

## 제주도 고산에서의 에어로솔 입경분포별 조성: 1998년 4월 측정 연구

### Aerosol Size Distribution and Composition at Kosan, Cheju Island: Measurements in April 1998

김용표 · 배귀남 · 지준호 · 진현철 · 문길주  
한국과학기술연구원 지구환경연구센터  
(1998년 12월 20일 접수, 1999년 6월 30일 채택)

Yong Pyo Kim, Gwi-Nam Bae, Jun-Ho Ji,  
Hyoum-Cher Jin and Kil-Choo Moon  
*Global Environmental Research Center, Korea Institute of Science and Technology*  
(Received 20 December 1998; accepted 30 June 1999)

#### Abstract

Aerosol mass size distributions were measured at Kosan, Cheju Island in April 1998 and their compositions were analyzed. Microorifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI) was used to collect aerosols. Sulfate and ammonium ions were predominantly present at fine mode of the aerosols while nitrate, chloride, and metal ions were mostly at coarse mode. Based on the size distribution of nitrate, it is suggested that most nitrate were from gas to particle conversion on coarse particles. Non-sea salt (nss) fraction of sulfate accounted for more than 90% of total sulfate mass concentration. In general, ion concentrations in this study are lower than those measured at the same site from the previous studies. Ion balance and chloride ion levels indicates that there had been anthropogenic chloride emission sources near to the site during the measurements.

**Key words** : aerosol size distribution, microorifice uniform deposit impactor (MOUDI), ion composition, Kosan

#### 1. 서 론

대기 중 입자(aerosol)는 빛을 산란, 흡수하여, 도심지역에서는 스모그 등의 대기오염 현상을 일으키며, 지구규모에서는 태양빛의 복사수지에 영향을 미쳐 지구의 환경변화에 기여하는 것으로 알려져 있다. 이러한 빛의 산란, 흡수와 같은 복사수지는 입자의 크기와 조성에 크게 좌우되는 것으로 알려져 있

다(National Research Council, 1996). 또한 입자의 입경분포와 그 조성은 지역규모의 대기오염물질의 장거리이동 정도와 영향을 결정하는 중요한 인자이다. 따라서 대기 중 입자의 입경분포를 측정하고, 입경분포별 화학조성을 파악하는 것은 매우 중요하다.

우리 나라에서는 서울 등의 도심지역에서는 입자의 입경분포와 그 조성을 측정할 예가 더러 있으나(Baik *et al.*, 1996; 백남준 등, 1996, 1994; 이종훈 등,

1995; 이민희 등, 1988, 1986) 청정지역에서의 측정은 많지 않다. 김용표 등(1995)이 제주도 고산에서 1994년 봄에 입경분포를 측정하였으나 조성을 측정하지는 않았다. 일본의 경우도 청정지역에서의 입경분포와 조성 측정은 도심지역에 비해 활발하지 않다.

고산 측정소는 우리 나라의 대표적인 청정지역인 제주도에 있는 측정소로 한반도 지역의 배경 농도와 동북아시아 지역에서의 대기오염물질의 이동을 연구하는 데 좋은 조건을 갖추고 있다(김용표 등, 1996b). 한국과학기술연구원(KIST) 지구환경연구센터는 1998년 4월에 고산에서 입자의 질량농도의 입경분포를 측정하고, 이온성분을 분석하였다. 이 논문에서는, 1) 입자의 입경분포 결과를 검토하고, 2) 이온성분의 입자 크기에 따른 분포를 외국의 결과와 비교, 검토하며, 3) 고산에서 이 기간에 측정된 입자의 배출특성을 밝히고자 하였다.

## 2. 측정 및 분석

측정을 수행한 고산 측정소의 지리적 정보와 국지오염원의 영향에 대해서는 김용표 등(1996b)에 자세히 기록하였다. 측정장소는 제주도 북제주군 한경면 고산리 수월봉(126° 10' E, 33° 17' N)으로 약 70m 높이의 절벽에서 10m 정도 들어온 곳에 있는 콘테이너 박스에서 측정하였다.

대기 에어로솔의 입경분포를 측정하기 위하여 공기채취유량이 30 L/min인 다단 임팩터(MOUDI, Microorifice Uniform Deposit Impactor, model 100, MSP Corp.)를 사용하였다. 이 임팩터는 8단으로 구성되어 있는데 각 단의 분리입자크기(cut size, aerodynamic diameter)는 0.185, 0.33, 0.54, 1, 1.8, 3.2, 5.6, 10  $\mu\text{m}$ 이고, 입구(inlet)의 분리입자크기는 18  $\mu\text{m}$ 이다(Marple *et al.*, 1991). 이 임팩터의 공기 채취유량은 단간의 차압을 측정하여 조절하는데, 임팩터의 입자충돌 기관(substrate)의 종류에 따라 차압이 달라지므로 측정전에 습식가스미터(Wet Gas Meter, model W-NK-10A, Sinagawa Corp.)를 사용하여 공기채취유량과 차압간의 교정곡선(calibration curve)을 구하여 측정시 유량조절에 사용하였다. 임팩터의 기관으로는 직경이 47 mm인 테플론 필터(Teflon filter, F2996-25, zefluor, pore size 2  $\mu\text{m}$ , Gelman Sci-

entific)를 사용하였고, 최종 필터(after filter)로는 직경이 37 mm인 테플론 필터(P5PL037, zefluor, pore size 1  $\mu\text{m}$ , Gelman Scientific)를 사용하였다. 테플론 필터는 측정전과 측정후 24시간 이상 테시케이터에 보관하여 항습시킨 후 분해능이 0.01 mg인 전자저울(M-AP250D, Ohaus)로 질량을 측정하였다. 각단별 불연속적인 임팩터 데이터를 연속적인 분포로 나타내기 위하여 kernel 함수를 응용한 Twomey inversion program을 사용하였다(Twomey, 1975).

