campaigns, *Atmospheric Environment*, 38, 6947-6959.
- 59) Zhuang L. and B.J. Huebert (1996) Lagrangian analysis of the total ammonia budget during Atlantic Stratocumulus Transition Experiment/Marine Aerosol and Gas Exchange, *J. Geophys. Res.*, 101(D2), 4341-4350.
- 60) Zhuang, H., Chan, C.K., Fang, M., Wexler, A.S., 1999a Formation of nitrate and non-sea salt sulphate on coarse particles. *Atmospheric Environment*, 33, 4223-4233.

ABSTRACT

The total 1,077 TSP (total suspended particles) aerosols were collected at the Gosan area, Jeju Island during the year of 1997 and 2006, and analyzed water-soluble components, in order to investigate the long-term variation of sulfate nitrate concentrations and understand the characteristics of air pollution. The concentrations of the water-soluble components of TSP aerosols were in the order of $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ during the study. The concentrations of NO_3^- had been increased rather smoothly compared to that of SO_4^{2-} during the past 10 years in study, and this indicates the change of recent energy usage pattern in China. The concentrations of nss-SO_4^{2-} were high in spring, especially in June, and low in fall, and those of NO_3^- were high in spring, especially in March, and low in summer. The concentrations of nss-Ca^{2+} were 6.1 times higher in spring compared to summer, which could be reasoned by the Asian Dust storm effect. The concentrations of most aerosol components were increased during the Asian Dust period, and the concentrations of nss-Ca^{2+} , NO_3^- , and nss-SO_4^{2-} were 6.9, 2.4, and 1.3 times higher respectively than those of the Non-Asian Dust periods. The backward trajectory analysis has shown that the concentrations of the anthropogenic nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and the soil originated nss-Ca^{2+} have been increased when the air parcels were moved from the Asia continent, on the other hand, they have been decreased when the air parcels were moved from the Northern Pacific into Gosan area.