

제주시 대기부유분진 중 수용성 이온성분의 입경별 분포특성

허철구·송정화·이기호

제주대학교 해양과학부 토목환경전공, 제주대학교 대학원 환경공학과

(2004년 11월 8일 접수; 2004년 12월 23일 채택)

Size Distribution of Water-Soluble Ionic Components in the Atmospheric Aerosols Collected in Jeju City, Korea

Chul-Goo Hu, Jeong-Hwa Song* and Ki-Ho Lee

Department of Civil and Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

*Department of Environmental Engineering, Graduate School, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

(Manuscript received 8 November, 2004; accepted 23 December, 2004)

Atmospheric particulate matters were collected by 8-stage non viable cascade impactor from October 2002 to August at Jeju City. Eight water-soluble ionic components (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) were analyzed by Ion Chromatography. The concentration of particulate matters and eight water-soluble ionic components were determined to investigate their size distributions. Particulate matters exhibited a tri-modal distribution with peak value around 0.9, 4.0 μm and 9.5 μm . In summer, the last peak value was lower than other season values likely due to particulate matter scavenged by rain water. Four ionic components (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and Cl^-) exhibited a bi-modal distribution in the coarse mode whereas three ionic components (NH_4^+ , K^+ and SO_4^{2-}) in the fine mode, with maximum peak value around 0.9 μm . NO_3^- was found in both the coarse and the fine mode. The enrichment factor (E.F.) of each ionic components was calculated. Based upon E.F., it is considered that Na^+ , Cl^- , and K^+ in coarse particle mode were delivered from oceanic source, but other components might have other source origins.

Key Words : Atmospheric particulate matters, Water soluble ionic components, Particle size distribution, Jeju city

1. 서론

20세기 이후 우리나라를 비롯한 세계 여러 나라는 급격한 산업발전과 인구증가, 과도한 도시집중현상 및 급증한 교통량으로 인해 각종 대기오염물질의 배출량이 증대하여 심각한 대기오염에 직면해 있다. 대기오염을 유발하는 물질은 매연, 먼지, 가스 및 악취 등으로 인간의 건강상 또는 재산상 해를 미치거나 동·식물의 생육 환경 등 자연환경에 악영향을 미치는 물질을 말한다.

대기오염물질 중에서 부유분진(suspended particulate matters)은 입경 0.005~500 μm 범위의 입자상 또

는 입자상이라고 해석할 수 있는 고체 혹은 액체상태로 대기 중에 존재하는데 일반적으로 입자의 발생·소멸기구에 따라 직경 2.5~5.0 μm 를 기준으로 조대입자(coarse particles)와 미세입자(fine particles) 영역에서 각각 peak를 갖는 이산형 분포(bimodal distribution)를 나타낸다¹⁾. 전자는 주로 토양입자, 해염입자, 꽃가루 등의 자연발생원에 기인하고 후자는 화석연료의 연소, 자동차 배연과 타이어 마모, 쓰레기의 소각 및 화학물질의 제조공정 등의 인위적 발생원에서 발생할 뿐만 아니라 오염원에서 대기로 배출된 후 생성되는 2차 입자상 물질로 구성된다²⁾.

한편 이들 대기부유분진은 여러 가지 화학종이 혼재되어 있는 입자의 집합체로서 여러 종류의 유해성 물질, 즉 다환방향족탄화수소(PAHs), 중금속 및 각종 음이온들이 흡착 또는 혼재되어 있기 때문에 인체에 유해한 영향을 미칠 뿐만 아니라 각종 대기오염을 유발시켜 대기오염연구에 있어서 많은 관심

Corresponding Author : Chul-Goo Hu, Department of Civil and Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea
Phone: +82-64-754-3443
E-mail: huchulgo@cheju.ac.kr

의 대상이 되어왔다. 분진의 초기연구에서는 분진에 대한 대기질 평가를 위해 전량분석에 대한 연구가 활발하게 진행되었으나 점차적으로 입경별 농도분포 연구 및 개별입자에 포함된 각종 화학적 성분의 분포에 관한 연구가 수행되고 있는 실정이다³⁻⁵⁾. 이는 분진의 입경에 따라 대기 중에서의 물리적 거동이 결정될 뿐 아니라 여러 가지 피해 정도가 달라지기 때문이다.

분진의 입경은 오염원의 종류에 따라 다양한 입경범위를 나타내는데, 입자의 크기에 따라 호흡기내로 유입되는 정도 및 인체에 미치는 영향이 다르며 가시광선의 반사, 산란 등에 의한 가시도 감소 및 장거리, 수송 등에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 대기부유분진을 입경별로 분리 채취하여 입자 크기에 따른 질량농도 변화와 화학적 조성 성분의 입경별 분포특성을 파악하는 것은 대기질 관리에 중요한 기초 자료가 된다. Willson 등⁶⁾은 도시와 시골지역에서 Particulate Matters less than 2.5 μ m (PM2.5)와 Particulate Matters less than 10 μ m (PM10)의 입경분포 특성에 대하여, Hering 등⁷⁾은 accumulation mode의 입경분포를 연구하였으며 Zhuang 등⁸⁾은 홍콩의 해안지역에서 NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺의 입경분포를 연구하였다.

본 연구가 수행된 제주시 지역에서는 Chemical Mass Balance (CMB) 및 Principal Component Analysis (PCA)를 이용하여 제주시 대기부유분진의 오염원을 추정한 사례가 있으며^{9,10)}, 강¹¹⁾은 황사시기에 부유분진의 화학적 조성을 분석하고 분진의 오염원을 추정한 연구를 수행한 바 있으나, 이들은 주로 PM10을 대상으로 하였으며 부유분진의 주요 구성 성분에 대한 입경별 분포특성에 관한 연구는 아직 미비한 실정이다.

본 연구에서는 다단계 분진 포집기(8-stage non viable cascade impactor)를 이용하여 제주시 지역 대기 중의 부유분진을 입경별로 분리 포집하고 포집된 분진의 질량농도를 측정하였다. 그리고 입경별로 포집된 부유분진 중의 Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 등의 수용성 이온성분을 분석하여 그 결과로부터 제주시 지역 대기부유분진의 질량농도와 수용성 이온성분의 계절별 농도 및 입경별 분포특성을 파악하고자 하였다.

2. 시료채취 및 분석방법

2.1. 시료의 채취

본 연구의 시료채취 지점은 Fig 1.에 나타낸 바와 같이 제주도 북쪽 해안으로부터 약 2km 정도 떨어진 제주시 이도2동에 위치한 제주시청 별관으로서 시료는 지상 약 12m의 옥상에서 채취하였다. 본 연

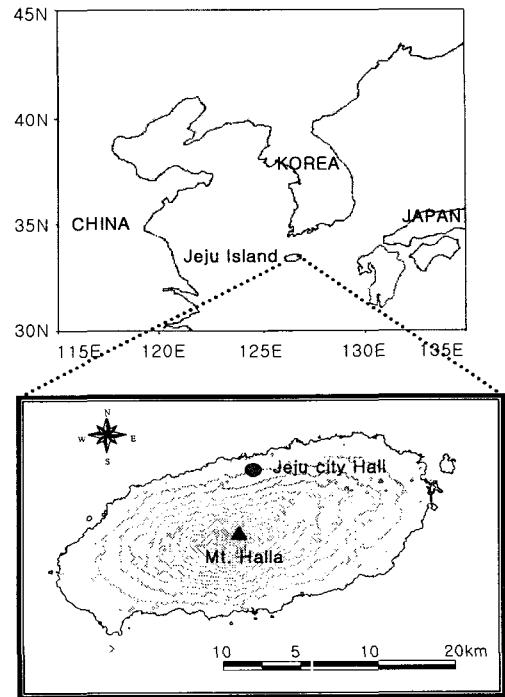


Fig. 1. The location of sampling site.