제주도는 청정지역으로 입자 농도가 낮을 것으로 예상하여, 시료당 약 48시간 동안 입자를 채취하였다. 즉, 1998년 4월 24일 오전 9시부터 4월 28일 오전 9시까지 2회 연속하여 입자를 채취하였다. 이때 다단 임팩터의 시료유입관은 지상으로부터 약 5m 높이에 설치하였고, 우천시를 대비하여 시료유입관의 입구는 아래를 향하도록 설치하였으므로 이번 측정에서 아주 큰 조대입자는 채취되지 않았을 것이다. 측정시 날씨는 대체로 맑았으며, 4월 25일과 4월 26일 오후에만 바람이 강하게 불었고 그 밖의 날에는 바람이 거의 불지 않는 좋은 날씨였다.

이온 분석은 한국과학기술연구원 지구환경연구센터에서 수행하였다. 분석방법은 다음과 같다. 거름종이를 에탄올 1 ml로 적시고 증류수 19 ml를 가해 전체 20 ml가 되게 하여 거름종이가 든 용기를 초음파추출기에서 이온 용출 한 후에, Whatman 41 여과지로 여과한 용액을 사용한다. 암모늄이온은 인도페놀법으로 분석하였고, 음이온( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )은 이온크로마토그래피(ion chromatography, Dionex 2000i)로, 양이온( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ )의 분석은 원자흡광분광광도법(atomic absorption spectrophotometry, Hitachi ZR8200)으로 분석하였다. 각 성분의 정밀도(precision)는 표준시료를 11회 분석하여 분석치의 표준편차(1 standard deviation)로 정의하였고, 그 값은  $\text{Ca}^{2+}$ : 0.006,  $\text{Mg}^{2+}$ : 0.0006,  $\text{Na}^+$ : 0.0015,  $\text{K}^+$ : 0.0073,  $\text{NH}_4^+$ : 0.020,  $\text{Cl}^-$ : 0.026,  $\text{NO}_3^-$ : 0.037,  $\text{SO}_4^{2-}$ : 0.05 ppm이었다. 정확도(accuracy)는 참값과 분석치의 상대차이로 정의하였으며, 각 성분에 대해  $\text{Ca}^{2+}$ : 2.22%,  $\text{Mg}^{2+}$ : 3.55%,  $\text{Na}^+$ : 3.30%,  $\text{K}^+$ : 3.25%,  $\text{NH}_4^+$ : 4.52%,  $\text{Cl}^-$ : 1.56%,  $\text{NO}_3^-$ : 1.73%,  $\text{SO}_4^{2-}$ : 1.03%이다. 정도관리를 위해 1998년 7월에 한국대기보전학회 측정분석분과위원회 주관으로 실행한 실험실 간 음이온 분석 결과에 의하면, 모든 음이온의 참값

에 대해 5% 이내의 분석치를 나타내었다.

### 3. 결과 및 검토

#### 3.1 일반적 특징

제주도 고산에서 채취한 대기 중 입자의 입경별 질량농도분포와 누적분포를 각각 그림 1과 2에 나타냈다. 그림 1을 보면, 두 시료 모두 조대입자(coarse particles)의 경우 약 4 $\mu\text{m}$ 에서 피크를 나타내지만, 미세입자(fine particles)의 경우 특별한 피크가 없는 분포를 나타내고 있다. 도시 대기 입자의 경우 약 2 $\mu\text{m}$ 을 기준으로 조대입자와 미세입자 영역에서 피크를 갖는 이산형분포(bimodal distribution)를 나

타낸다(박정호와 최금찬, 1997; Whitby, 1978). 그러나 제주도 고산의 경우 다음 절에서 비교, 검토하였듯이 주위에 오염원이 거의 없는 청정지역이므로 미세입자가 적으며, 해변이므로 해염에 의해 조대입자가 많이 생성된 것으로 여겨진다. 누적분포를 나타낸 그림 2를 보면, 고산에서 채취한 대기 입자의 질량중양입경(MMD, mass median diameter)은 2 $\mu\text{m}$  근처임을 알 수 있다.

대기 중 입자의 화학적 조성을 살펴보기 위하여 다단 임팩터의 각 단과 최종 필터에 채취된 입자에 포함된 이온성분의 질량농도를 표 1에 나타냈다. 이온성분 중에서 음이온 농도는 대체로  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$  순인데, #1 시료에서  $\text{Cl}^-$ 이 가장 높게 나타나

