

토양 성분이 입자 특성에 미치는 영향: 제주도 고산에서의 1994년 측정결과 모사

Effects of Crustal Species on Characteristics of Aerosols: Simulation of Measurements at Kosan, Cheju Island, 1994

김 용 표 · 문 길 주

한국과학기술연구원 환경연구센터

(1995년 11월 24일 접수, 1996년 5월 17일 채택)

Yong Pyo Kim, Kil Choo Moon

Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(received 24 November 1995; accepted 17 May 1996)

Abstract

Effects of crustal species on the characteristics of ambient particles were studied by applying a gas-particle equilibrium model, SCAPE, to the measurements at Kosan, Cheju Island during the spring and summer, 1994. Two cases were simulated; the measured composition was used without any modification (case 1), and the metal ion concentrations originated from crust were subtracted from the measured particle composition (case 2).

Total suspended particles (TSPs) were collected by an automatic high volume tape sampler during spring period and by high volume samplers during summer period. The fine particles, PM 2.5, and gaseous volatile species were collected using a filter pack sampler during summer period.

The water soluble ion concentrations were analyzed from all the particle samples. According to the simulation results, the effect of crustal elements on the chemical composition of particles is negligible for both TSP particles and PM 2.5 particles. Acidity of particles measured at Kosan, however, is affected by the change of the concentrations of crustal species, stronger effects for TSP particles than for PM 2.5 particles during summer, and stronger effects during summer than spring for TSP particle. The average pH decrease due to the absence of crustal species was about 0.10 for PM 2.5 particle during summer and 1.51 and 0.85 for TSP particles during summer and spring, respectively. Water contents of PM 2.5 particles for both cases are comparable to each other. Estimated water content of TSP particles for case 2 is higher than that for case 1 by about 4-6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ because salts of metal ions are not hygroscopic.

Key words : Cheju Island, gas-aerosol equilibrium, crustal species

1. 서 론

동북아시아 지역은 전세계적으로 경제발전속도가 빠른

지역이며, 특히 중국은 최근 연평균 경제성장률이 약 10%를 유지하고 있으며, 이 추세는 앞으로도 상당기간 동안 계속될 전망이다. 따라서 동북아시아 국가의 대기 오염물질 배출량은 막대한 양이며, 계속 증가할 전망이

다. 중국은 이 지역의 SO_x와 NO_x 배출량의 많은 부분을 차지하고 있으며, 이 지역의 주풍이 서풍이기 때문에, 이 지역에서의 산성물질의 강하(acid deposition)량이 증가할 가능성이 크다. 또한 여름철에는 일본에서 배출된 오염물질이 주풍인 남서풍, 남풍을 타고 한반도와 아시아 대륙으로 이동할 가능성이 높다.

대기 중의 산성도는 사람의 건강에 피해를 줄 뿐 아니라(National Research Council, 1990; Spengler, 1990), 각종 시설 및 작물에 피해를 준다고 알려져 있기 때문에(Seinfeld, 1986), 그 정도를 정확하게 아는 것이 중요하다.

또한 이 지역은 토양 입자를 포함한 부유분진의 배출량이 매우 높은 지역이다. 매년 봄에 발생하는 황사현상 때에는 약 20 Mton의 토양 입자가 동북 아시아의 건조 지역으로부터 중국, 한반도, 일본, 태평양으로 이동, 강하한다(Chung, 1992). 이런 황사 기간 중에는 서울의 TSP농도가 500 g/m³ 정도까지 올라가는 경우도 관측되었다(이민희 등, 1988). 황사 현상 외에도, 일본을 제외한 이 지역 나라들은 비포장 도로와 공사장에서 비산분진 등으로 인해 부유분진의 농도가 높은 것으로 알려져 있다(Fujita *et al.*, 1992). 토양 입자의 주 성분 중의 하나는 Si와 Al 외에도 염기성인 Ca, Mg, K 등의 산화물, 또는 탄산염이다. 따라서 토양 입자의 염기성 성분은 각종 산성 대기오염물질과 장거리 이동 중에 반응하여 기체상, 입자상 대기오염물질의 조성과 농도에 큰 영향을 줄 수 있다. 예를 들면, 이민희 등(1989)은 1988년 4월 중의 평상시의 빗물의 pH는 4.7~5.9의 범위를 나타내지만, 황사 현상시의 빗물의 pH는 6.0~6.7 정도라고 보고하였다.

