

제주도 고산지역 입자특성:
1994년 3월 11일~17일 측정결과

Characteristics of particles at Kosan, Cheju Island:
Intensive study results during March 11~17 1994

김용표 · 심상규 · 문길주 · 백남준 · 김성주 · 허철구¹⁾ · 강창희²⁾
한국과학기술연구원 환경연구센터,
¹⁾제주대학교 해양환경공학과,
²⁾제주대학교 화학과

Y. P. Kim, S. G. Shim, K. C. Moon, N. J. Baik,
S. J. Kim, C. G. Hu¹⁾ and C. H. Kang²⁾
Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
¹⁾*Department of Marine Environment Engineering, Cheju National University,*
²⁾*Department of Chemistry, Cheju National University*

Abstract

Characteristics of ambient particles at Kosan, Cheju Island have been studied during the intensive field study period on March 11~17, 1994 in collaboration with other research organizations from Korea and abroad. The particle size distribution was measured using an Electrical Aerosol Analyzer(EAA) and an Optical Particle Counter(OPC). Fine particles(PM1 and PM3) have been collected by filter pack samplers and their ionic compositions have been analyzed. Sampling errors inherent to the filter pack sampling method are discussed and the method to analyze those errors are presented. The fine mass concentrations of this study show very similar mass concentrations when Seoul is clear. This is somewhat surprising result, because the most of researchers believe that Kosan is one of the cleanest area in Korea. Bimodal volume size distributions with peak values around 0.1~0.2 μ m and 3 μ m in particle diameter were observed for most of the measurement period. Particle mass loadings and ionic composition data show a large fraction of particles are from non-sea salt origins. Estimation of water content and acidity of particles based on measurement by a gas/particle equilibrium model, SCAPE, reveals that the pH values of particles are comparable to or lower than those estimated based on measurements in Los Angeles, U.S.A. during the SCAQS study. These findings with the meteorological conditions during the study period suggest that the particles collected during the period have originated from outside Cheju Island.

1. 서 론

고산 측정소는 제주도 서단에 위치한 측정소로서, 제

주도는 우리 나라의 대표적인 청정지역으로 대기오염물질 배출량이 낮고(박경운 등, 1994), 그림 1에서 보듯이 한반도, 중국대륙, 일본의 경계지역에 위치하고 있어 이 지역에서의 대기오염물질의 장거리 이동을 연구하기

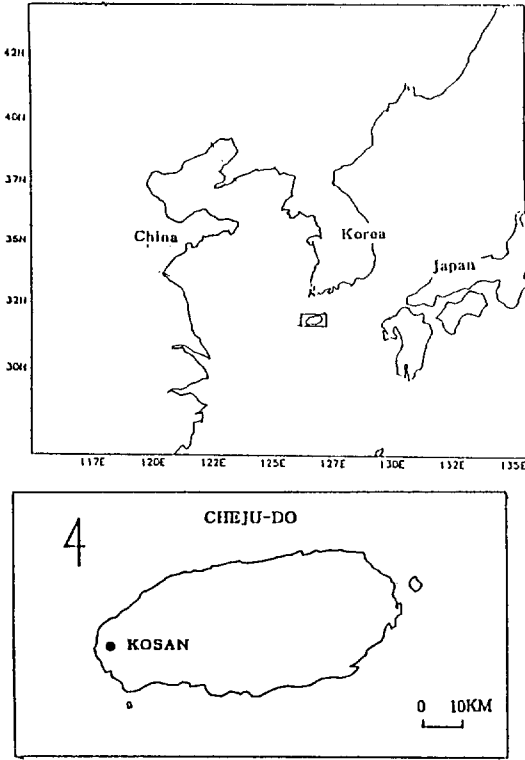


Fig. 1. Location of Kosan station.

에 이상적인 곳이다. 또한 고산 측정소는 기상청 제주고층레이더기상대(경도 126° 101'E, 위도 33° 17'N, 해발고도 71.7m)에 인접하여 기상자료를 쉽게 얻을 수 있는 장점이 있다. 따라서, 고산 측정소는 최근 각종 대기오염물질의 측정이 활발하게 이루어지고 있다(박경운 등, 1994; 심상규 등, 1994ab; 이호근 등, 1993; 홍민선 등, 1992; Carmichael et al., 1994). 그러나, 대기오염물질의 장거리 이동 현상의 중요한 특성인 입자의 입경분포나, 미세입자의 농도, 조성에 대해서는 조사한 적이 없기 때문에 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하는데 많은 어려움이 있다.

고산 측정소에서 1994년 봄에 미국 우주연구소(NASA), 일본 국립환경연구소(NIES)와 한국과학기술연구원 환경연구센터, 시스템공학연구소, 제주대학교, 그리고 국립환경연구원이 공동으로 측정을 실시하였다. 환경연구센터에서는 이 기간 중, 제주도에서는 처음으로 미세 입자의 무게 농도와 이온 농도를 측정하고, 입도 분포를 측정하여, 이 지역에서의 미세입자의 특성을 이해하고, 서울과 외국 여러 지역의 미세입자의 특성과 비교하며, 입자의 기원에 대한 기초연구를 수행하였다.