구의 시료채취가 이루어진 제주시 이도2동은 주거·상업 혼재지역으로서 인구가 밀집되어 있으며 교통량이 많아 차량 정체현상이 두드러진 지역적 특성을 가지고 있다.

시료채취는 2002년 10월부터 2004년 8월까지 총 29회에 걸쳐 이루어졌으며 매 시료별 채취 기간은 Table 1에서 보는 바와 같이 11일~26일 범위였다. 분진의 포집장치로는 다단계 분진 포집기(8-stage non viable cascade impactor)를 사용하였다. 포집기 간동안의 평균 공기유량은 공기역학적 입경범위를 유지하기 위해서 1ACFM(약 28.3 L/min)이 유지되도록 조절하였으며 강우, 태양열, 바람 및 주변 환경으로부터 직접적인 영향을 배제하고 기기와 모터의 손상을 방지하기 위하여 PVC(polyvinyl chloride)판으로 자체 제작한 shelter내에 고정시켰다. Shelter의 지붕은 사방으로부터 공기의 유입이 방해받지 않도록 충분한 여유 공간을 두고 설치하였으며 vacuum pump와 cascade impactor사이는 약 1m정도 이격시켜 시료채취에 대한 배기의 영향이 최소화되도록 하였다.

시료의 포집을 위하여 사용된 여지는 $\Phi=80$ mm, pore size=1.0 μ m인 membrane filter로 시료포집 전·후로 48시간 이상 데시케이터에 보관하여 항량시킨 후 0.01mg의 감도를 갖는 전자저울로 무게를 측정하였으며, 시료채취 전과 후의 무게차이로 분진량을 산

제주시 대기부유분진 중 수용성 이온성분의 입경별 분포특성

Table 1. Sampling note

| Sample No. | Sampling period | Sample No. | Sampling period |
|------------|-------------------|------------|-------------------|
| CH1 | 10/02/02~10/16/02 | CH16 | 09/06/03~09/22/03 |
| CH2 | 10/16/02~10/30/02 | CH17 | 09/22/03~10/07/03 |
| CH3 | 11/04/02~11/19/02 | CH18 | 10/16/03~10/30/03 |
| CH4 | 11/25/02~12/09/02 | CH19 | 10/30/03~11/13/03 |
| CH5 | 01/07/03~01/23/03 | CH20 | 11/18/03~12/01/03 |
| CH6 | 01/23/03~02/06/03 | CH21 | 12/22/03~01/17/04 |
| CH7 | 02/10/03~02/24/03 | CH22 | 02/06/04~02/17/04 |
| CH8 | 02/24/03~03/12/03 | CH23 | 02/17/04~03/01/04 |
| CH9 | 03/14/03~03/27/03 | CH24 | 03/15/04~04/01/04 |
| CH10 | 03/27/03~04/10/03 | CH25 | 04/14/04~04/29/04 |
| CH11 | 04/10/03~04/25/03 | CH26 | 04/29/04~05/14/04 |
| CH12 | 04/28/03~05/16/03 | CH27 | 05/18/04~06/12/04 |
| CH13 | 05/16/03~06/02/03 | CH28 | 06/12/04~07/01/04 |
| CH14 | 08/06/03~08/19/03 | CH29 | 07/12/04~08/02/04 |
| CH15 | 08/20/03~09/01/03 | | |

Table 2. IC analysis condition

| Pump : 709 IC Pump | | |
|----------------------------|--------------------------|--|
| Detector : 732 IC Detector | | |
| Flow rate : 1.0mL/min | | |
| | Cation | Anion |
| Column | Metrohm Metrosep C 2 150 | Metrohm Metrosep A SUPP 4 |
| Eluent | 4mM HNO ₃ | 1.8mM Na ₂ CO ₃ /1.7mM NaHCO ₃ |
| Injection volume | 100 μ L | 20 μ L |
| Suppressor | - | 753 Suppressor Module (suppressor solution=0.1%H ₂ SO ₄) |

출하였다.

2.2. 분석방법

대기부유분진 중 수용성 이온성분의 분석을 위해 서 시료여지를 적당한 크기로 잘게 절단하여 두껍이 달린 시험관에 넣고 초순수 30mL를 가한 후 Vortex Mixer를 이용하여 잘 교반시킨 후 초음파추출기에 넣어 30분간 추출하였다. 초음파 추출 후 다시 한번 Vortex Mixer를 이용하여 교반시킨 후 MFS사의 직경 25mm, pore size 0.45 μ m인 cellulose syringe filter를 사용하여 여과한 후 여액을 분석용 시료로 하였다. 분석용 시료는 분석하기 전까지 4 $^{\circ}$ C이하로 냉장 보관 하였다.

수용성 이온성분은 Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 항목에 대하여 전처리된 시료용액을 Ion Chromatography법으로 동시에 분석하였다. 본 연구에 사용된 IC(Metrohm, model Modula IC)는 2개의 Metromh Modula IC와 Autosampler를 동시에 연결시킨 시스템으로 시료를 1회 주입하여 양이온과 음이온을 동시에 분석할 수 있도록 구성되

었으며 분석조건은 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 대기부유분진의 질량농도 분포특성

3.1.1. 계절별 분포특성

본 연구지역에서 2002년 10월부터 2004년 8월까지 측정된 대기부유분진의 농도를 Fig. 2에 나타냈다. 측정기간 중의 제주도 지역 대기부유분진의 농도범위는 11.36~69.39 μ g/m³로 변화폭이 아주 크게 나타났다. 평균농도는 39.42 μ g/m³로써 본 연구와 같은 제주도 지역에서 1999년 3월부터 2000년 2월까지의 기간 중에 측정된 부유분진 평균농도(27 μ g/m³)⁹⁾에 비해 다소 높게 나타났으나, 수원지역 69.6 μ g/m³¹²⁾, 서울지역 59.6 μ g/m³¹³⁾, 부산 59 μ g/m³, 대구 70 μ g/m³¹⁴⁾ 등 타 도시와 비교할 때 낮은 농도를 나타내고 있었다.