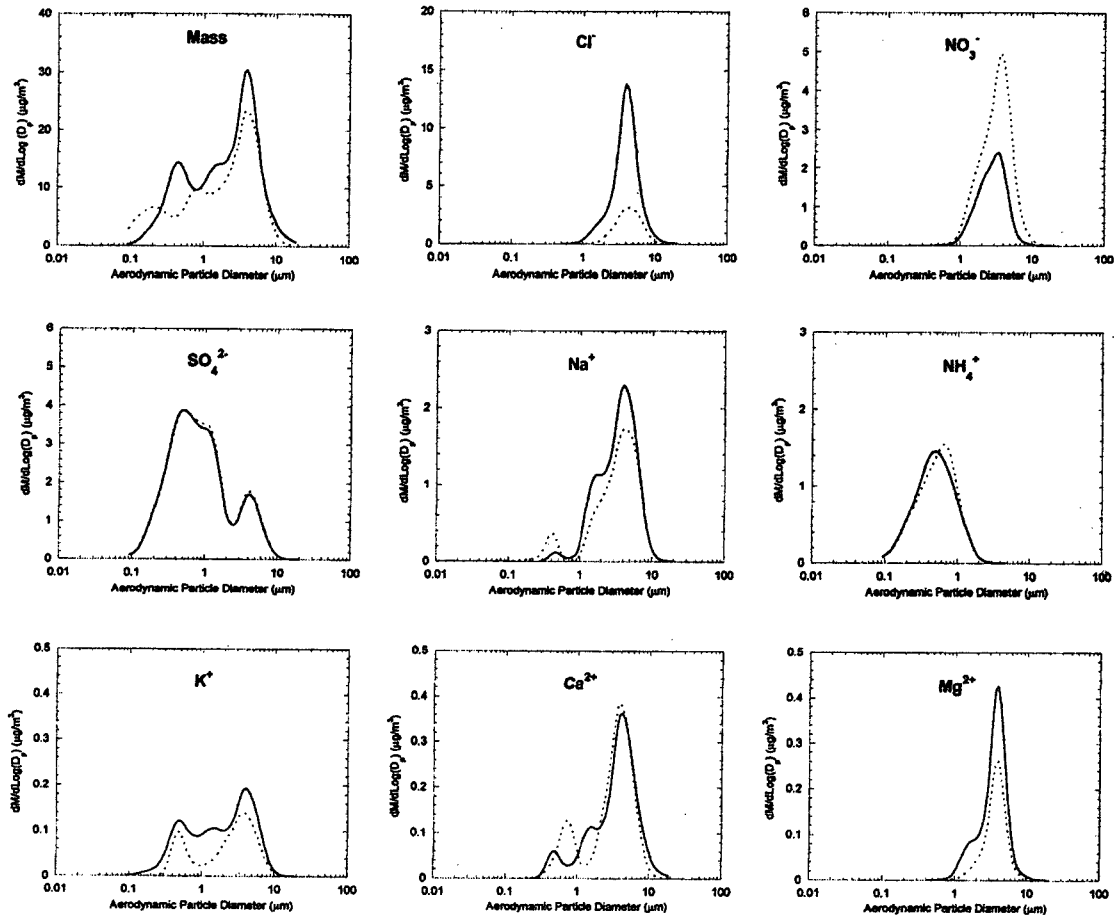


Fig. 1. Size distributions of mass and ion concentrations measured at Kosan in April, 1998 (—: sample #1, .....: sample #2).