2. 측 정

측정기간은 1994년 3월 11일부터 3월 17일까지 7일간이었으며, 측정항목은 1 μ m 이하 입자(PM1)와 3 μ m 이하 입자(PM3)를 포함하였고, 입경분포는 Electrical Aerosol Analyzer(EAA, Kagaku Kogyo Model TSI 3030)와 Optical Particle Counter(OPC, Dan Science Model 82-3200)로 측정하였다. 입자는 47mm teflon(Gelman사) 거름종이(filter)에 유속 10lpm로 정오부터 다음날 정오까지 24시간동안 포집하였으며, PM3 포집장치에는 3단 filter pack을 이용, citric acid함침 quartz(Whatman사) 거름종이와 Na₂CO₃함침 quartz(Whatman사) 거름종이를 teflon 거름종이 뒤에 설치하여, 기체상의 NH₃, HCl, HNO₃을 포집하였다. 분석은 제주대학교 화학과에서 수행하였으며, 포집 및 분석방법은 문길주 등(1994)이 제시한 방법을 따랐다. 즉, 메탄올 50ml에 citric acid 0.5g와 Na₂CO₃ 0.5g을 각각 섞은 함침액으로 quartz 거름종이의 표면을 고루 적신 후 상온에서 순수 공기로 건조시켜 사용시까지 밀봉하였다. 입자 수용성 이온 중 음이온은 ion exchanged chromatography(Dionex 2000I)로, 양이온 중 암모늄 이온은 U.V.-Vis. spectrophotometer(Hewlett Packard 854A Diode array)를 이용한 인도페놀법으로, 다른 양이온들은 atomic absorption spectrophotometer(Perkin Elmer 3030B)로 각각 분석하였다. 이 때 분석한계는 teflon 거름종이의 입자 무게 농도는 0.0625 μ g/m³, 음이온과 암모늄 이온은 0.002 μ g/m³, 다른 양이온은 0.008 μ g/m³이었다.

거름종이를 사용하여 입자를 누적적인 방법으로 포집할 때 두 종류의 측정 오차(artifacts)가 발생할 수 있다. 첫번째는 거름종이에 모인 입자와 거름종이를 통과하는 기체중의 산성(HNO₃, HCl), 염기성(NH₃) 기체와의 반응에 의한 오차이고, 두번째는 거름종이에 모인 입자사이의 반응에 의한 휘발성 오염물질의 휘발(주로 NH₄NO₃나 NH₄Cl 같은 휘발성 입자의 증발에 의한 HCl, HNO₃, NH₃의 발생)에 의한 오차이다.

첫번째 오차는 입자상 물질의 농도는 실제보다 높게(positive artifact), 기체상 오염물질의 농도는 실제보다 낮게(negative artifact) 측정값을 변화시키며, 두번째 오차는 첫번째 오차와는 반대로 측정값을 변화시킨다. 따라서 3단 filter pack을 사용하여 입자와 기체상 물질을 같이 포집하는 경우에는 휘발성 성분인 기체와 입자상의 질산/질산염과 암모니아/암모늄, 염산/염

산염의 농도 측정오차가 발생할 가능성이 높다.

미국 Los Angeles시 근교에서 1985년 9월에 질소 포함 물질의 측정방법 비교 결과에 의하면, 암모니아의 경우 Appel et al.(1988)은 oxalic acid를 입힌 denuder와 impregnated filter를 포함한 filter pack을 사용하여 측정한 암모니아 농도가 filter pack을 사용한 경우가 denuder보다 50% 정도 높게 나왔으며, 이 차이를 filter pack의 teflon filter에 포집된 암모니움을 포함한 입자의 분해, 휘발에 의한 것으로 보고하였다. 또한 Wiebe et al.(1990)은 여러 filter pack 방법이 가장 정확하다고 알려진 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR)방법에 의해 측정한 암모니아 농도에 비해 -17~30% 정도의 농도를 갖는다고 보고하였으며, 이를 각 filter pack 포집기의 특성에 의한 암모니아 포집효율 저하와 암모니움 포함 입자의 분해, 휘발에 의한 것으로 보고하였다. Herring et al.(1988)은 질산의 경우 denuder difference method가 가장 정확하며, filter pack방법은 앞의 방법에 비해 전반적으로 36% 정도 높은 질산 농도를 나타낸다고 하였으며, 그 이유를 질산암모니움 입자의 분해, 휘발이라고 하였다. Tanner et al.(1989)는 1986년 7월에 미국 동부 비도시지역에서 질산, 질산염 측정방법을 비교하여 미국 동부지역은 서부 Los Angeles 지역과는 다르게 filter pack 방법은 denuder difference method에 측정된 질산 농도의 90% 정도에 불과함을 보였다. 그러나 질산염의 경우에는 질산과는 달리 두 방법 사이에 아무런 관련성이 나타나지 않음을 보고하였다. Masia et al.(1994)는 filter pack 방법에서 Nylon filter를 산성 기체 포집을 위해 사용할 때, 암모니아가 Nylon filter에 포집되어 암모니아 포집 거름종이에 포집된 암모니아 농도가 실제보다 낮게 나올 수 있음을 보였다. Harrison and Kitto(1990)는 영국의 농촌지역에서 filter pack과 denuder를 이용하여 측정한 결과 filter pack으로 측정한 기체성분의 농도가 denuder로 측정한 농도보다 10%~20% 정도 높은 것을 밝혔다.