대기오염물질의 이동과정에서 기체상 물질은 온도, 습도, 일사량 등의 각종 기상조건에 따라서 대기 중에서 반응, 응축, 응집 등의 과정을 통하여 HCl, HNO₃ 등의 기체상 물질과 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺과 각종 유기물 등의 입자상의 2차 오염물질을 생성한다. 더구나 기체상과 입자상의 2차 오염물질은 아시아 대륙이나 일본으로부터 한반도에 도착하는 시간 정도면 평형에 도달할 것으로 예상된다. 토양 성분의 양이온, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺은 포화중기암이 매우 낮기 때문에, 거의 모든 양이 입자상에 있게 된다. 따라서, 입자에 있는 토양 성분의 농도에 따라 휘발성 산성 물질인 NO₃와 Cl⁻의 입자에서의 평형 농도가 좌우되고, 이에 따라 휘발성 염기 물질인 NH₄⁺의 평형 농도, 입자 수분함량, 입자 산성도들도 결정된다. 한 예로 이민희 등(1988)은 1988년 봄에 황사현상시와 평상시의 입자를 포집, 분석한 결과

황사시의 TSP농도는 평상시의 세배 이상이었지만, 황사시 NH₄⁺의 농도는 평상시의 70% 정도에 불과한 7.26 μg/m³임을 밝혔다.

따라서 토양 성분의 입자가 어느 정도 산성 대기오염물질을 중화시키고 입자 조성에 영향을 주는 가를 파악하는 것은 대기오염물질의 동북아시아지역에서의 장거리 이동을 정확하게 이해하고 국부적인 대기오염 현황을 이해하기 위해서 매우 중요한 문제이다. 토양 성분의 대기 중 입자 특성에 대한 영향을 직접적으로 보기 위한 방법은 입자내의 토양성분의 농도를 변화시켜 가면서 다른 오염물질의 기체, 입자상에서의 농도 변화와 입자의 여러 특성의 변화를 측정하는 방법이 있다. 그러나 이 방법을 실험적으로 수행하기는 매우 힘들다. 황사 발원지, 중국, 한국, 일본 등에서 입자를 포집하여, 그 조성의 변화를 분석하여 산성 물질의 토양 입자에의 첨가를 연구하는 방법도 있으나(Hirai, 1991), 토양의 영향을 직접적으로 본다고는 할 수 없다. 따라서 모사에 의해 입자내의 토양성분의 농도를 변화시켜 가면서 연구하는 방법이 토양 성분의 영향을 직접 연구할 수 있는 유력한 방법이다.

기체/입자 평형모델은 여러 가지가 개발되어 왔으나(Kim *et al.*, 1993a, 1993b), 토양성분을 고려한 모델은 SCAPE가 유일한 것이다(Kim and Seinfeld, 1995). SCAPE는 입자 산성도 예측(김용표 등, 1995; 김진영 등, 1995; Meng *et al.*, 1995; Saxena *et al.*, 1993)과 수분함량 계산(김용표 등, 1995; 김진영 등, 1995; Meng *et al.*, 1995), 열역학적 특성 예측(Kim *et al.*, 1994)에 사용되었다. SCAPE는 기체상과 입자상의 Na⁺, SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, Cl⁻, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 농도의 합과 그 때의 온도, 상대습도 자료로부터, 이들 오염물질의 기체/입자상의 분배정도 및 입자상의 상(고체, 수용액)을 예측하며, 이에 수반하여 입자상의 수분함량과 입자산성도를 예측하는 모델이다.

우리 나라의 대표적인 청정지역인 제주도 서단에 위치한 고산 측정소는 우리 나라의 배경농도와 동북아시아 지역에서의 대기오염물질의 이동을 측정하는 데 좋은 조건을 갖추고 있어서 최근 활발한 연구가 진행중인 곳이다(김용표 등, 1995; 박경운 등, 1994; 심상규 등, 1994; 홍민선 등, 1992). 이 곳에서 한국과학기술연구원 시스템공학연구소에서 1994년 3월~4월에 총부유분진을(김용표 등, 1996a, 1996b), 한국과학기술연구원 환경연구센터에서 7월~8월에 미세입자(PM 2.5)와 총부유분진, 기체상 오염물질을 측정하였다(김용표 등,

1996c). 이 논문에서는 그 두 측정 결과를 바탕으로 토양 성분 수용성 무기이온이 입자의 여러 특성에 미치는 영향을 SCAPE를 이용하여 연구하므로써 이 지역에서의 대기오염 특성 중 토양성분의 영향을 파악하고자 하였다.

2. 측정 및 분석

제주도 고산에서의 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 측정하였다. 측정소에서 약 100 m 북동쪽에 기상청 고산고층레이더기상대가 있다(박경운 등, 1994).