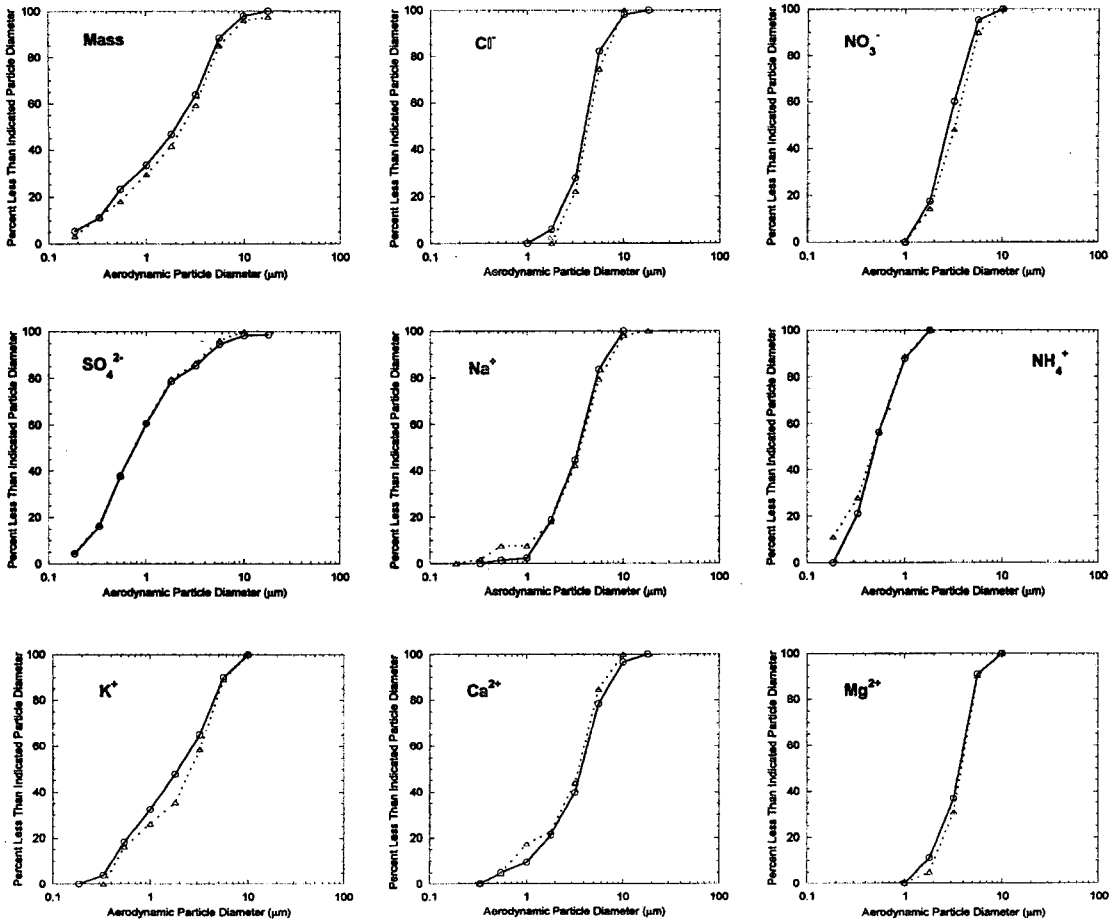


Fig. 2. Cumulative size distributions of mass and ion concentrations measured at Kosan in April, 1998 (—○—: sample #1, ...△...: sample #2).

Table 1. Ion concentrations (in TSP) measured at Kosan in April, 1998.

(unit:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Sample Number	Ion concentrations										Mass
	Anion					Cation					
	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nss SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Total	
#1	5.03	1.12	3.95	3.62	0.11	0.20	0.17	1.29	0.93	12.82	25.63
#2	1.36	2.30	3.97	3.71	0.08	0.20	0.10	1.06	1.06	10.13	19.84

는 특이한 현상이 발견되었다. #1 시료의 질량 농도가 #2 시료보다 높은 데, 그 차이의 대부분이 Cl<sup>-</sup>에 의한 것이다. 이는 그림 1에서도 알 수 있는데, 질량 농도분포에서 #1 시료의 조대입자의 분포가 #2 시료보다 크며, 이 조대입자의 중심은 Cl<sup>-</sup>의 피크 중심과도 일치한다. 이 Cl<sup>-</sup>의 기원에 대해서는 3.3절

에서 검토하였다.

양이온 중에서는 Na<sup>+</sup>과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이 비슷하게 높은 농도를 나타냈다. 일반적으로 알려진 바와 같이 이번 연구에서도 입자 중에서 이온이 약 50%를 차지하고 있다(Warneck, 1988).

이온성분의 입경별 질량농도분포와 누적분포도

각각 그림 1과 2에 나타냈다. 그림 1을 보면, 음이온 중에서  $\text{Cl}^-$ 과  $\text{NO}_3^-$ 는 입경이  $1\mu\text{m}$  이상인 조대입자로 존재하고,  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 조대입자도 있지만 입경이  $1\mu\text{m}$  이하인 미세입자가 보다 많이 존재함을 알 수 있다. 양이온 중에서  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  및  $\text{Mg}^{2+}$ 는 주로 입경이  $1\mu\text{m}$  이상인 조대입자로 존재하고,  $\text{NH}_4^+$ 는 입경이  $1\mu\text{m}$  이하인 미세입자로 존재한다. 그리고  $\text{K}^+$ 는 입경이  $1\mu\text{m}$  이하인 미세입자도 있지만, 입경이  $1\mu\text{m}$  이상인 조대입자로 많이 존재한다. 누적분포를 나타낸 그림 2를 보면, 질량중량입경이 음이온의 경우  $\text{Cl}^-$ 는 약  $4\mu\text{m}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 는 약  $3\mu\text{m}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 약  $0.8\mu\text{m}$ 이고, 양이온의 경우  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  및  $\text{Na}^+$ 는 약  $4\mu\text{m}$ ,  $\text{K}^+$ 는 약  $2\mu\text{m}$ ,  $\text{NH}_4^+$ 는 약  $0.4\mu\text{m}$ 임을 알 수 있다.

이온 농도에서  $\text{Na}^+$ 를 기준으로 하여 해염성분 (Horne, 1969)을 제외한 비해염성분 (non-sea salt fraction, nss fraction)의 입경분포를 그림 3에 나타냈다. 표 1에 같이 제시된 nss  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도는 총  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 90%를 넘었다. 이 결과는 고산에서의 다른 측정결과와도 일치하는 것으로 (Kim *et al.*, 1998; 김용표 등, 1996a), 이 지역에서 측정된 황산염의 대부분이 인위적인 기원에 의한 것임을 다시 한번 보여

주고 있다. 그림 1과 3을 비교하면, 대부분의 해염기원  $\text{SO}_4^{2-}$ 은 조대입자에 집중되어 있음을 알 수 있다.

해양 청정지역에서 입자의 질량분포를 측정할 경우  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  등의 해염성분은 조대입자영역에, nss  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  등의 인위적 오염물질은 미세입자영역에 주로 존재하는 것으로 알려져 있다 (Li-Jones and Prospero, 1998; Gao *et al.*, 1996; Wolff *et al.*, 1986).  $\text{NO}_3^-$ 의 경우에는 인위적인 성분이지만 주로 조대입자영역에 분포하는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 해양조건에서는  $\text{NO}_2$ 와  $\text{HNO}_3$  등의 기체상 질소산화물과 조대영역에 있는 염기성 해염입자사이의 반응으로 인해  $\text{NO}_3^-$ 는 조대입자영역에 있게 된다 (Gao *et al.*, 1996). 또한 황사 등의 조대영역의 토양입자의 농도가 높을 때에는 기체상 질소산화물과 토양입자사이의 반응에 의해  $\text{NO}_3^-$ 는 조대입자영역에 있게 된다 (Gao *et al.*, 1996; Nishikawa *et al.*, 1991; Prospero and Savoie, 1989). 그러나 해양지역이라도 인위적인 기원에 의한 오염물질의 농도가 높을 때에는  $\text{NO}_3^-$ 가 미세입자영역에도 존재할 수 있다. 연료의 연소에 의한 기체상의  $\text{HNO}_3$  농도와 대기 중의  $\text{NH}_3$  농도가 상당히 높을 경우에는 이들의