특히 염기성인 해염입자(해수면의 바닷물의 pH는 약 8.2임, Horne, 1969)의 영향이 큰 고산 측정소에서 포집, 분석한 입자 성분의 경우에는 산성이면서 포화증기압이 큰 질산염과 염산염이 질산과 염산, 또는 질산암모늄, 염산암모늄의 형태로 휘발하기 쉽기 때문에 입자 분석 결과의 해석에는 많은 주의가 필요하다. 따라서 3단 filter pack을 사용하여, 입자와 산성, 염기성 기체를 다같이 포집하였을 경우에는 입자상과 기체상 물질의

구별이 힘들며, 세 거름종이의 농도 합을 총 질산염($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$)과 총 암모니움($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$)으로 이해하는 것이 타당하다(Tanner et al., 1989).

그러나 이번 측정 결과를 denuder를 사용하지 않은 다른 입자 측정결과와 비교할 때에는 두 결과 모두 같은 오차 요인을 안고 있기 때문에 filter pack방법으로 측정한 입자농도를 그대로 사용하였다. 이러한 오차 문제를 해결하는 방법으로는 총 질산염, 총 암모니움, 총 염산염의 농도를 입자와 기체상의 각 상의 농도로 나누어서 예측할 수 있는 기체/입자 평형모델을 사용하는 방법이 있으며(Kim and Moon, 1995), 이번 측정 결과에 대한 적용 결과를 뒤에 실었다.

EAA는 24시간 가동하였고, OPC에 의한 입경분포 측정은 주간에만 실시하였으며, 두 기기 모두 매 시간마다 5~10분간 측정하였다. 미세구역의 입경범위를 측정하기 위해 사용한 EAA(일본 Kagaku Kogyo사, Model 3030)는 입자가 corona 방전으로 대전될 때 나타나는 전기적 이동도를 이용한다. 이 기기의 입경 측정 범위는 $0.0032\mu\text{m}$ 부터 $1.0\mu\text{m}$ 으로 10구간이지만 앞, 뒤 몇개 구역은 신뢰도가 낮아 $0.01\mu\text{m}$ ~ $0.562\mu\text{m}$ 사이의 7개 구역의 입자만 측정하였다. 또한 조대구역의 입경범위를 측정하기 위해 사용한 OPC(일본 Dan Science사, Model 82-3200)는 입자의 광학적 성질을 이용하여 입경을 측정한다. 이 기기의 입경 측정 범위는 $0.3\mu\text{m}$ 부터 $10.0\mu\text{m}$ 으로 5구간이다. 두 기기는 측정원리와 입경 측정 범위가 다르기 때문에 측정 결과에 대한 직접적인 비교가 힘들므로(Eldering et al., 1994) 측정범위가 겹치는 $0.3\mu\text{m}$ ~ $0.4\mu\text{m}$ 구역은 두 기기에 의한 결과를 동시에 고려하였으며, 부피분포를 계산할 때에는 각 기기의 전체 측정부피로 정규화(normalize)하였다.

본 연구기간 중의 기상조건은 3월 11일 밤과 12일 아침 사이에 비가 왔으며, 그 때 북동-남동풍이 불었고, 3월 15일 오후와 16일 오전에 북북동풍이 분 것 외에는 주풍향은 북풍-북서풍이었다. 그림 2에 그 기간 동안의 바람방향을 보였다. 그 동안의 기온은 0°C ~ 10°C 사이였으며, 상대습도는 50%~95%였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 입경분포

이 기간 중에 EAA로 측정한 미세입자의 총개수농도의 시간에 따른 변화를 그림 3에 실었다. OPC로 측정 한 조대입자의 입자개수는 미세입자에 비하면 매우 작기

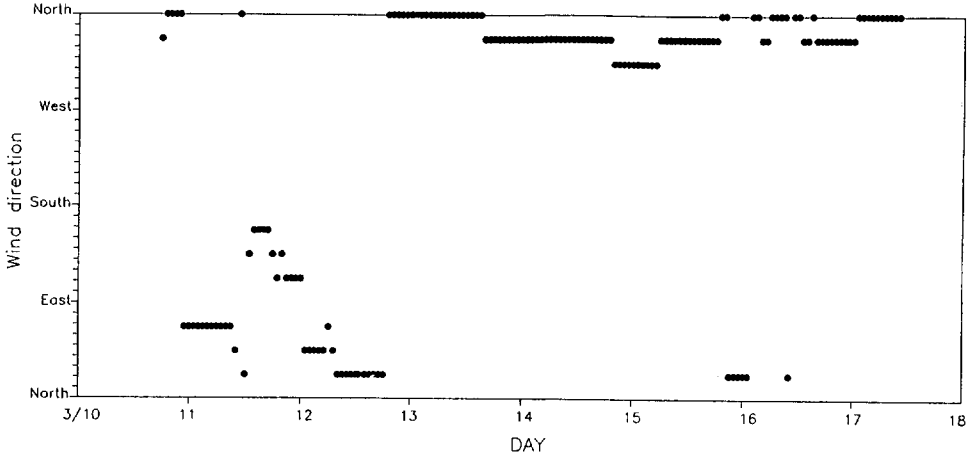


Fig. 2. Wind direction during the study period.