Fig. 3은 총 29회 채취된 분진시료를 채취 기간에 따라 계절별로 분류하여 부유분진의 계절별 질량농도 분포를 나타낸 것이다. 계절별 부유분진의 평균 농도를 살펴보면 봄, 여름, 가을 및 겨울철이 각각

44.14, 19.64, 37.26, 46.46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 봄, 가을과 겨울의 평균농도는 거의 비슷한 값을 나타내지만 여름철 평균농도는 타 계절에 비해 아주 낮은 특징을 보여주고 있다. 이는 여름철에는 화석연료의 사용량이 다른 계절에 비해 상대적으로 감소함에 따라 대기 부유분진의 발생량이 적을 뿐 아니라 다른 계절에 비

하여 강우량이 많기 때문에 강우에 의한 세정효과(rain out and wash out)와 지표면이 습한 상태로 유지되어 비산 토양입자가 적어지는 등의 영향을 받아 낮은 농도를 나타낸 것으로 판단된다. 봄철은 중국에서 우리나라로 편서풍을 타고 장거리 이동한 황사의 영향, 꽃가루의 영향으로, 가을, 겨울철은 대기가 건조하고 난방을 위한 연료의 소비증가로 인한 부유분진의 발생량이 많아지기 때문에 여름철에 비하여 부유분진의 농도가 높게 나타나는 것으로 판단된다.

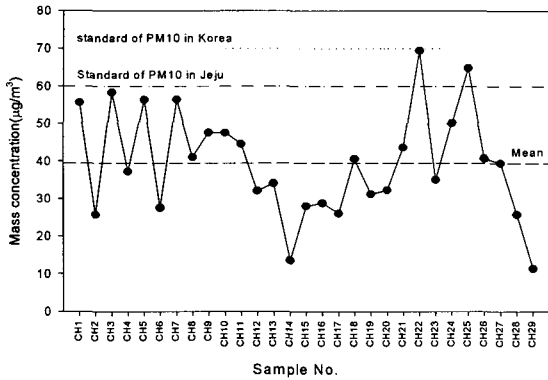


Fig. 2. The trend of mass concentration at Jeju city during the sampling period.

3.1.2. 입경별 분포특성

Table 3에 부유분진의 질량농도에 대한 입경별 평균치와 최소, 최대치 등을 정리하여 나타내었다. 표에서 보면 측정기간 동안 3.3 μm 이상의 조대입자 평균농도는 17.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 PM10농도의 약 43.15%를 차지하고 3.3 μm 미만의 미세입자는 22.41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 약 56.85%를 차지하고 있다. 이와 같은 농도비율은 도심지역의 대기 부유분진 중 미세입자의 농도가 조대입자에 비해 상대적으로 높은 다른 연구 결과들과 유사한 경향을 보이고 있다.^{15,16)}

Fig. 4는 부유분진의 계절별 평균농도의 입경별

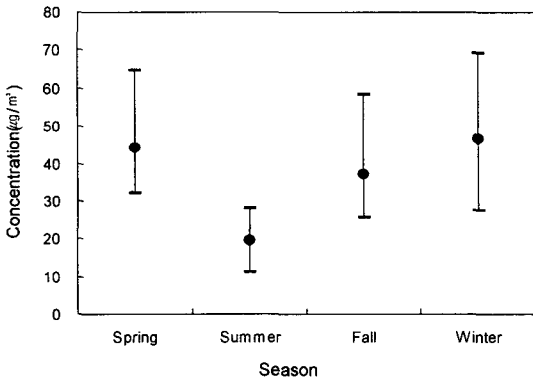


Fig. 3. Seasonal variations of mass concentration of particulate matters at Jeju city.

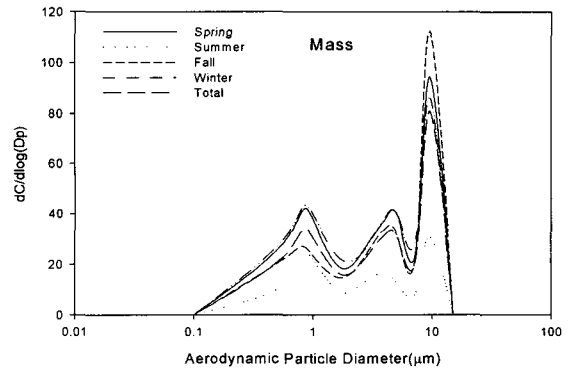


Fig. 4. Size distribution of particulate matters at Jeju city.

Table 3. Mass concentration of particulate matters at Jeju city

| No. of stage | Size range(μm) | Particulate matters in air($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | | | Particle mode |
|--------------|-----------------------------|--|--------------------|------|-------|-----------------------------|---------------|
| | | Mean | Standard deviation | Min. | Max. | | |
| 0 | 9.0~10.0 | 4.06 | 2.65 | 0.76 | 12.28 | Coarse 17.01 (43.15%) | |
| 1 | 5.8~9.0 | 4.80 | 2.69 | 0.95 | 13.83 | | |
| 2 | 4.7~5.8 | 2.96 | 1.50 | 0.19 | 6.81 | | |
| 3 | 3.3~4.7 | 5.19 | 2.06 | 1.42 | 9.75 | Fine 22.41 (56.85%) | |
| 4 | 2.1~3.3 | 4.58 | 1.70 | 1.54 | 7.97 | | |
| 5 | 1.1~2.1 | 5.05 | 2.00 | 1.06 | 9.07 | | |
| 6 | 0.7~1.1 | 6.95 | 2.60 | 2.31 | 12.62 | | |
| 7 | 0.4~0.7 | 5.84 | 2.14 | 1.06 | 10.49 | | |
| Total | | | | | | 39.42 | |

분포특성을 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보면 미세한 영역에서는 완만한 하나의 peak가 나타나고 조대입자 영역에서는 폭이 좁은 2개의 peak가 나타나는 삼산형 분포(tri-modal distribution)를 나타내는 질량농도의 입경분포 특성을 보이고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 대기부유분진은 2.5 μm 를 중심으로 조대입자 영역과 미세입자 영역에서 peak를 보이는 이산형 분포(bi-modal distribution)를 나타낸다. 그러나 이러한 일반적 경향은 지역에 따라 다소 차이를 보였는데, 우선 내륙에 위치한 전형적인 도시지역인 수원시의 경우에는 2.1 μm 를 중심으로 이산형 분포를 보이는 반면¹⁶⁾ 해안에 위치한 제주도 북제주군 함덕에서의 측정결과는 본 연구 결과와 유사하게 조대입자 영역에서 다소 불분명한 2개의 peak가 나타나 전체적으로는 삼산형 분포를 보이고 있음을 알 수 있었다¹⁷⁾. 이러한 결과를 볼 때 주로 자연적 기원으로부터 유래한 조대입자인 경우에도 발생원에 따라 뚜렷한 입경분포 차이를 보이는 것을 알 수 있었으며, 본 연구 결과와 다른 연구 결과들을 비교해 보면 10 μm 부근에서 나타나는 뚜렷한 peak는 비산해염에 크게 영향을 받은 것으로 판단된다.

한편 입경에 따른 농도분포를 계절별로 살펴보면 봄, 가을, 겨울은 모두 비슷한 분포를 보이는데 여름철은 전 입경에 걸쳐 농도가 낮아지고 있으며 특히, 조대입자 영역인 10 μm 부근의 peak가 급격히 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 앞에서 설명하였듯이 여름철 강수에 의한 대기부유분진의 세정효과는 조대입자가 미세입자보다 농도감소가 현저하고 또한 조대입자 영역에 주로 기여하는 토양 및 도로 먼지 등이 지면의 wet condition으로 인해 재비산 되는 정도가 급격히 감소했기 때문에 10 μm 부근의 peak가 급격히 낮아지는 것으로 판단된다.