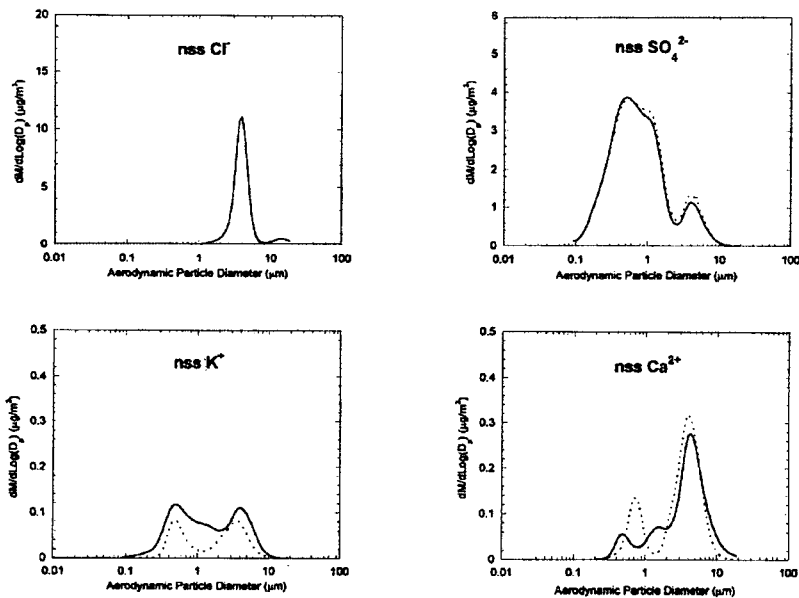


Fig. 3. Size distribution of non-sea salt ion concentrations measured at Kosan in April, 1998 (—: sample #1, .....: sample #2).

결합에 의해 미세입자상의  $\text{NO}_3^-$  농도가 증가할 수 있다(Gao *et al.*, 1996). 따라서 이번 측정결과는 일반적인 해양 청정지역에서의 측정결과와 같은 경향을 보인 것이다.

### 3.2 다른 결과와의 비교

이 결과에서 각 단의 농도를 합하면 TSP 측정결과이므로 같은 장소에서 측정한 TSP 결과와 외국 다른 청정지역에서 측정한 TSP 결과와 비교하였다. 김용표 등(1996a)이 같은 장소에서 1994년 봄에 측정한 결과와 비교하면,  $\text{NO}_3^-$ 와 1번 시료의  $\text{Cl}^-$ 를 제외하고는 질량과 이온 농도가 1994년 봄 결과보다 낮았다. 이는 공기 궤적에 따른 변화인 것으로 보인다. 이번  $\text{SO}_4^{2-}$  결과인 평균  $3.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 은 같은 장소에서 1994년 여름 청정기간에 측정한  $\text{SO}_4^{2-}$  결과인  $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다는 높지만(Kim *et al.*, 1998), 다른 이온 농도나 질량 농도는 이번 결과가 낮았다. 즉 질량농도가 이번 측정의 경우  $19.84 \sim 25.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이지만 1994년 여름 청정기간에는  $38.7 \text{ g}/\text{m}^3$ 이었다. 또, 이번  $\text{SO}_4^{2-}$  결과는 일본의 청정지역인 Oki 섬에서 측정한 값인  $3.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 비슷하다(김용표 등, 1996a). 따라서 이번 측정기간에 측정한 입자는 전반적으로 청정한 조건을 나타내는 것으로 보인다.

같은 장소에서 입경분포별 조성을 측정한 예가 없기 때문에 입경분포별 조성에 대한 직접적인 비교를 할 수 없다. 그러나 Kim *et al.*(1998)이 1994년 여름에  $\text{PM}_{2.5}$ 와 TSP를 측정하여 조성을 측정하였으므로, 조대입자와 미세입자로 크게 구분한 조성은 비교할 수 있다. Kim *et al.*(1998)은  $\text{Na}^+$  등의 금속 성분과  $\text{Cl}^-$ 는 조대입자영역에 ( $\text{TSP}-\text{PM}_{2.5}$ ),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 미세입자영역에 ( $\text{PM}_{2.5}$ ) 질량농도가 집중되어 있고,  $\text{NO}_3^-$ 는 조대입자와 미세입자에 비교적 균일하게 나뉘어 있는 것을 보고하였다. 이 결과는  $\text{NO}_3^-$ 를 제외하고는 이번 측정결과와 같은 경향을 보인 것이다. 이번 측정에서는  $\text{NO}_3^-$ 는 약 15%가  $1 \mu\text{m}$  이하 입자에 분포되어 있고, 나머지는  $1 \mu\text{m}$  보다 큰 입자에 분포하고 있다.