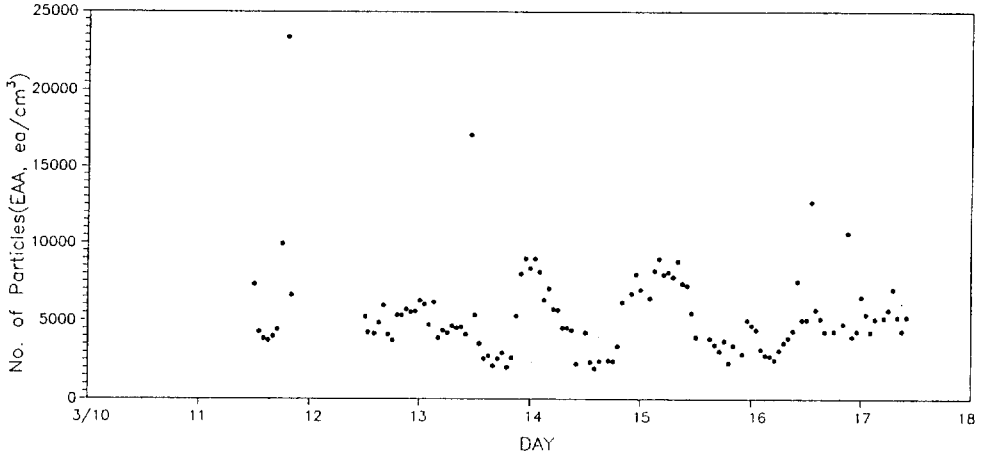


Fig. 3. Time series plot of the total number concentration.

때문에 나타내지 않았다. 전체 미세먼지 농도는 2000 ~ 8000개/cm³로 미국 동부해안지역의 6000개/cm³ (Fitzgerald, 1991)나 대도시의 영향을 받지 않는 대륙지역의 일반적인 농도인 2000 ~ 5000개/cm³ (Seinfeld, 1986)과 비슷한 값을 보여주나 청정 해양지역의 전체 입자 농도인 100 ~ 400개/cm³ (Fitzgerald, 1991; Seinfeld, 1986)보다는 높다. 이런 미세먼지 총개수농도는 김필수 등이(1991) 1991년 봄에 서울에서 측정된 결과인 1000 ~ 8000개/cm³와 비슷하다.

미세입자 총개수농도는 그림 3에서 보듯이 밤에 높고 낮에는 낮은 일변화(diurnal variation)를 보여준다. 이러한 경향은 13~14일과 14~15일에는 현저하게 나타났다으나, 12일 낮과 15~16일에는 눈에 띄게 나타나지

않았다. 이는 12일 낮에는 입자개수가 높게, 15~16일 밤에는 낮게 나타났는데 바람방향이 주풍향인 북-북서에서 북동으로 바뀐 것과 관련이 있을 가능성이 있으며, 기상인자와 입자의 특성에 대한 좀 더 상세한 분석이 필요하다.

EAA와 OPC 측정 결과를 개수 입경분포(number size distribution)로 환산한 전형적인 결과를 그림 4에 실었다. 이 분포는 한 시간 평균값이지만 다른 시간에 측정된 결과도 이 결과와 유사하다. OPC로 측정된 조대입자는 주로 해양입자일 것으로 생각하며, EAA로 측정된 미세먼지의 농도에 비해 낮은 값을 보이고 있다. 미세먼지의 입경분포는 입경이 약 0.03μm에서 피크(peak)인 약 10000개/cm³을 나타내고 있다. 이 결과

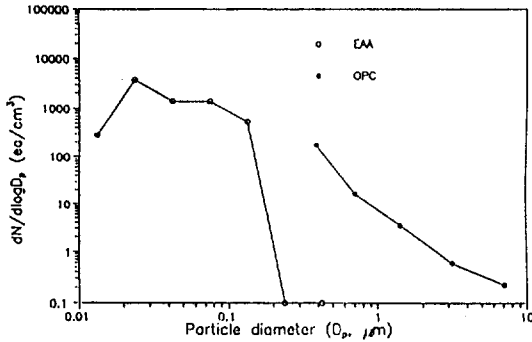


Fig. 4. A typical number size distribution.

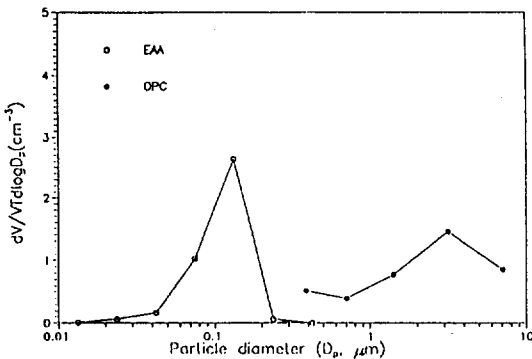


Fig. 5. Normalized-average volume size distribution.