봄 측정기간은 1994년 3월 11일부터 4월 19일까지였으며, 총부유분진을 포집하여 수용성 이온을 분석하였다. 입자는 자동입자포집기(Kimoto Model 195A High Volume Tape Sampler)로 포집하였고 포집시간은 6시간, 또는 24시간 간격으로, 포집유량은 분당 약 170 l였다. 24시간 포집할 경우에는 일반적으로 정오쯤 입자포집을 시작하였고 하루에 6시간씩 4번 포집한 경우에는 분석결과를 24시간 평균으로 환산하였다. 따라서 일평균의 기준시간은 그 날 낮 12시부터 다음 날 낮 12시까지이고 이 기간 동안 39 set의 일평균 결과가 나왔다.

시료 중 양이온(NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) 및 음이온(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)을 분석하였다. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 양이온은 원자흡광분광광도법으로(Atomic Absorption Spectroscopy) 분석하였으며, NH₄⁺ 이온은 주로 indophenol법으로 분석하였으며, 일부는 Na⁺, K⁺과 함께 ion chromatography(IC)법으로 동시에 분석하여 indophenol법에 의한 분석 결과와 비교하였다. SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 등 음이온은 Dionex사의 DX-100 Ion Chromatograph를 사용하여 분석하였다.

여름 측정기간은 1994년 7월 19일부터 8월 10일 동안이었으며 이 동안 21 set의 일평균 결과를 얻었다. 미세입자는 cut point가 2.5 μm인 cyclone(AIHL)을 통과한 대기를 직경 47 mm인 3단 filter pack을 이용하여 유속 10 lpm으로 오전 9시부터 다음날 오전 9시까지 24시간 동안 입자를 포집하였다. 첫째 단에서는 teflon(Gelman사) 거름종이를 이용하여 입자를 포집하였고, 두번째와 세번째 단에는 citric acid함침 거름종이와 Na₂CO₃함침 거름종이를 설치하여 기체상의

NH₃과 HCl, HNO₃을 각각 포집하였다. TSP는 고유량 총부유분진 포집기(hi-vol sampler)를 이용하여 분당 약 1 m³으로 여섯 시간씩 연속적으로 포집하였고, 결과는 일평균으로 환산하였다. 사용한 거름종이는 teflon을 입힌 glass fiber 거름종이이다(Pallflex).

시료 중 양이온(NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) 및 음이온(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)을 분석하였으며, filter pack sampler의 이온 분석은 한국과학기술연구원 환경연구센터에서, TSP의 이온 분석은 제주대학교 화학과에서 수행하였다. 한국과학기술연구원의 분석방법은 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 양이온은 원자흡광분광광도법으로(Atomic Absorption Spectroscopy, Hitach HACH DR/3000) 분석하였으며, NH₄⁺ 이온은 indophenol법으로, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 등 음이온은 Dionex사의 DX-2000: Ion Chromatograph를 사용하여 분석하였다. 제주대학교의 분석방법은 앞에서 설명한 봄철 분석방법과 같다. 두 기관에서 분석에 쓴 표준용액을 서로 교환하여 다시 분석하여 분석의 정확도를 확인하였다.

3. 모 사

모사에 사용한 모델은 SCAPE(Simulating Composition of Atmospheric Particles at Equilibrium)로 기체상과 입자상의 Na⁺, SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, Cl⁻, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 농도의 합과 그 때의 온도, 상대습도 자료로부터, 이들 오염물질이 평형상태에 있을 경우의 기체/입자상의 이들 물질의 분배정도 및 입자상의 상(고체, 수용액)을 예측하며, 이에 수반하여 입자상의 수분함량과 입자산성도를 예측하는 모델이다. 이 모델은 각종 문헌에 나와 있는 평형상수, 이온의 activity coefficient 자료, 조해점(deliquescent point) 자료, water activity 자료들로부터 평형 농도 계산을 하게 된다.

입자와 기체상의 모사는 분석한 이온 농도와 24시간 평균 온도, 습도를 기본 자료로 하여, 수행하였다. 모사는 세 번을 수행하였는데, 첫번째 경우(case 1)에는 분석결과를 그대로 사용하였고, 두번째 경우와 세번째 경우는 입자 중의 이들 세이온의 성분 중 해염 성분에 해당하는 농도를 제외한 농도를 분석결과에서 빼고 모사를 하였는데, 이들 세 이온의 성분 농도가 Na⁺를 기준으로 한 해염 성분의 농도보다 낮을 경우, 두번째 경우(case 2)에는 해염 성분의 농도를 그 이온 성분의 농도로 간주하였으며, 세번째 경우(case 3)에는 그 이온의

측정 농도를 그대로 사용하였다. 두번째와 세번째 경우는 입자의 해염성분은 그대로 두고, 나머지 금속 이온이 토양에서 왔다고 가정하고 토양성분의 영향을 계산한 것인데, 측정오차 등의 원인으로 입자에서의 이온 농도가 해염 농도보다 낮은 경우를 두 가지로 고려하였다. 그러나 실제 모사 결과 두번째와 세번째는 같은 결과를 예측하였기 때문에 이 논문에서는 두번째 경우의 결과만을 검토하였다.