3.2. 수용성 이온성분의 농도분포특성

3.2.1. 수용성 이온 조성비

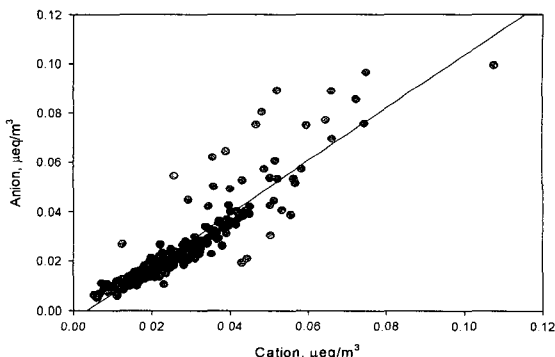


Fig. 5. Correlations between cations and anions.

일반적으로 대기시료의 분석 신뢰도를 확인하기 위한 방법으로는 양이온과 음이온간의 이온수지(ion balance)를 비교하는 방법이 이용되고 있다^{18,19)}. 이온수지 비교법은 용해된 성분들의 양이온당량농도의 합과 음이온당량농도의 합 간의 상관성을 비교하는 방법이다. 대기분진시료의 경우 대체적으로 유사한 성분들이 함유되어 있기 때문에 시료의 매트릭스가 비슷하고 주성분들의 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합 간의 상관성은 비교적 직선성을 잘 나타내는 것으로 조사되고 있다.

2002년 10월부터 2004년 8월까지 제주시청 별관 옥상에서 채취한 29개 시료에 대해 대기부유분진 중에 함유된 주요 수용성 이온성분인 Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺의 양이온과 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻의 음이온 성분을 분석하고 양이온과 음이온당량농도 합간의 상관성을 조사한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 결과에서 보듯이 두 양간의 상관계수는 0.82로 비교적 높은 값을 나타내었고 양이온과 음이온당량농도의 비가 1.08로서 본 연구의 대기부유분진 중 수용성 이온성분의 데이터는 비교적 신뢰할만한 것으로 판단된다.

Fig. 6에 대기부유분진 중의 각 수용성 이온성분들의 질량조성비를 계절별로 나타냈다. 그림에서 보면 봄, 여름철의 경우 SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > Na⁺ > Cl⁻ > Mg²⁺ > K⁺ > Ca²⁺, 가을철에 SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > Na⁺ > NH₄⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺, 겨울철에 SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > Cl⁻ > Na⁺ > Mg²⁺ > K⁺ > Ca²⁺의 순서로 계절에 상관없이 양이온 중에서는 NH₄⁺와 Na⁺이 우점 성분으로 나타났으며, 음이온 중에서는 인위적 기원의 성분인 SO₄²⁻와 NO₃⁻가 차지하는 비중이 크게 나타났다. 대기부유분진 중의 수용성 이온성분 총질량 중 이들 네 가지 우점 성분이 차지하는 비중이 약 82% 이상 이었다. 이와 같은 결과는 해안에 바로 인접한 지역인 제주도 고산²⁰⁾이나

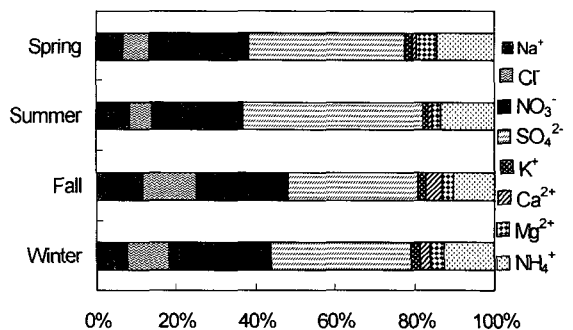


Fig. 6. Seasonal mass composition of water-soluble ionic components.

부산의 해운대²¹⁾와 같이 해염의 영향을 직접 받는 지역과는 다소 차이가 있었다. 이들 지역의 경우, 음이온은 SO_4^{2-} , 그 다음으로 Cl^- 가 차지하는 비중이 크게 나타났다. 반면 본 부산 대연동 부경대학교 지점²¹⁾의 경우 본 연구에서 우점성분으로 나타난 4가지 이온성분이 수용성 이온성분의 총질량의 77.10%로 이온성분의 대부분을 차지하고 있었다.

3.2.2. 수용성 이온의 입경분포

Fig. 7.과 Fig. 8.에는 각 입경별 수용성 이온성분들의 질량조성비를 나타내었다. Fig. 7과 Fig. 8.에서 보면 NO_3^- 성분은 전 입경범위에 걸쳐 질량조성비가 비교적 고르게 분포하고 있으며, Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등 주로 자연적 배출원에서 기인하는 성분들은 초대입자 영역에서는 높은 비중을 차지하고 있으나 마지막 6단과 7단의 미세입자 영역으로 갈수록 비중이 감소하고 있으며 반대로 인위적 기원의 성분인 SO_4^{2-} 나 NH_4^+ 는 미세입자 영역으로 갈수록 비중이 급증하고 있음을 알 수 있다.

대기 중에 존재하는 NH_4^+ 는 NH_3 의 생성과 밀접한 관계가 있는데 일반적으로 대기 중 NH_3 의 주요 발생원은 토양으로서 토양 중의 NH_3 생성 박테리아의 활동과 농업지역에서 사용되는 비료의 사용량에 따라 대기 중 농도는 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있으나^{22,23)} 본 연구가 이뤄진 제주시와 같이 비농업지역의 경우 인구밀도나 교통량 등과 관련된다는 보고도 있다²⁴⁾. 도시 대기 중에 존재하는 NH_4^+ 의 경우, 자연적으로 발생된 NH_3 가스가 대기 중에서 수분에 용해된 후 SO_x , NO_x , 산성 미스트(mist)와 결합하여 입자상의 NH_4NO_3 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 형성하여 $1\mu\text{m}$ 이하의 미세입자 형태로 존재한다²⁵⁾. Fig. 9에서 NH_4^+ 의 입경별 농도분포를 살펴보면 $9.5\mu\text{m}$ 부근에서도 peak가 나타나긴 하지만 최고 peak는 $0.9\mu\text{m}$ 에서 나타나며 주로 미세입자의 형태로 존재하고 있음을 알 수 있었고 이러한 입경분포는 다음에 서술할 SO_4^{2-} 와 매우 유사하게 나타나고 있다.