를 1991년 봄에 서울에서 김필수 등(1991)이 측정 한 미세입자의 입경분포와 비교하면, 서울 측정 결과에서는 피크가 나타나지 않고 입경이 작을수록 농도가 증가하였고 최고 농도 값은 제주도의 측정 결과보다 10배 정도 높아서 0.03 μm 정도의 초미세 입자의 농도는 제주도가 낮음을 알 수 있다. 그러나 이 결과는 청정 해양지역에서 측정 한 입경분포(Fitzgerald, 1991)와 0.02~0.03 μm 에서 피크를 갖는 것은 비슷하나 그 때의 농도가 10 배정도 높다. 이는 제주도의 입자개수와 입경분포는 오염 대도시지역과 청정 해양지역 사이의 특성을 띠는 것을 나타낸다.

개수 입경분포를 부피 입경분포(volume size distribution)로 변환한 결과를 그림 5에 보였다. 이 분포는 앞에서 언급한대로 각 측정기기에 의한 총입자 부피로 나누어 정규화한 부피 입경분포이다. 미세입자는 입경 0.1~0.2 μm 에 피크가 있고, 조대입자는 피크가 입경 약 3 μm 에 위치한다. 이는 Fitzgerald(1991)가 보고한 청정 해양지역에서의 부피 입경분포와 비슷한 결과이다. 한편 본 연구와 비슷한 해양지역인 Ireland의 Galway

섬에서 McGovern 등(1994)이 1990~1991년 기간에 impactor로 측정 한 자료와 비교하면 입자가 오염원의 영향을 받을 때는 입자 피크가 0.7 μm 근처에, 영향이 없을 때는 2 μm 근처에 나타난다고 하였다. 따라서 이번 연구기간 중의 대기입자는 해염의 영향과 인위적인 대기 오염물질의 영향을 동시에 받는 이산형 분포(McGovern et al., 1994; Seinfeld, 1986)를 나타낸다고 볼 수 있다.

3. 2 입자농도

입자농도 측정과 이온 및 기체 분석 결과를 표 1, 2, 3에 나타내었다. PM3입자의 경우 측정값의 분석결과중 일부가 환경연구센터의 Quality Control(Q/C) 기준에 미달하여, 이 보고에서 제외하였다. 이 결과를 검토할 때 주의할 점은 2장에서도 밝혔듯이 입자상 질산염과 염산염, 그리고 암모니움 이온의 농도는 측정오차(artifacts)가 포함되어 있으며, 표 3의 기체상 물질의 농도를 합한 총 이온농도의 개념으로 이해하여야 할 것이다. 측정소가 해염의 영향을 받는 곳임을 감안하면, 표 3의 암모니아와 염산 기체의 상당부분은 입자에서 휘발했을 가능성이 있으며, 따라서 표 1, 2의 입자 무게농도는 실제 입자 무게농도의 하한치(conservative value)일 가능성이 높다.

표 1, 2에서 나타났듯이, 이 기간동안의 PM1의 평균농도가 24.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, PM3의 평균농도가 34.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 서울의 청명하고 시정장애가 발생하지 않은 1993년 10월의 같은 크기 대의 입자농도와 비슷한 값을 보이고 있다(PM1, 24.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; PM3, 40.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 백남준 등, 1994). 이는 일반적으로 알려져 있는 청정 지역의 입자농도로서는 높은 값이다. Heintzenberg (1989)는 세계 여러 곳의 청정지역(remote regions)의 PM2입자의 평균농도가 4.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고 이 중 수용성 이온 성분은 35%(1.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)라고 보고하였다.

따라서 이번 측정결과와 신뢰도를 검증하기 위해 같은 장소에서 고유량 tape sampler(Kimoto Model-195 A, 170lpm)로 TSP 입자를 측정하여 이온성분을 분석, 평균을 낸 결과와 비교하였다. 홍민선 등(1992)에 의하면 1992년 3월 중의 입자의 평균 이온농도는 sulfate와 nitrate가 각각 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (102nmole/ m^3)과 2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (40.3nmole/ m^3)이었다(고유량 tape sampler로는 입자의 무게 농도를 측정할 수 없음). 즉 이번 에 측정 한 PM1입자의 이온농도에 비해 1992년 같은 달 에 측정 한 입자의 이온농도가 높으며, sulfate는 주로 미세입자영역에 많이 존재한다는 점을 고려하면(백남준

Table 1. PM1 mass loadings and ionic concentrations of Kosan station.

Sampling Date	Concentration (nmole/m ³)								Mass (μg/m ³)
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	
3/11~12	N/D	11.54	4.02	4.42	1.85	27.82	15.10	20.20	24.8
3/12~13	22.67	63.92	6.68	5.26	10.08	48.35	10.16	72.49	25.9
3/13~14	5.77	47.12	7.31	7.39	7.61	40.19	15.00	55.26	24.4
3/14~15	14.97	47.52	10.26	12.38	7.82	42.84	21.85	53.34	26.2
3/15~16	0.11	23.31	3.91	5.01	4.03	25.79	5.82	33.28	15.9
3/16~17	61.81	15.87	13.61	9.56	4.20	68.05	33.13	19.24	30.6
Average	17.56	34.87	7.68	6.97	5.93	42.17	16.84	42.30	24.6

N/D: Non detected, see text for the detection limits

Table 2. PM3 mass loadings and ionic concentrations of Kosan station.