Kim *et al.*(1998)과 같은 경향은 중국 남부 Xiamen에서도 관찰되었다(Gao *et al.*, 1996). Gao *et al.*(1996)은 1992년 5월에 고유량 임팩터를 이용하여 입경분포별 조성을 측정한 결과 non-sea salt (nss)  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 미세입자영역에,  $\text{Na}^+$ 는 조대입자영역에 주

로 분포하지만,  $\text{NO}_3^-$ 는 두 영역에 나뉘어 분포한다고 보고하였다. 이들은 동중국해에서의 선상측정에서는 nss  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 는 각각 미세입자영역과 조대입자영역에 주로 존재하는 것을 관측하였다. 따라서, 이들은 조대입자영역의  $\text{NO}_3^-$ 는  $\text{NO}_2$ 와  $\text{HNO}_3$  등의 기체상 질소산화물의 염기성 해염입자로의 이동으로, 미세입자영역에서는  $\text{NO}_3^-$ 는 인위적인 영향에 의한  $\text{NH}_3$ 에 의한 생성으로 설명하였다. Wolff *et al.*(1986)은 1981~1982년에 대서양상의 버뮤다섬에서 미세, 조대입자의 조성을 측정하였다. 이들도 nss  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NH}_4^+$ 은 미세입자영역에,  $\text{Na}^+$  등의 해염과 토양성분은 조대입자영역에 주로 분포하지만,  $\text{NO}_3^-$ 는 미세입자영역에 1/3, 조대입자영역에 2/3으로 나뉘어 분포한다고 보고하였다.

한편 이번 측정결과와 같이  $\text{NO}_3^-$ 는 주로 조대입자영역에서만 관측된 경우도 있다. Li-Jones and Prospero(1998)은 1994년 4월에 대서양상 바바도스에서 입경분포별 조성을 측정하였다. 이들은 nss  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 미세입자영역에,  $\text{Na}^+$ 는 조대입자영역에 주로 분포하며,  $\text{NO}_3^-$ 는 조대입자에 주로 분포한다고 보고하였다. 한편 Nishikawa *et al.*(1991)은 1988년 봄에 일본 남단 Yaku 섬에서 입경분포와 조성을 측정하였다. 그 결과, 황사가 발생하지 않은 평상시에는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ 는 조대입자영역에,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 미세입자영역에 질량농도가 집중되어 있는 것을 관측하였다.

앞에서 설명한대로 조대입자에  $\text{NO}_3^-$ 가 주로 존재하는 것은 기체상 질소산화물의 염기성 해염입자로의 이동으로, 미세입자영역에서  $\text{NO}_3^-$ 는 인위적인 영향에 의한 생성으로 설명할 수 있다. 따라서, 미세입자영역에서  $\text{NO}_3^-$ 의 농도가 크게 나타나지 않은 것은 이번 측정기간은 비교적 청정한 조건이었다는 것을 의미한다. 이는 표 1에 보인 입자의 질량과 이온 농도에서도 확인할 수 있다. 이번 측정기간에 측정한 농도는 총부유분진(TSP)이며, 이 농도는 같은 장소에서 다른 기간에 측정한 질량과 이온 농도에 비해 전반적으로 낮은 값을 보이고 있다(Kim *et al.*, 1998; 김용표 등, 1996a; 이호근 등, 1995).

### 3.3 입자 조성

입경분포별 입자의 조성에 관한 정보를 얻기 위해 표 2에 MOUDI 각 단에서의 이온당량을 계산하

Table 2. Ion size distribution of aerosol collected at Kosan in April, 1998.

(a) Sample #1

Stage number	Cut size (μm)	Anion (neq/m <sup>3</sup> )				Cation (neq/m <sup>3</sup> )						Anion/Cation	Mass (μg/m <sup>3</sup> )
		Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Total	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Total		
inlet	18	N.D	N.D	1.17	1.17	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	-	-	N.D
1	10	2.82	N.D	0.25	3.07	N.D	0.35	N.D	N.D	N.D	0.35	8.790	0.58
2	5.6	22.51	0.84	3.02	26.37	1.07	1.85	0.44	9.27	N.D	12.62	2.090	2.41
3	3.2	77.09	6.35	7.60	91.04	6.42	3.89	1.07	21.88	N.D	33.26	2.737	6.32
4	1.8	30.86	7.66	5.58	44.10	3.05	1.85	0.74	14.44	N.D	20.07	2.197	4.37
5	1.0	8.55	3.15	14.70	26.39	1.32	1.20	0.67	9.18	6.32	18.68	1.413	3.33
6	0.54	N.D	N.D	18.74	18.74	N.D	0.45	0.61	0.48	16.19	17.73	1.057	2.64
7	0.33	N.D	N.D	17.84	17.84	N.D	0.50	0.61	0.83	18.13	20.07	0.889	3.10
8	0.185	N.D	N.D	9.68	9.68	N.D	N.D	0.18	N.D	10.87	11.04	0.877	1.49
after filter	-	N.D	N.D	3.60	3.60	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	-	-	1.38
total	-	141.82	18.00	82.18	242.00	11.85	10.08	4.32	56.07	51.50	133.82	1.808	25.63