1994년 7월~8월의 입자 자료는 Kim and Seinfeld (1995)에서 제시한 SCAPE 모델을 사용하여 모사하였고, 3~4월 입자 자료는 기체상 오염물질의 측정결과가 없기 때문에 입자에서의 수용성이온 농도로부터 기체상 성분 농도와 입자 특성을 예측하는 SCAPE 모델 (Meng, personal communication)을 이용하였다. 이 모델은 기존의 SCAPE 모델이 기체상과 입자상의 농도자료로부터 이들 농도의 기체/입자상 평형분포를 구하는 것과 달리 입자의 수용성이온 농도 자료만으로부터, 기체상의 대기오염물질은 입자상의 오염물질과 평형에 있을 경우의 기체상 성분 농도와 입자의 고체상 물질 존재여부, 수분함량, 산성도 등을 예측하는 것이다.

입자의 평형시의 조성은 입자 안의 산, 염기성 물질의 농도에 따라 크게 차이가 난다. 이 관계를 나타내는 변수, R은 다음과 같이 정의할 수 있다 (Kim *et al.*, 1993a, 1993b):

$$R = (\text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+}) / 2\text{SO}_4^{2-} \quad (1)$$

변수 R의 값이 2보다 크면 입자는 염기성을 띠고, 2보다 작으면 산성을 띠게 된다. 따라서 R이 2보다 작을 경우에는 휘발성 산성 물질인 NO_3^- 와 Cl^- 는 대부분 기체상에 존재하게 되고, 황산염은 SO_4^{2-} 와 HSO_4^- 로 존재하게 되며, 대부분의 NH_4^+ 는 입자상에 존재하게 된다. R이 2보다 큰 경우에는 황산염은 SO_4^{2-} 으로 존재하며, 황산염을 중화하고 남은 NH_4^+ 는 기체상으로 이동하여 기체상의 HCl 과 HNO_3 과의 평형관계에 따라 이들 두 산성물질을 입자상으로 이동시킨다.

따라서 입자 중의 토양성 양이온을 모사과정에서 제거했을 때, 입자의 R 값의 변화가 2를 통과하게 된다면, 입자의 산성도 변화에 따라 조성이 크게 바뀌겠지만, R 값의 변화가 2를 통과하지 않는다면, 입자의 조성은 크게 바뀌지 않을 것이다. 단 입자의 산성도는 조성과는 달리 민감한 변수이므로 (Kim *et al.*, 1993b) R값의 변화가 2를 통과하지 않더라도 크게 바뀔 수 있다. 수용액 입자의 산성도는 일반적으로 강산성도를 의미하며,

해리된 수소이온농도로 나타내고, pH 단위로 표시하며 다음과 같이 정의할 수 있다 (Kim *et al.*, 1993b).

$$\text{pH} = -\log m_{\text{H}^+} \quad (2)$$

이 때, m_{H^+} 는 수용액에서의 수소이온의 몰랄농도 (molality, mole/kg water)이다.

따라서 부유분진의 산성도는 두 농도에 의해서 좌우된다. 즉 수소이온 농도 (mole H^+/m^3 air)와 수분함량 (water content, g water/ m^3 air)이다. 따라서, 입자의 이온농도는 크게 바뀌지 않더라도 수소이온 농도나 수분함량이 약간만 바뀌어도 입자 산성도는 크게 바뀔 수 있다.

4. 결과 및 고찰

4.1 모사 결과의 정확성 확인

모사의 정확성을 확인하기 위해, 입자상과 기체상 물질의 측정 농도와 예측 농도를 비교하였다. 그림 1에 여름에 측정된 PM 2.5와 TSP의 NH_4^+ 이온 농도에 대하여 나타냈는데 두 입자 크기에 대해 모사와 측정값이 잘 맞는 것을 알 수 있다. 봄에 측정된 결과는 입자상 대기오염물질 농도로부터 기체상 물질의 농도와 입자 특성을 예측하는 것이므로, 측정과 예측 결과를 비교할 수 없다.

NO_3^- 과 Cl^- 이온 농도에 대한 측정 농도와 예측 농도의 비교는 이 기간 동안 HCl 과 HNO_3 의 농도가 모두 검출한계 이하였으므로 때문에 Saxena *et al.* (1993)이 검토하였듯이 오차가 크며, 모사의 정확성을 확인하기 힘들다.