Sampling Date	Concentration (nmole/m ³)								Mass (μg/m ³)
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	
3/12~13	16.96	91.87	7.72	7.76	14.48	49.27	14.85	126.42	30.8
3/14~15	1.44	98.80	10.95	22.95	16.38	39.79	22.89	149.86	43.3
3/15~16	0.00	59.99	4.63	10.68	9.63	25.56	9.16	84.45	27.9
Average	6.13	83.55	7.77	13.80	13.50	38.21	15.63	120.24	34.0

Table 3. Gas phase air pollutant concentrations of Kosan station.

Sampling Date	Concentration (nmole/m ³)		
	NH ₃	HNO ₃	HCl
3/11~12	71.40	0.00	18.79
3/12~13	4.77	4.18	17.12
3/13~14	45.85	0.00	7.56
3/14~15	0.00	3.92	14.13
3/15~16	11.31	2.55	12.13
3/16~17	89.31	0.00	7.42
Average	37.11	1.78	12.96

등, 1994), 고산에서의 측정치는 일관성 있게 다른 청정지역에 비해 높은 이온농도를 나타내고 있음을 알 수 있다.

이 결과로부터 또 하나 알 수 있는 것은 PM1에 비해 PM3입자에 토양성분(Ca²⁺)과 해염성분(Na⁺와 Cl⁻)의 농도가 높은 반면, 황산염의 농도가 낮은 것이다. 즉 농도가 높은 순서로 PM1 입자상에서는 SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, NH₄⁺의 순서이지만, PM3 입자에서의 Cl⁻, Na⁺, SO₄²⁻, Ca²⁺의 순서이다. 한편 심상규 등(1994 b)이 1993년 6월부터 약 6개월 동안 같은 장소에서 포집, 분석한 빗물의 이온의 농도를 높은 순서대로 열거하면 Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺의 순서이다. 이는 토양입자와 해염입자는 주로 조대입자이고, 황산염은 주로 미세입자에 집중되어 있다는 다른 연구결과(백남준 등, 1994)와 일치하며, 빗물도 해염의 영향을 많이 받는다

는 것을 보여주는 것이다.

표 1과 2에서 입자상 이온수치를 보면, 음이온이 전반적으로 많기 때문에 수소이온 농도가 상당히 높을 것으로 보이며, 이는 다음 절의 입자 평형모델의 모사결과에서도 확인되었다. PM1 입자의 일평균 무게농도의 변화를 보면, 15~16일에 측정된 입자 무게농도는 약 16μg/m³으로 측정기간 중의 평균인 25μg/m³에 훨씬 모자란다. 이는 그림 3의 미세입자 총개수농도가 그 기간 중에 낮은 것과 관련이 있으며, 앞 절에서도 언급하였지만 바람방향 등의 기상요인과 관련이 깊은 것으로 보인다.

3. 3 해염의 영향

고산 측정소는 바닷가에 위치하므로 해염(sea salt)의 영향이 클 것으로 예상되며, 입경분포 결과도 이를 뒷받침해주고 있다. 표 4, 5에 입자의 Na⁺ 성분은 모두 해염으로부터 유래한다고 가정하고 이에 비례한 바닷물의 다른 이온농도를 빼서 다른 이온의 비해염성분(non-sea salt fraction)을 계산한 결과를 나타내었다. 바닷물의 조성은 Snoeyink와 Jenkins(1980)의 값을 따랐다. 표 1, 2와 4, 5를 비교하면, 황산염중 해염황산염의 영향은 낮은 것을 알 수 있다. 이는 입경이 0.5~0.6μm 이하인 해염입자의 황산염은 비해염황산염이라는 보고(Fitzgerald, 1991)와 일치하는 것이다.

계산에서 또 하나 알 수 있는 것은 입자 중 비해염 황산염이 다른 인위적으로 발생한 대기오염물질인 질산염과 암모니아의 농도와 함께 높이 나타나는 것으로, 측정

Table 4. PM1 non-sea salt ionic concentrations of Kosan station.

Sampling Date	Concentration (nmole/m ³)						
	NH ₄ ⁺ *	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻ *	Cl ⁻
3/11~12	0.000	3.77	4.17	0.39	27.11	15.10	6.67
3/12~13	22.67	5.28	3.86	2.00	44.41	10.16	-2.45
3/13~14	5.77	6.31	6.36	1.66	37.29	15.00	0.02
3/14~15	14.97	9.25	11.34	1.81	39.91	21.85	-2.37
3/15~16	0.11	3.41	4.50	1.08	24.35	5.82	5.95
3/16~17	61.81	13.27	9.21	2.19	67.07	33.13	0.63
Average	17.56	6.88	6.57	1.52	40.02	16.84	1.41

* Not a sea salt species

Table 5. PM3 non-sea salt ionic concentrations of Kosan station.