(b) Sample #2

Stage number	Cut size (μm)	Anion (neq/m <sup>3</sup> )				Cation (neq/m <sup>3</sup> )						Anion/Cation	Mass (μg/m <sup>3</sup> )
		Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Total	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Total		
inlet	18	N.D	N.D	N.D	-	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	-	-	0.54
1	10	N.D	N.D	N.D	-	N.D	N.D	N.D	0.91	N.D	0.91	-	0.30
2	5.6	9.82	3.77	3.14	16.73	0.66	1.55	0.28	8.57	N.D	11.06	1.514	2.16
3	3.2	20.00	15.58	7.93	43.51	3.95	4.09	0.77	17.09	N.D	25.90	1.680	5.10
4	1.8	8.46	12.50	5.83	26.79	1.73	2.15	0.59	11.09	N.D	15.55	1.722	3.48
5	1.0	N.D	5.26	15.32	20.58	0.33	0.50	0.23	4.74	6.60	12.40	1.660	2.40
6	0.54	N.D	N.D	19.09	19.09	N.D	1.30	0.26	lost	19.07	20.62	0.926	2.28
7	0.33	N.D	N.D	17.64	17.64	N.D	0.45	0.41	2.65	16.69	20.20	0.873	1.38
8	0.185	N.D	N.D	9.62	9.62	N.D	N.D	N.D	0.83	9.92	10.75	0.895	1.56
after filter	-	N.D	N.D	4.14	4.14	N.D	N.D	N.D	N.D	6.43	6.43	0.644	0.66
total	-	38.28	37.11	82.72	158.11	6.67	10.03	2.53	45.89	58.71	123.82	1.277	19.84

Note 1. N.D: not detected.

2. Detection limits are 0.05 μg/m<sup>3</sup> for Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0.001 μg/m<sup>3</sup> for Mg<sup>2+</sup>, 0.005 μg/m<sup>3</sup> for Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, and Na<sup>+</sup>, 0.1 μg/m<sup>3</sup> for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, and 0.12 μg/m<sup>3</sup> for mass.

였다. 이 표에서 주목할 것은 #1 시료의 조대입자영역(2, 3, 4 단)에서 Cl<sup>-</sup>의 농도가 매우 높게 나온 것과 전반적인 음이온과 양이온의 당량비가 음이온쪽으로 높은 것이다.

일반적으로 해염입자를 측정할 경우에는 Cl<sup>-</sup>의 휘발에 의한 염소손실(chloride loss)이 발생하는 것으로 알려져 있다(Möller, 1990). 이번 측정에서도 #2 시료는 Cl<sup>-</sup>과 Na<sup>+</sup>의 당량 이온비가 1 정도이었으나(바닷물에서의 이온비는 1.17), #1 시료는 조대입자영역에서 Cl<sup>-</sup>과 Na<sup>+</sup>의 이온비가 2가 넘었다. Na<sup>+</sup>의 경우에는 증기압이 낮기 때문에 휘발에 의한 손실은 없다. 따라서, 이는 #1 시료를 측정할 때,

해염이외의 Cl<sup>-</sup>의 배출원이 있었을 것을 의미한다. 현 상태에서는 결정적인 배출원 자료가 없으나, 해염성분을 증가할 배출원은 인위적인 배출원으로 추정된다. 특히, Cl<sup>-</sup>이외의 다른 이온성분의 농도는 두 시료간에 큰 차이가 없으므로, 국지적인 배출일 것으로 보인다.

또 하나 이 결과에서 주목할 것은 음이온이 양이온보다 훨씬 높은 농도를 보이고 있어, 입자가 산성을 띠고 있다는 점이다(음이온과 양이온의 당량차 이만큼을 H<sup>+</sup> 농도로 생각할 수 있다). 물론 이럴 경우에는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 대부분 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>로 존재하게 되어 H<sup>+</sup>의 농도가 어느 정도 감소하겠지만, 이를 고려하더

라도, 입자는 산성을 띠게 될 것이다. 표면의 바닷물은 염기성 (pH 약 8~8.4, Horne, 1969)이므로, 이는 금속성분의 분석오차를 감안하더라도(2장 참조) 음이온성분이 입자로 유입된 것을 의미한다. 일반적으로 기체상 질소산화물이 조대입자와 반응하여  $\text{NO}_3^-$ 의 농도가 조대입자에 집중될 경우  $\text{Cl}^-$ 의 농도가 감소하는 염소손실현상이 발생하는데 (Li-Jones and Prospero, 1998), 이번 결과에는 그와 같은 염소손실현상이 관찰되지 않았다. 따라서 이는 #1 시료에서는 그 현상이 두드러지게 나타났으나, #2 시료의 경우에도 해염이외의  $\text{Cl}^-$ 의 배출원이 있을 것을 의미한다. 인위적인  $\text{Cl}^-$ 의 배출원은 플라스틱의 소각에 따른 배출과 화학공장에서의 배출이 주로 알려져 있으나, 이 경우에는 지역 여건상 플라스틱 소각에 의한 것으로 추정된다.

#### 4. 결 론

국지, 지역, 지구규모의 대기질 특성을 결정하는데 중요한 인자의 하나인 대기 중 입자의 입경분포별 이온조성을 제주도 고산측정소에서 1994년 4월에 측정하였다. 측정은 다단 임팩터(MOUDI)를 이용하여 시료당 48시간씩 입자를 채취하였다. 이온 분석은 한국과학기술연구원 지구환경연구센터에서 수행하였다.