4.2 이온 특성

1994년 여름에 측정된 측정된 입자의 R값의 변화를 계산해 본 결과, 모든 시료의 R값의 변화는 2를 통과하지 않았으므로, 모사 결과도 입자 조성이 토양성 양이온이 없어진다고 하여도 크게 바뀌지 않을 것으로 예측된다. 봄철 측정결과는 입자상 농도만을 알기 때문에 조성 변화를 모사할 수 없다. 그림 2에 측정된 입자상의 토양성 성분 농도를 입력하였을 때 (case 1)와 해염성분을 제외한 토양성 양이온의 농도를 0으로 보았을 때 (case 2)의 입자의 NH_4^+ 이온 농도의 예측 결과를 비교하였는데, 그 농도 차이는 예측한대로 무시할 정도였다.

4.3 입자산성도

그림 3에 입자 산성도 모사결과를 실었다. 여름철

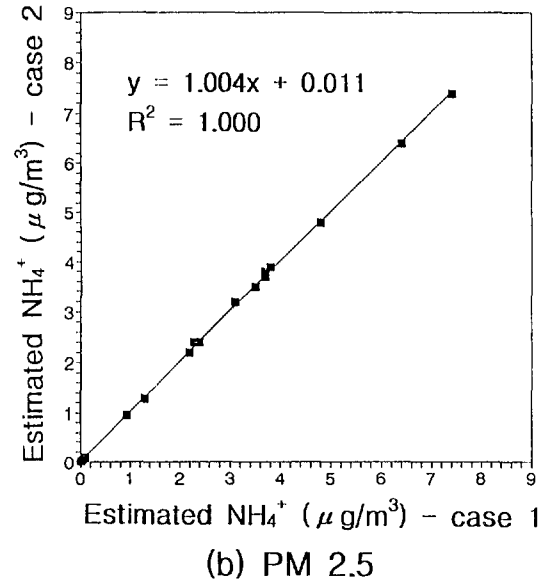
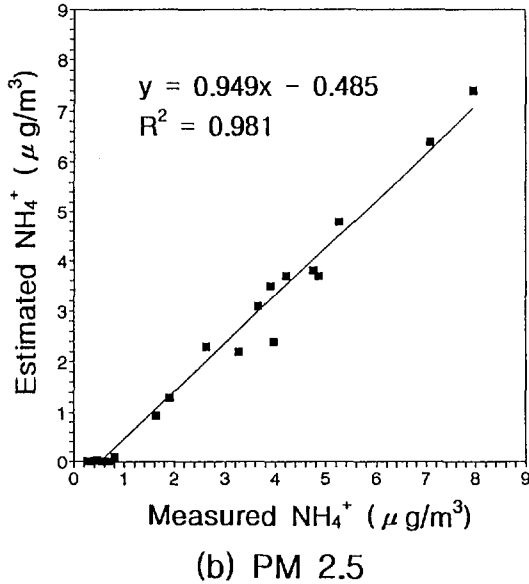
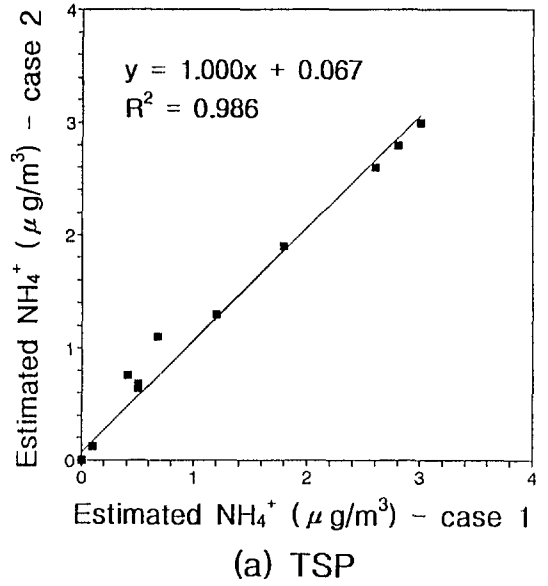
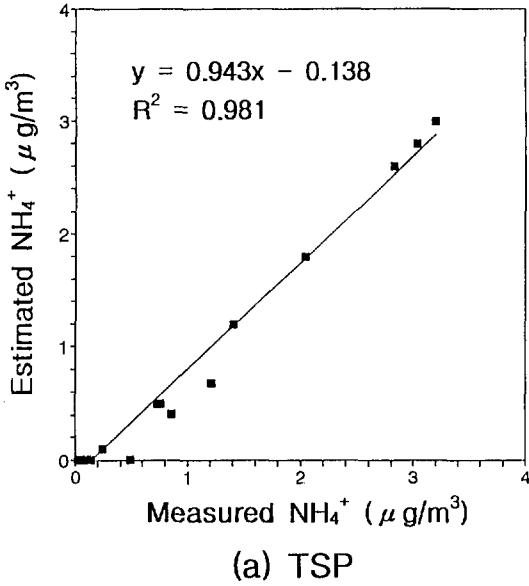