Sampling Date	Concentration (nmole/m ³)						
	NH ₄ ⁺ *	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻ *	Cl ⁻
3/12~13	16.96	5.76	5.75	2.87	43.61	14.85	18.71
3/14~15	1.44	8.85	20.79	3.89	33.70	22.89	34.03
3/15~16	0.00	3.35	9.37	2.05	21.86	9.16	14.12
Average	6.13	5.99	11.97	3.67	33.06	15.63	22.29

* Not a sea salt species

Table 6. Estimated PM3 and gaseous ionic concentrations of Kosan station.*

Sampling Date	Concentration (nmole/m ³)					
	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₃	HNO ₃	HCl
3/12~13	21.6	6.3	42.0	0.2	12.8	101.3
3/14~15	0.0	6.9	42.3	1.5	20.0	121.5
3/15~16	10.7	3.7	35.1	0.6	5.5	61.4
Average	10.8	5.6	39.8	0.8	12.8	94.7

* Concentrations of other ions are constant

기간 중에 고산에서 측정된 입자는 인위적 대기오염물질에 의한 것임을 보여준다. 예를 들면, PM1 비해염 황산염의 평균농도가 40.02nmole/m³(3.84μg/m³)으로 Heintzenberg(1989)가 보고한 세계 청정지역 비해염 황산염의 농도 평균값 0.5μg/m³나 Fitzgerald(1991)가 보고한 태평양 청정지역에서의 농도인 0.2~1.1μg/m³보다 훨씬 높다.

3. 4 입자수분함량, 산성도

입자의 수분함량, 산성도 등은 중요한 입자특성이지만 측정하기가 힘들기 때문에 모사에 의한 계산을 수행하였다. 입자의 수분함량과 산성도를 예측하는 기체/입자 평형모델은 여러 가지가 개발되어 왔으나(Kim et al., 1993ab), 그중 가장 최근에 개발되어 입자 산성도 예측(김진영 등, 1995; Saxena et al., 1993; Meng et al., 1995)과 수분함량 계산(김진영 등, 1995; Meng

et al., 1995), 입자 열역학적 특성 연구(Kim et al., 1994) 등에 사용된 평형모사 프로그램인 SCAPE를 이용하여 제주도의 측정결과를 모사하였다. SCAPE는 기체상과 입자상의 Na⁺, SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, Cl⁻ 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 모델로 자세한 내용은 Kim et al.(1993ab)에 설명되어 있다.

SCAPE의 또 하나의 응용 예는 2장에서 말하였듯이 기체와 입자상의 휘발성물질의 농도를 계산할 수 있다는 점이다. 그 예측 결과를 표 6에 실었다.

이 결과와 표 2, 3의 측정결과를 비교해보면, 염기성 입자성분인 암모니움 이온의 농도가 측정치보다 많이, 산성 입자성분인 질산염과 염산염은 측정치보다 적게 예측하였으며, 기체상 성분은 그와 반대로 예측하였다. 이

Table 7. Estimation of particle water content and acidity.

Sampling Date	Avg. T (K)	Avg. RH	Water concentration($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Acidity PM1	(pH) PM3
			PM1	PM3		
3/11~12	280.8	0.87	13.42	-	1.33	-
3/12~13	278.6	0.74	11.17	15.71	0.55	0.70
3/13~14	276.8	0.67	8.17	-	0.94	-
3/14~15	278.0	0.54	0.93	0.00	-0.66	N/A
3/15~16	278.6	0.63	0.93	7.53	-0.68	1.10
3/16~17	279.1	0.68	10.44	-	1.10	-
Long Beach, Summer, PM2.5*				10.90		1.0
San Nicolas Is., Summer, PM2.5*				20.37		0.6

* Meng et al. (1995)

N/A: Not available

는 해염의 주성분인 NaCl이 teflon 거름종이에 포집된 입자들과 반응하여 휘발성 염기성 입자성분인 암모니움이 휘발하면서 이와 이온수지를 맞추는 휘발성 산성 입자성분인 질산염과 염산염(해염성분의 영향이 크므로 특히 염산염)이 같이 휘발하였기 때문이다.

SCAPE 모사에 의한 수분함량과 산성도 예측결과를 표 7에 나타내었다. 이 결과에서 주목할 것은 앞 절의 측정결과에서도 나타났지만 계산에 의해 예측한 입자의 산성도가 높다는 점이다. 제주도 입자의 산성도와 수분함량 결과를 미국 Los Angeles에서 1987년에 측정된 입자의 값들과 비교해보면(Meng et al., 1995), 해변가인 Long Beach와 섬인 San Nicolas Island의 평균 수분함량에 비해 낮은 수분함량을 나타내고 있고, 산성도는 비슷한 값을 나타내고 있다. San Nicolas Island의 경우에는 주위에 암모니아 같은 염기성 대기오염물질의 배출농도가 낮고 미세입자이기 때문에 해염의 영향이 크지 않아 산성도가 높은 것으로 예측되며, 고산 측정소는 입자농도 등의 여러 조건이 San Nicolas Island 같은 청정지역보다는(평균 PM2.5 농도 $8.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Long Beach와 같이 해양의 영향과 배출된 대기오염물질의 영향이 섞인 지역(평균 PM2.5 농도 $23.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$)과 유사함을 알 수 있다. 또 하나 알 수 있는 것은 PM1 입자의 산성도가 PM3 입자에 비해 높다는 점으로, 중성, 또는 염기성인 토양, 해염 입자가 미세입자보다는 조대입자에 주로 분포하고, 산성물질인 황산염이 미세입자에 주로 분포하는 것을 반영하고 있다.