이 때 측정된 입자는 조대입자는 약 4 $\mu\text{m}$ 에서 피크를 나타내지만, 미세입자는 특별한 피크가 없는 분포를 나타내고 있다. 대기 입자의 질량중양입경은 2 $\mu\text{m}$  근처였다. 이온성분 중에서 음이온 농도는 대체로  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$  순인데, #1 시료에서  $\text{Cl}^-$ 이 가장 높게 나타나는 특이한 현상이 발견되었다. 양이온 중에서는  $\text{Na}^+$ 과  $\text{NH}_4^+$ 이 비슷하게 높은 농도를 나타냈다. 입자의 질량농도 중에서 이온이 약 50%를 차지하였다. 음이온 중에서  $\text{Cl}^-$ 과  $\text{NO}_3^-$ 는 입경이 1 $\mu\text{m}$  이상인 조대입자로 존재하고,  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 조대입자도 있지만 입경이 1 $\mu\text{m}$  이하인 미세입자가 보다 많이 존재하였다. 양이온 중에서  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  및  $\text{Mg}^{2+}$ 는 주로 입경이 1 $\mu\text{m}$  이상인 조대입자로 존재하고,  $\text{NH}_4^+$ 는 입경이 1 $\mu\text{m}$  이하인 미세입자로 존재한다. 그리고  $\text{K}^+$ 는 입경이 1 $\mu\text{m}$  이하인 미세입자도 있지만, 입경이 1 $\mu\text{m}$  이상인 조대입자로 많이 존재하였다. 조대입자에  $\text{NO}_3^-$ 가 주로 존재하는 것은 기

체상 질소산화물의 염기성 해염입자로의 이동으로, 미세입자영역에서  $\text{NO}_3^-$ 는 인위적인 영향에 의한 생성으로 설명할 수 있다.

이번 측정결과는 전반적으로 음이온과 양이온의 당량비가 음이온쪽으로 높았고, #1 시료에서 특히 조대입자의  $\text{Cl}^-$  농도가 높았다. 이는 국지적인  $\text{Cl}^-$ 의 오염원에 의한 것으로 보인다.

#### 사 사

이 연구는 한국과학기술연구원의 1998년도 기관 고유사업으로 이루어졌습니다. 측정에 도움을 주신 제주대학교 강창희, 허철구 교수 팀에 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, 박세욱, 김성주, 심상규, 문길주, 박경윤, 허철구 (1996b) 고산에서의 1994년 3월~4월 측정연구: (II) 기체상 대기오염물질의 특성, 한국대기보전학회지, 12(1), 91-99.
- 박정호, 최금찬 (1997) 저압 임팩터를 이용한 대기 에어로졸 입자의 입경분포 측정과 화학조성 자료의 해석, 한국대기보전학회지, 13(6), 475-486.
- 백남준, 김태오, 이성준, 김용표, 문길주 (1994) 서울시의 1993년 가을 시정 및 입자 특성 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(1), 32-40.
- 백남준, 이종훈, 김용표, 문길주 (1996) 1994년 6월 서울지역 시정장애의 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 12(4), 407-419.
- 이민희, 한의정, 원양수 (1986) 황사현상이 우리나라에 미치는 영향, 한국대기보전학회지, 2(3), 34-44.
- 이민희, 한의정, 신찬기, 한진석 (1988) 황사현상시 분진의 입도분포와 화학조성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 4(2), 57-66.
- 이종훈, 백남준, 김용표, 문길주 (1995) 1993년 8월의 서울지역 시정 연구, 한국대기보전학회지, 11(3), 291-298.
- 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1995) 제주



- 도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245-252.
- Baik, N.-J., Y.P. Kim, and K.-C. Moon (1996) Visibility study in Seoul, 1993. *Atmos. Environ.*, 30, 2319-2328.
- Gao, Y., R. Arimoto, R.A. Duce, L.Q. Chen, M.Y. Zhou, and D.Y. Gu (1996) Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China Sea. *J. Geophys. Res.*, 101, 12601-12611.
- Horne, R.A. (1969) *Marine chemistry*, Wiley-Interscience, New York, USA.
- Kim, Y.P., J.H. Lee, N.J. Baik, J.Y. Kim, S.-G. Shim, and C.-H. Kang (1998) Summertime characteristics of aerosol composition at Cheju Island, Korea. *Atmos. Environ.*, 32, 3905-3915.
- Li-Jones, X. and J.M. Prospero (1998) Variations in the size distribution of non-sea-salt sulfate aerosol in the marine boundary layer at Barbados: Impact of African dust. *J. Geophys. Res.*, 103, 16037-16084.
- Marple, V.A., K.L. Rubow, and S.M. Behm (1991) A microrifice uniform deposit impactor (MOUDI): description, calibration, and use. *Aerosol Sci. Technol.*, 14, 434-446.
- Möller, D. (1990) The Na/Cl ratio in rainwater and the seasalt chloride cycle. *Tellus*, 42B, 254-262.
- National Research Council (1996) A plan for a research program on aerosol radiative forcing and climate change, National Academy Press, Washington DC, USA.
- Nishikawa, M., S. Kanamori, N. Kanamori, and T. Mizoguchi (1991) Kosa aerosol as eolian carrier of anthropogenic material. *Sci. Total Environ.*, 107, 13-27.
- Prospero, J.M. and D.L. Savoie (1989) Effect of continental sources on nitrate concentrations over the Pacific Ocean. *Nature*, 339, 687-689.
- Twomey, S. (1975) Comparison of constrained linear inversion and an iterative nonlinear algorithm applied to the indirect estimation of particle size distributions. *J. of Compu. Phys.*, 18, 188-200.
- Warneck, P. (1988) *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Academic Press, Inc., New York, USA, 334-339.
- Whitby, K.T. (1978) The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmos. Environ.*, 12, 135-159.
- Wolff, G.T., M.S. Ruthkosky, D.R. Stroup, P.E. Korsog, M.A. Ferman, G.R. Wendel, and D.H. Stedman (1986) Measurement of SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, and aerosol species on Bermuda. *Atmos. Environ.*, 20, 1229-1239.