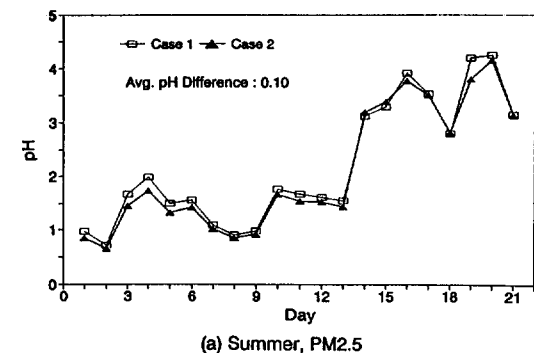
Fig. 1. Scattergram between measured and estimated ammonium concentrations at Kosan, on summer, 1994: (a) TSP, (b) PM2.5.

Fig. 2. Scattergram of estimated ammonium concentrations between case 1 and case 2 at Kosan on summer, 1994, (a) TSP, (b) PM 2.5.

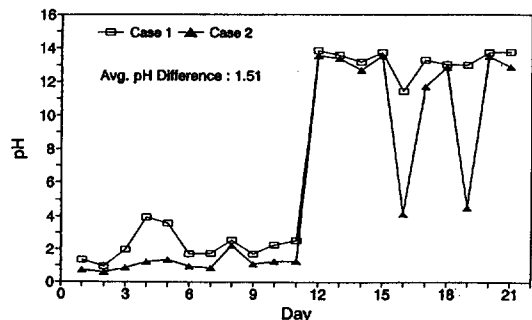
PM 2.5 입자의 경우에는 pH 값은 토양성분을 제거하고 모사한 경우(case 2)가 측정 결과를 그대로 모사한 경우(case 1)보다 평균 0.10 더 높게 예측되었고 TSP 입자의 경우에는 평균 1.51 더 높게 예측되었다.

이는 미세입자보다 조대입자에 토양성분이 더 많이 들어있기 때문으로 일반적으로 토양성분은 조대입자에 많이 있다는 사실을 반영해 주는 것으로 생각된다.

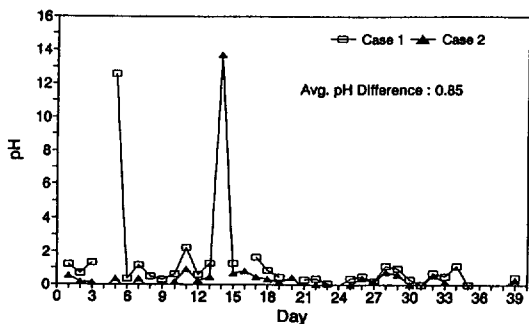
한편 1994년 봄에 측정된 TSP입자의 경우는 평균



(a) Summer, PM2.5



(b) Summer, TSP



(c) Spring, TSP

Fig. 3. Estimated aerosol acidity (pH) for case 1 (with crustal species) and case 2 (without crustal species) at Kosan on 1994, (a) Summer, PM2.5, (b) Summer, TSP, (c) Spring, TSP.

pH 값의 차이가 0.85로 여름철의 PM 2.5 입자보다는 컸으나, 여름철 TSP 입자보다는 작았다. 일반적으로 여름철보다는 봄철에 토양성분이 많다고 알려져 있기 때문에 (황사가 한 예이다) 봄철에 포집한 입자에 토양성분이 더 클 것으로 생각되었다. 이러한 현상은 여름철에 사용한 포집장치와 봄철에 사용한 측정장치가 다르기 때

문에 생긴 것으로 보인다.