SO_4^{2-} 의 생성메커니즘은 연소과정에서 대기 중으

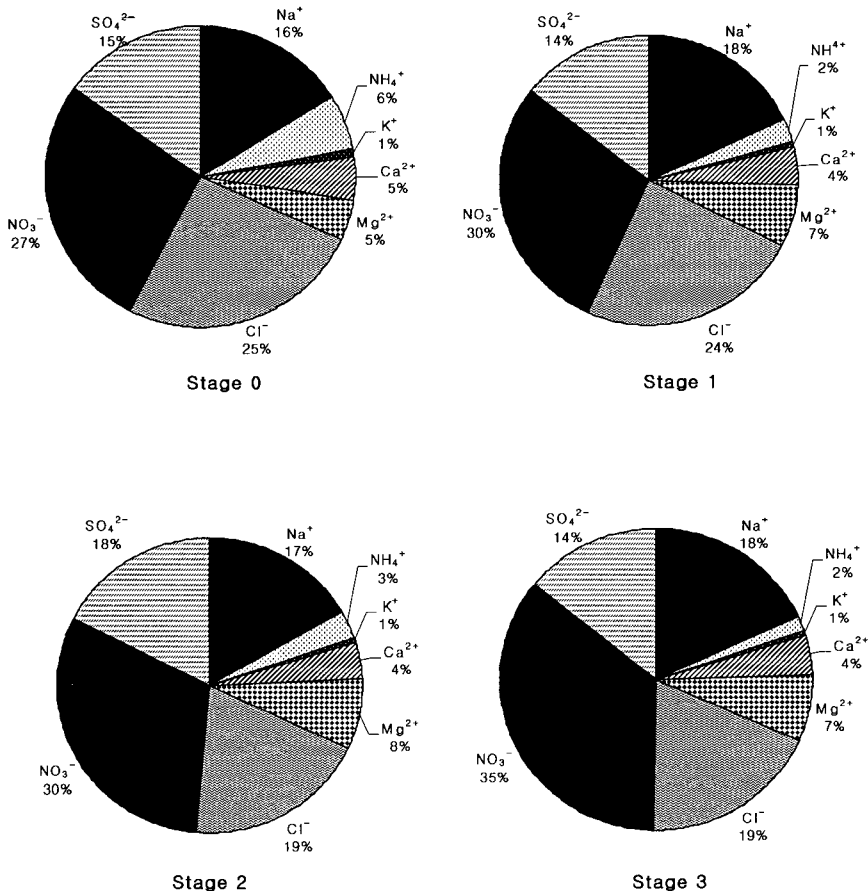


Fig. 7. Mass composition of water-soluble ionic components of stage 0~4.

제주시 대기부유분진 중 수용성 이온성분의 입경별 분포특성

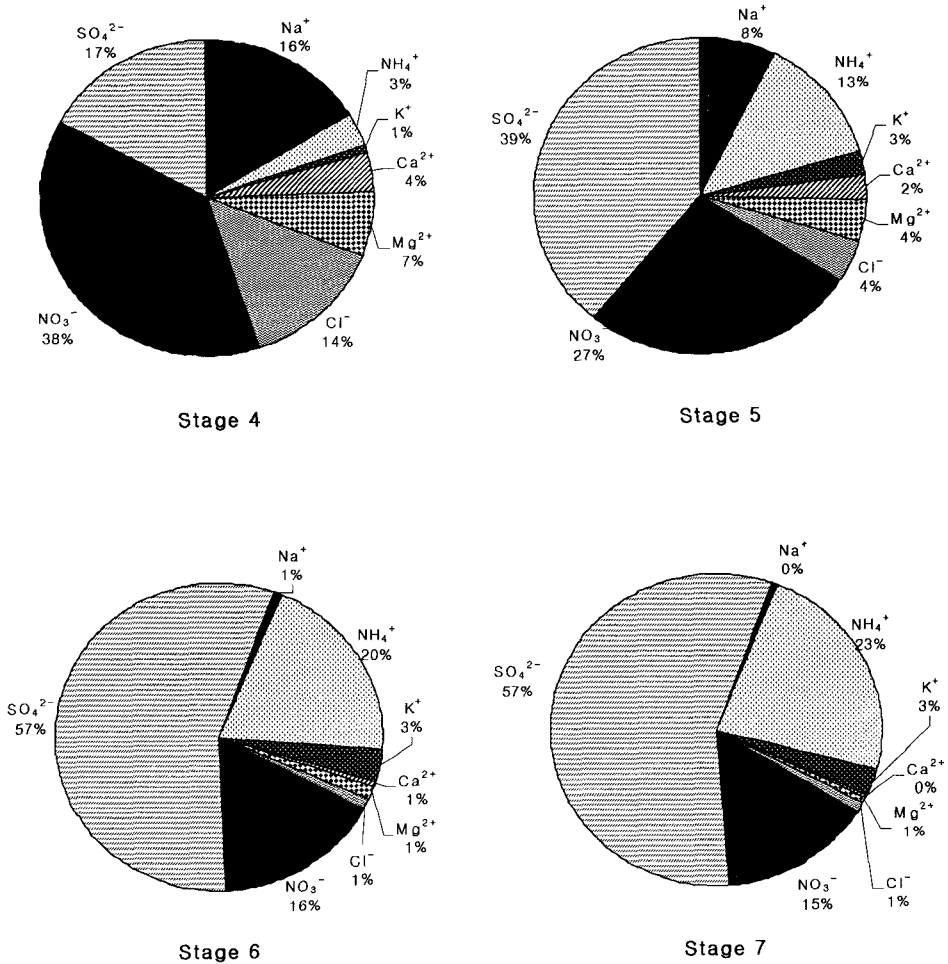


Fig. 8. Mass composition of water-soluble ionic components of stage 5~7.

로 배출되는 가스상 SO₂가 시간이 경과함에 따라 대부분 SO₄²⁻ 형태로 산화되는 생성과정과 비산해염에 기인한 생성과정이 있는 것으로 알려져 있다^{26,27)}. 전자의 경우 대기 중 수분이나 태양광의 강도 및 유기산화물, 탄소, 암모니아 등의 타 오염물질의 농도에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다²⁸⁾. 후자의 경우 Na⁺를 지표원소로 하여 해염기원의 SO₄²⁻ (ss-SO₄²⁻)와 비해염기원의 SO₄²⁻ (nss-SO₄²⁻)의 기여량을 산정할 수 있는데 이는 다음절에서 살펴보기로 하겠다.

위에서 설명한 NH₄⁺, SO₄²⁻와 함께 주요 이온성분인 NO₃⁻의 경우 인위적인 성분이지만 주로 조대입자 영역에 분포하는 것으로 알려져 있다²⁹⁾. 이는 조대영역에 있는 염기성 해염입자 혹은 황사 등의 영향으로 인해 조대영역의 토양입자의 농도가 높을 경우 이들 조대영역의 입자와 NO₂, HNO₃등의 기체

상 질소산화물과의 반응으로 인해 조대입자 영역에 분포하게 되는 것이다^{30,31)}. Fig. 9에서 보면 본 연구에서 측정된 NO₃⁻는 9.5μm, 4.0μm 그리고 0.9μm에서 peak를 나타내면서 조대입자 영역과 미세입자 영역에 비교적 고른 농도분포를 나타내고 있으며 이와 같이 NO₃⁻가 조대입자와 미세입자 영역에 나뉘어 분포하는 경향은 다른 연구에서도 보고되고 있다^{32,33)}. 한편 NO₃⁻의 입경별 농도분포를 살펴보면 계절에 따라 미세입자영역인 0.9μm에서 peak의 변화가 심하게 나타났다. 겨울철에는 peak가 조대입자의 peak와 비슷한 수준으로 높게 나타났지만 여름철의 경우 조대입자와 비교하였을때 peak가 상당히 낮게 나타났는데 이는 NO₃⁻의 경우 휘발성이 강한 물질로서 온도 의존성을 고려할 수 있다. 일반적으로 미세입자 영역에 존재하는 NO₃⁻는 NH₄NO₃형태로 존재하는데³⁴⁾ 기온이 높을 경우 입자상 NH₄NO₃가 휘