표 1은 각 경우에 계산한 입자 수분함량의 평균값이다. PM 2.5 입자의 경우에는 두 경우 모두 거의 같은 수분함량을 나타냈으나, TSP입자의 경우에는 토양성분을 없애고 계산한 경우의 입자 수분함량이 측정된 토양농도 결과를 그대로 사용한 경우보다 평균 $4 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 더 높았다. 이는 K_2SO_4 와 CaSO_4 등의 금속황산염의 평형수분함량이 존재하는 상대습도가 90% 이상으로 높기 때문에 대부분의 상대습도 영역에서는 수분함량이 0에 가깝게 계산되므로, 이들 금속이온이 없을 경우에 존재하게 되는 황산의 수분함량에 비해 매우 작기 때문이다. 즉, 산성 입자에 조해성 (hygroscopicity)이 낮은 토양성분 금속산화물이 첨가되어 양이온이 수용액에 들어갈 경우 입자 수분함량이 오히려 감소한다는 것이다. 단, 여기서 강조할 것은 수분함량 계산에 사용한 water activity 실험결과가 이 두 황산염의 경우에 매우 제한된 상대습도 범위에서만 있고, 연구결과가 적기 때문에, 그 정확도를 높이기 위해 더 많은 연구가 필요하다는 점이다.

Table 1. Estimated aerosol water content for case 1 (with crustal species) and case 2 (without crustal species) at Kosan on 1994.

		(unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
Particle	Season	Case 1	Case 2
PM 2.5	Summer, 1994	27.3	27.4
TSP	Summer, 1994	65.0	69.3
TSP	Spring, 1994	31.8	37.9

그림 2에서 주목할 점은 측정 전반기와 후반기의 입자 산성도의 경향이 큰 차이를 보이는 점이다. 측정된 입자이온 농도와 기상 조건에 대해서는 김용표 등 (1996c)에 자세하게 나와 있다. 요약하면, 측정 전반기에는 한반도와 일본에서 정제된 기단이 고산에 도착하여, 인위적인 기원에 의한 오염물질의 농도가 매우 높았고, 후반부에는 북태평양에서 기단이 고산에 도착하여, 청정한 해양배경 농도를 측정하였다. 또 하나 주목할 점은 측정 후반기의 입자 산성도가 매우 낮아서 pH 값이 12~13까지 올라갔다는 것이다. 이 값은 비현실적으로 높은 값으로 보이지만, 대기 중 입자의 특성을 고려하면 이해할 수 있다. 일반적으로 해수면에서의 바닷물의 pH값은 약 8.0~8.4로서 (Horne, 1969) 상당한 염기성을 보이고 있다. 바닷가에 있는 고산에서는 입자에 해염이 상당히 존재하므로 (특히 TSP 입자의 경우), 이번 모사에 쓰

인 제주도 입자 측정 자료를 보면 후반부에는 H⁺를 제외한 양이온이 음이온보다 많은 당량을 갖은 경우가 많다. 이런 경우 전기중성도 (electroneutrality)에 의해 H⁺보다 OH⁻의 농도가 높아지고, 입자의 수분함량이 보통 수용액 (bulk solution), 비, 안개보다 훨씬 적기 때문에 pH가 12~13까지 증가할 수 있다. 예를 들면, 입자의 잉여 양이온 농도가 약 1 $\mu\text{eq}/\text{m}^3$ 이고 예측된 수분함량은 약 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 인 경우 (비교적 높은 상대습도에 서의 일반적인 입자 수분함량임) pH는 약 14가 된다.

5. 결 론

제주도 고산에서 1994년 봄과 여름에 측정된 PM 2.5와 TSP 입자 조성을 바탕으로 토양성분이 입자 특성에 미치는 영향을 고려하였다. 모사는 측정한 조성을 그대로 사용한 경우 (case 1)와 측정 결과에서 해염을 제외한 금속 성분을 토양에서 온 것으로 간주하여 제거한 경우 (case 2)의 두 경우에 대해 수행하였다. 모사 결과 토양성분의 여부는 입자 조성에는 영향을 거의 미치지 않는 것으로 나타났다. 또한 PM 2.5 입자에 대해서는 전반적으로 토양성분이 입자의 수분함량, 산성도 등의 특성에 미치는 영향이 크지 않은 것으로 나타났다. 이는 미세입자에는 수용성 토양성분 이온의 농도가 높지 않기 때문으로 생각된다. 그러나 TSP 입자에 대해서는 입자 산성도나 수분함량 등이 두 경우에 상당한 차이를 보였다. 입자 산성도는 토양성분이 있을 때가 없을 때보다 봄철에 0.85, 여름철에 1.51 차이가 났다. 이는 토양성분이 주로 조대입자에 존재하기 때문에 입자 산성도에 대한 영향이 더 큰 것으로 보인다. 수분함량은 토양성분이 없을 때 4~6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 오히려 증가하는 것으로 나타났다. 이는 금속 이온의 염들이 일반적으로 조해성이 낮기 때문으로 생각된다.