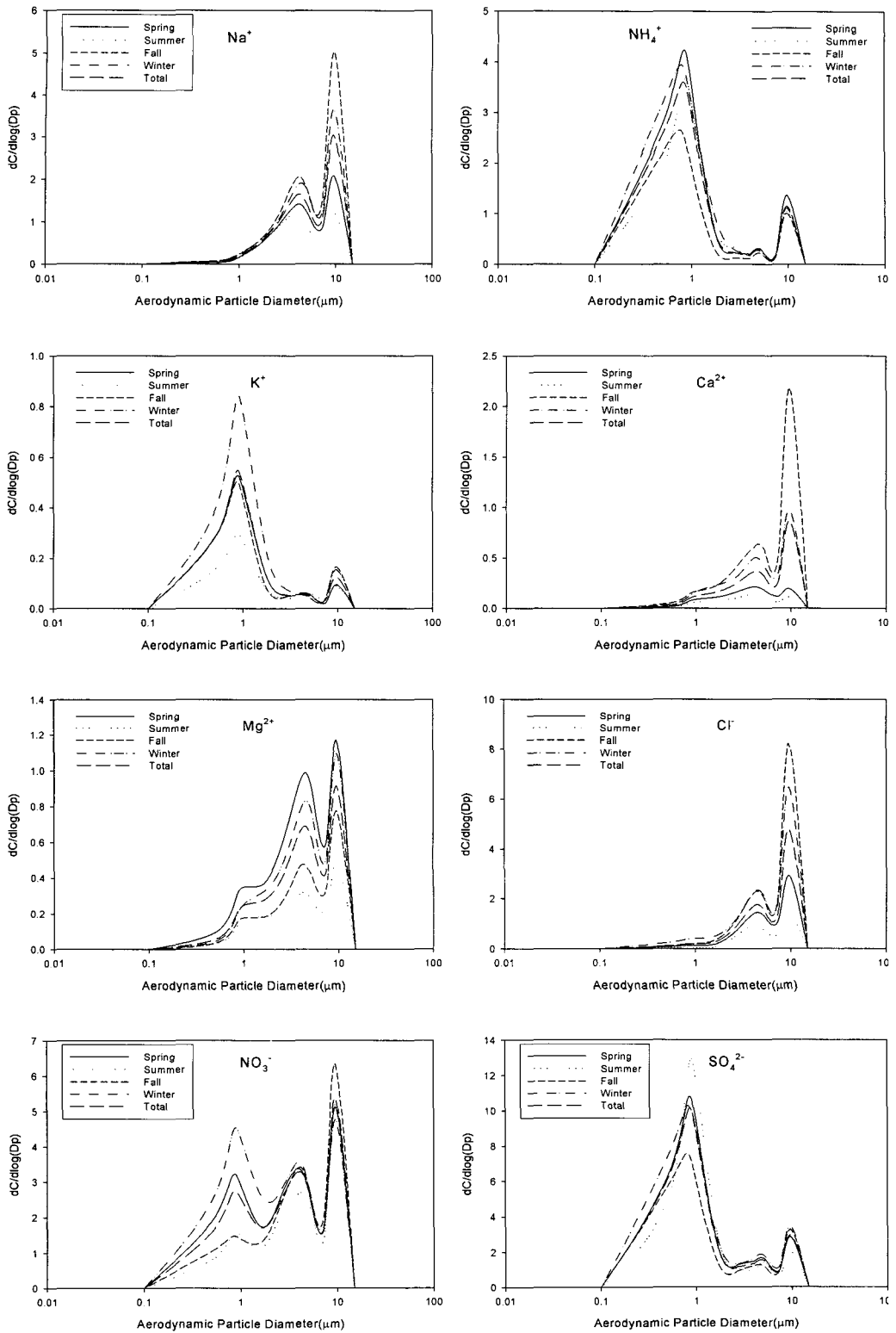


Fig. 9. Size distribution of water-soluble ionic components.

발성이 크기 때문에 쉽게 휘발되어 손실이 발생하게 된다. 예를 들어 캘리포니아에서 측정된 바에 따르면 온도가 높은 여름철에 NH_4NO_3 의 대부분인 30~60%가 휘발되는 것으로 보고하고 있다³⁵⁾.

반면 자연적 기원의 성분인 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- 는 $4\mu\text{m}$ 와 $9.5\mu\text{m}$ 에서 peak를 보이는 이산형 분포를 하며 주로 조대입자 영역에 존재하고 있는데 이는 제주도 함덕 해안¹⁷⁾과 고산²⁹⁾에서 이들 성분이 조대입자 영역에 존재하는 성분으로 보고한 결과와 일치하고 있고 앞서 설명한 바와 같이 이들 성분이 제주시 지역 대기부유분진 중 조대입자 영역에 미치는 영향은 비교적 크게 나타나고 있다.

3.2.3. 비산해염의 영향

제주도는 사면이 바다로 둘러싸여 있는 지리적 특성과 강한 바람이 자주 부는 기후학적 특성상 비산해염의 영향을 많이 받을 것으로 예상되기 때문에 해염입자의 영향을 정량적으로 파악할 필요가 있다. 이에 따라 본 연구에서는 대기부유분진 중 수용성 이온성분에 대한 해염입자의 영향을 평가하기 위하여 Na^+ 를 지표성분으로 하여 주요 수용성 성분들에 대하여 농축계수(enrichment factor)를 계산하여 Table 4에 나타냈다. 표에서 보면 Cl^- 의 농축계수는 마지막 단인 7단에서 1.26로 나타났고 그 밖의 입경범위에서는 모두 1 이하로 나타났는데 이는 해염입자에 H_2SO_4 , HNO_3 등의 산성물질들이 부착되면 Cl^- 가 증기압과 농도차이에 의해 SO_4^{2-} 나 NO_3^- 로 치환되어 가스상 HCl 상태로 휘발되는 염소손실(chloride loss effect)에 의한 것으로 추정되며 이러한 염소손실 현상은 기존 연구에서도 자주 언급되었다³⁶⁻³⁸⁾. 비록 본 연구에서 상당부분의 염소손실이 발생한 것으로 추정되지만 Cl^- 와 Na^+ 의 상관관계수가 0.84로서 강한 양의 상관성을 나타내어 Cl^- 는 해염입자의 지표물질인 Na^+ 와 동일한 기원을 갖는 것으로 판단된다. 미세입자 영역인 마지막 7단에서 해양농축계수가 1보다 크게 나타난 것은 해염이외의 Cl^- 의 배출원이 있음을 의미하는데 이는 플라스틱 조각에

따른 배출과 화학공장에서의 배출이 주로 알려져 있다²⁹⁾. Na^+ , Cl^- 의 계절별 입경분포를 살펴보면 여름에 가장 낮은 농도를 보이고 가을과 겨울철에 높은 농도를 나타내고 있는데 이는 겨울철 해양 쪽에서 불어오는 북동풍에 의한 해양성 에어로졸의 영향 때문인 것으로 판단된다.

SO_4^{2-} 의 해양농축계수 값은 3.18~458.02로 대부분 비해염 기원의 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 산정된 해염기원의 SO_4^{2-} 와 비해염기원의 SO_4^{2-} 의 값을 입경별로 정리하여 Table 5에 나타냈고 Fig. 10에는 해염, 비해염기원의 SO_4^{2-} 의 입경별 농도분포를 나타냈다. 표에서 보는 바와 같이 SO_4^{2-} 에 대한 해염입자의 기여도는 $2.1\mu\text{m}$ 보다 큰 조대입자 영역에서는 평균 27.63%, 미세입자에서는 1.84%로 해염기원의 SO_4^{2-} 는 미세입자 보다 조대입자에 많이 기여하고 있지만 전체적으로 보았을 때 본 연구에서 측정된 SO_4^{2-} 는 대부분 인위적 기원에 의한 것임을 알 수 있었고 Fig. 10에서 이들 비해염기원의 SO_4^{2-} 는 주로 미세입자 영역에 분포하고 있음을 알 수 있다.

Ca^{2+} , Mg^{2+} 도 모든 입경범위에서 해양농축계수 값이 1보다 크게 나타나 해양의 이외의 유입원에 대한 영향이라고 판단되며 K^+ 는 $2.1\mu\text{m}$ 이상의 조대입자 영역에서 해염의 영향을 받고 있는 것으로 사료된다.

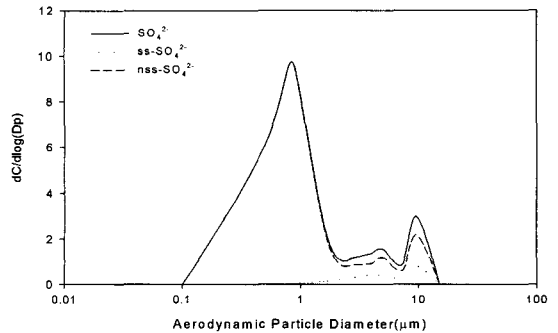


Fig. 10. Size distribution of ss- SO_4^{2-} , nss- SO_4^{2-} .

Table 4. Seawater enrichment factor

| No. of stage | Size range(μm) | Cl^- (1.80) | SO_4^{2-} (0.25) | K^+ (0.04) | Ca^{2+} (0.04) | Mg^{2+} (0.12) |
|--------------|-----------------------------|----------------------|---------------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|
| 0 | 9.0~10.0 | 0.87 | 3.72 | 1.03 | 7.19 | 2.40 |
| 1 | 5.8~9.0 | 0.74 | 3.19 | 0.70 | 6.18 | 3.15 |
| 2 | 4.7~5.8 | 0.65 | 4.21 | 0.81 | 5.99 | 3.78 |
| 3 | 3.3~4.7 | 0.58 | 3.18 | 0.82 | 5.61 | 3.37 |
| 4 | 2.1~3.3 | 0.48 | 4.14 | 1.29 | 5.96 | 3.38 |
| 5 | 1.1~2.1 | 0.32 | 20.38 | 8.71 | 8.01 | 4.58 |
| 6 | 0.7~1.1 | 0.81 | 264.34 | 96.13 | 18.70 | 13.46 |
| 7 | 0.4~0.7 | 1.26 | 458.02 | 133.85 | 13.95 | 9.69 |

Table 5. Contribution of sea salt to SO₄²⁻ in particulate matters

| No. of stage | Size range(μm) | ss-SO ₄ ²⁻ | nss-SO ₄ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ | Contribution of sea salt(%) |
|--------------|----------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 0 | 9.0~10.0 | 0.037 | 0.099 | 0.136 | 26.97 |
| 1 | 5.8~9.0 | 0.057 | 0.124 | 0.180 | 31.44 |
| 2 | 4.7~5.8 | 0.032 | 0.102 | 0.134 | 23.84 |
| 3 | 3.3~4.7 | 0.065 | 0.140 | 0.205 | 31.59 |
| 4 | 2.1~3.3 | 0.054 | 0.170 | 0.224 | 24.27 |
| 5 | 1.1~2.1 | 0.035 | 0.682 | 0.717 | 4.93 |
| 6 | 0.7~1.1 | 0.007 | 1.863 | 1.870 | 0.38 |
| 7 | 0.4~0.7 | 0.004 | 1.602 | 1.606 | 0.22 |

4. 요약

제주시 지역에서 대기부유분진에 함유된 수용성 이온성분의 입경별 분포특성을 살펴보고자 제주도청에서 2002년 10월부터 2004년 8월까지 입경별로 분리·채취한 29set의 분진시료에 대한 수용성 이온 성분(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)을 분석한 결과를 요약하였다.

제주시지역의 대기부유분진의 평균 농도는 39.42 μg/m³으로 타 지역보다 낮은 농도를 나타냈으며 화석연료의 사용과 황사, 꽃가루 등의 영향을 많이 받는 겨울철과 봄철에 높고 강수의 영향을 많이 받는 여름철에 낮게 나타나는 일반적인 경향을 보였다. 부유분진의 입경별 농도분포는 0.9, 4, 9.5μm에서 peak를 보이는 삼산형 분포를 하고 있는데 이는 해염입자의 영향을 많이 받는 해안지역에서 측정된 결과와 일치하고 있었다.

분진 중에 포함된 이온성분들은 계절에 상관없이 인위적 기원의 성분인 SO₄²⁻와 NO₃⁻가 차지하는 비중이 크게 나타났으며 성분별로 입경분포를 살펴본 결과 해염 및 토양기원성분으로 알려진 Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻의 경우 주로 조대입자 영역에 존재하며 4 μm와 9.5μm에서 peak를 보이는 이산형 분포를 하고 있었으며 인위적 기원의 성분인 NH₄⁺, SO₄²⁻와 K⁺는 0.9μm에서 peak를 보이고 있었다. 한편 NO₃⁻는 인위적 기원의 성분이지만 0.9, 4, 9.5μm에서 peak를 보이며 전 입경범위에 골고루 분포하고 있었는데 계절에 따라 미세입자 영역인 0.9μm에서 peak의 변화가 심하게 나타났다.