이 연구는 입자 크기에 따른 특성의 변화를 측정 결과에 대한 모사를 통해 보여주었다. 그러나 이 결과는 한 지역에서의 단편적인 측정 결과를 바탕으로 한 것이기 때문에 미세입자의 생성과정에 대한 지속적인 측정 연구 및 화학적 반응을 고려한 모사 연구가 필요하다. 특히 미세입자와 조대입자의 화학적 조성의 차이에 대한 연구가 필요하다.

사 사

이 논문은 과학기술처의 지원에 의한 한국과학기술연구원 출신연구조사사업 (과제번호 N1370I)으로 작성되

었습니다. 측정을 위해 힘쓰신 제주대학교, 한국과학기술연구원 시스템공학연구소, 환경연구센터 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

김용표, 심상규, 문길주, 백남준, 김성주, 허철구, 강창희 (1995) 제주도 고산지역 입자특성: 1994년 3월 11~17일 측정결과, 한국대기보전학회지, 11(3), 263-272.

김용표, 박세욱, 김진영, 심상규, 문길주, 이호근, 장광미, 박경윤, 강창희 (1996a) 고산에서의 1994년 3월~4월 측정연구: (I) 입자상 오염물질의 이동, 한국대기보전학회지, 12(1), 79-90.

김용표, 김진영, 김성주, 심상규, 문길주, 박경윤, 허철구 (1996b) 고산에서의 1994년 3월~4월 측정연구: (II) 기체상 대기오염물질의 특성, 한국대기보전학회지, 12(1), 91-99.

김용표, 김성주, 진현철, 김진영, 백남준, 이종훈, 문길주, 심상규, 강창희, 허철구 (1996c) 제주도 고산에서의 1994년 여름 측정: (I) 입자 이온 조성, 한국대기보전학회지, 12(3), 311-319.

김진영, 김용표, 심상규, 문길주, 천만영, 김희강 (1995) 서울지역 입자의 수분함량 및 강산성도 예측, 한국대기보전학회지, 11(1), 69-76.

문길주, 심상규, 김용표, 백남준, 박세욱, 송철한, 김진영, 이종훈, 김성주, 진현철 (1994) 서울 지방의 스모그 현상 연구 (III), 한국과학기술연구원.

박경윤, 서명석, 이호근, 장광미 (1994) 제주도 고산 측정소에서의 대기오염 배경 농도 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(4), 252-259.

심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98-104.

이민희, 한의정, 신찬기, 한진석 (1988) 황사현상시 분진의 입도분포와 화학조성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 4(2), 57-66.

이민희, 한진석, 한의정, 신찬기 (1989) 황사현상시 강수의 화학적 성분에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 5(2), 1-11.

홍민선, 이상훈, 이동섭, 강창희, 박경윤 (1992) 제주도 고산에서의 대기오염물질 측정 및 분석에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(4), 257-261.

Chung, Y.S. (1992) On the observations of Yellow Sand (dust storm) in Korea, Atmos. Environ., 26A, 2743-2749.

- Fujita, S., Y. Ichikawa, and R.K. Kawaratani (1991) Preliminary inventory of sulfur dioxide emissions in East Asia, *Atmos. Environ.*, 25A, 1409-1411.
- Hirai, E., M. Miyazaki, T. Chohji, M.H. Lee, M. Kitamura, and K. Yamakuchi, (1991) Effect of Kosa aerosol on inorganic ion components in rainwater collected from Circum-pan-Japan-Sea area, Proceedings of the 2nd IUAPPA Regional Conference on Air Pollution, Seoul, Korea.
- Horne, R.A. (1969) *Marine Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, U.S.A.
- Kim, Y.P. and J.H. Seinfeld (1995) Atmospheric gas-aerosol equilibrium III. Thermodynamics of crustal elements Ca^{++} , K^+ , and Mg^{++} , *Aerosol Sci. Technol.*, 22, 93-110.
- 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.
- 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.
- Meng, Z., J.H. Seinfeld, P. Saxena, and Y.P. Kim (1995) Contribution of water to particulate mass in the south coast air basin, *Aerosol Sci. Technol.*, 22, 111-123.
- National Research Council (1990) *Human exposure assessment for airborne pollutants: Advances and opportunities*, National Academy of Science, Washington D.C., U.S.A.
- Saxena, P., P.K. Mueller, Y.P. Kim, J.H. Seinfeld, and P. Koutrakis (1993) Coupling thermodynamic theory with measurements to characterize acidity of atmospheric particles, *Aerosol Sci. Technol.*, 19, 279-293.
- Seinfeld, J.H. (1986) *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*, John Wiley & Sons, New York, U.S.A.
- Spengler, S.D., M. Brauer, and P. Koutrakis (1990) Acid air and health, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 946-958.