대기부유분진 중 수용성 이온성분에 대한 해염입자의 영향을 평가하기 위하여 Na⁺를 지표성분으로 하여 주요 수용성 성분들에 대하여 농축계수(enrichment factor)를 계산한 결과 Cl⁻는 해염기원 성분임에도 불구하고 대부분의 입경범위에서 농축계수 값이 1이하로 염소손실현상이 발생하고 있음을 확인할 수 있었으며, SO₄²⁻성분은 2.1μm보다 작은 미세입자에서는 비산해염의 기여도가 2%이하로 대부분 비해염 기원임을 알 수 있었다. K⁺는 2.1μm이상의

조대입자에서 해염의 영향을 받는 것으로 판단되며 그 외의 성분들은 해염의 영향보다는 다른 요인에 의해 대기 중으로 유입되고 있는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 제주대학교 BK21의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- Whitby, K. T., R. B. Husar and B. Y. H. Liu, 1972, The aerosol size distribution of Los Angeles smog, *Journal of colloid and Interface Science*, 39, 177-204.
- 백성옥, 황승만, 1992, 주성분/중회귀분석을 이용한 대구지역 대기 중 부유분진의 발생원별 특성평가, *한국대기보전학회지*, 8(3), 179-190.
- Lyons, J. M., C. Venkataraman, H. H. Main and S. K. Friedlander, 1993, Size distributions of trace metals in the atmosphere environment, *Atmospheric Environment*, 27B(2), 237-249.
- Sharma, V. K. and R. S. Patil, 1992, Size distribution of atmospheric aerosols and their source identification using factor analysis in Bombay, India, *Atmospheric Environment*, 26(B), 135-140.
- Infante, R. and I. L. Acosta, 1991, Size distribution of trace metals in Ponce, Puerto Rico air particulate matter, *Atmospheric Environment*, 25(B), 121-131.
- Willson, M. J., A. G. Clarke and E. M. Zeki, 1985, Seasonal variation in atmospheric aerosol concentration at urban and rural sites in northern England, *Atmospheric Environment*, 19, 1081-1089.
- Hering, S., E. Annmarie and H. S. John, 1997, Bimodal character of accumulation mode aerosol

- mass distributios in southern california, *Atmospheric Environment*, 31(1), 1-11.
- 8) Zhuang, H., C. K. Chan, M. Fang and A. S. Wexer, 1999, Size distributions of particle sulfate, nitrate and ammonium at coastal site in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 33, 843-853.
 - 9) 양순미, 2000, CMB모델을 이용한 제주지역 대기 중 미세먼진의 오염원규명에 관한 연구, 제주대학교 대학원 석사학위논문, 62pp.
 - 10) 양수미, 2002, 주성분 분석과 CMB를 이용한 제주시 대기 중 PM₁₀ 오염원 규명, 제주대학교 대학원 석사학위논문, 54pp.
 - 11) 강준희, 2000, CMB모델을 이용한 황사시 제주지역 PM₁₀의 오염원 규명, 제주대학교 대학원 석사학위논문, 66pp.
 - 12) 김병화, 김동술, 2000, 수원지역 대기 중 PM_{2.5}와 PM₁₀의 환경거동에 관한 연구, *한국대기환경학회지*, 16(2), 89-101.
 - 13) 신은상, 최민규, 선우영, 정용삼, 2002, 서울지역 PM₁₀중 미량원소의 특성평가, *한국대기환경학회지*, 18(5), 363-372.
 - 14) 진윤하, 구해정, 김봉만, 김용표, 박순웅, 2003, 한반도 11개 도시의 1995-2000년 PM₁₀농도변화 경향, *한국대기환경학회지*, 19(2), 231-245.
 - 15) 손동현, 권창호, 정원태, 허문영, 1991, 대기부유분진 중 다환방향족탄화수소 및 중금속의 농도, *대기보전학회지*, 7(1), 17-22.
 - 16) 신훈중, 1995, 대기부유분진 중 입경에 의한 미량금속원소의 농도분포에 관한 연구, *경희대학교 대학원 석사학위논문*, 68pp.
 - 17) 양희준, 2002, 제주 연안에서의 입자상 물질의 건성침적 플럭스의 추정에 관한 연구, 제주대학교 대학원 석사학위논문, 60pp.
 - 18) Harrison R. M., and C. A. Pio, 1983, A comparative study of ionic composition of rainwater and atmospheric aerosols: Implication for the mechanism of acidification of rainwater, *Atmospheric Environment*, 17(12), 25-39.
 - 19) Sequeira R. and F. Lung, 1995, A critical conductivity of rainwater from the territory of Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 29(18), 2439-2447.
 - 20) 김용표, 박세옥, 김진영, 심상규, 문길주, 이호근, 장광미, 박경윤, 강창희, 1996, 고산에서의 1994년 3월~4월 측정연구 : (I) 입자상 오염물질의 이동, *한국대기보전학회지*, 12(1), 79-90.
 - 21) 양한섭, 전은주, 김영일, 옥곤, 1999, 대기 에어로졸의 체류시간과 화학조성-I. 부산지역에서 주요이온과 중금속의 농도, *한국환경과학회지*, 8(1), 51-59.
 - 22) 강병욱, 1998, 수용모델을 이용한 PM_{2.5}의 배출원 추정, *건국대학교 대학원 박사학위논문*, 159pp.
 - 23) 송문호, 1996, 제주지역 대기강하물의 화학적 조성특성, 제주대학교 대학원 석사학위논문, 58pp.
 - 24) Suh, H. H., G. A. Allen and P. Koutrakis, 1995, Spatial variation in acidic sulfate and ammonia concentrations within metropolitan Philadelphia, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45, 442-452.
 - 25) Nishikawa, M., S. Kanamori, N. Kanamori and T. Mizoguchi, 1991, Kosa aerosol as eolian carrier of anthropogenic material, *The Science of the Total Environment*, 107, 13-27.
 - 26) Gordon, G.E., 1988, Receptor models, *Environmental Science & Technology*, 22(10), 1132-1142.
 - 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. Shim, 1997, Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Journal of Geophysical Research*, 102, 6047-6061.
 - 28) 일본과학기술정보센터, 1979, 부유입자상물질에 관한 문헌학적 조사, 29-82pp.
 - 29) 김용표, 배귀남, 지준호, 진현철, 문길주, 1999, 제주도 고산에서의 에어로졸 입경분포별 조성 : 1998년 4월 측정연구, *한국대기환경학회지*, 15(5), 677-685.
 - 30) 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, *Journal of Geophysical Research*, 101, 12601-12611.
 - 31) Prospero, J. M. and D. L. Savoie, 1989, Effect of continental sources on nitrate concentration over the Pacific Ocean, *Nature*, 339, 687-389.
 - 32) Kim, Y. P., J. H. Lee, N. J. Baik, J. Y. Kim, S. G. Shim and C. H. Kang, 1998, Summer-time characteristics of aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 32, 3905-3915.
 - 33) 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_x, NO_x, and aerosol species on Bermuda, *Atmospheric Environment*, 20, 1229-1239.

- 34) Milford, J. B and C. I. Davison, 1987, The Sizes of Particulate Sulfate and Nitrate in the Atmosphere-A Review, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 37(2), 125-134.
- 35) Chow, J. C., E. M. Fujita, J. G. Watson, Z. Lu, D. R. Lawson and L. Ashbaugh, 1994a, Evaluation of filter-based aerosol measurements during the 1987 southern California air quality study, *Environmental Monitoring and Assessment*, 30, 49-80.
- 36) Zhuang, H., C. K. Chan, M. Fang and A.S. Wexer, 1999, Size distributions of particle sulfate, nitrate and ammonium at coastal site in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 33, 843-853.
- 37) Kerminen, V. M., K. Teinila, T. R. Hillamo and T. A. Pakkanen, 1998, Substitution of chloride in sea-salt particles by inorganic and organic anions, *Journal of Aerosol Science*, 29(8), 929-942.
- 38) Pakkanen, T. A., V. M. Kerminen, E. Hillamo, E. Makinen, T. Makela and A. Virkkula, 1996, Distribution of nitrate over sea-salt and soil derived particles implications from a field study, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24, 189-205.