3. 5 오염물질의 장거리이동 가능성

위에서 살펴본 것과 같이 고산지역은 (1) 세계적인 청정지역에 비해 높은 입자 농도를 나타내고 있고; (2) 입자의 이온 성분의 주성분은 인간활동에 의한 대기오염물

질이었으며; (3) 입경분포 또한 청정 해양 지역의 입경분포와는 달리 대기오염 지역의 입경분포 특성을 갖고 있으며; (4) 모사결과 또한 청정지역보다는 비교적 오염된 지역과 비슷한 결과를 보였다. 따라서 고산지역은 해양 청정지역이라기보다는 오염된 대륙의 해안이나 이에 인접한 해양지역으로 생각할 수 있다. 이 경우 고산에서 포집한 대기오염물질의 근원을 파악하는 것이 중요하다. 고산에서 포집한 대기오염물질은 제주도에서 배출되어 고산으로 이동하였거나, 제주도 외부에서 장거리이동을 통하여 고산으로 이동하였을 것이다. 황은 인위적인 배출시에는 SO₂의 형태로 주로 배출되며, 대기 중에서 각종 반응을 통하여 입자상 SO₄²⁻로 변환되며, 그 변환속도는 기상반응의 경우 일반적으로 최대 15%/day이고 그 외 액상반응이나 입자의 금속성분에 의한 촉매반응인 경우에는 그보다 빠른 것으로 알려져 있다(Seinfeld, 1986). 따라서 황오염물질이 제주도에서 발생하였다면 SO₂의 농도가 높고 황산염의 농도는 크게 높지 않아야 할 것이다. 그러나 심상규 등(1994a)이 보고한 1994년 3월의 집중연구기간 중의 SO₂ 농도는 3월 14일 밤 10시부터 3월 15일 12시까지 최고농도 약 4.5ppb를 나타낸 것 외에는 계속하여 1.0ppb이하를 기록하였다. 또한 토양입자는 입경이 보통 $2\mu\text{m}$ 보다 크다고 알려져 있기 때문에(Seinfeld, 1986), 제주도내의 토양이 PM1과 PM3 입자의 무게 농도나 이온조성에 기여하는 정도는 매우 낮은 것이다. 그러므로 이 기간 중에 포집한 입자는 제주도 외부에서 유입된 것으로 단정지을 수 있다. 그러나 현 상태에서는 근원지를 명확하게 결정지을 수 없으며, 근원지 추적은 장기간의 입자 측정 결과에 대해 대기 상층부의 풍향을 고려한 backward trajectory analysis를 행하여야만 알 수 있을 것이다.

4. 결 론

한국과학기술연구원 환경연구센터에서는 1993년 3월 11~17일에 국내외의 여러 기관과 협동하여 제주도 고산에서 집중측정연구기간 중 입자분포를 측정하고, PM1과 PM3입자를 포집하여, 그 성분을 분석하고, 그 결과를 바탕으로 입자/기체상 평형모델을 이용하여 입자의 수분함량과 산성도를 예측하였다.

이 기간 중에 입자수 분포나 입자부피 분포는 미세입자의 경우 인위적인 오염물질의 영향과 해양지역의 영향을 동시에 갖는 전형적인 이산형 분포를 보였다. 또한 PM1의 평균농도가 24.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, PM3의 평균농도가 34.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 높은 입자농도를 관측하였고 비해염 황산염, 암모니아 이온 및 질산염 농도가 높았다. 모델에 의한 예측결과를 미국 Los Angeles 여러 지역의 측정, 모사결과와 비교하여 청정지역보다는 해변의 비교적 오염된 지역과 유사한 값을 나타냈다. 따라서 이 기간 중에 고산 측정소에서 포집한 입자는 대기오염이 심한 지역 입자의 특성을 갖고 있으며, 제주도에서 발생한 것이 아니라 제주도 외부에서 유입된 것으로 보인다.

사 사

제주도 고산 측정소를 개발하고 운영해온 한국과학기술연구원 시스템공학연구소의 박경윤 박사 팀과 측정을 지원해준 기상청 고산고층레이더기상대(대장 송동일) 여러분께 감사드립니다. 또한 이 논문을 열심히 심사해주신 심사위원께 감사드립니다. 이 논문은 한국과학기술연구원의 지원(과제번호 N1236K)으로 작성되었습니다.

참 고 문 헌

김진영, 김용표, 심상규, 문길주, 천만영, 김희강 (1995) 서울지역 입자의 수분함량 및 강산성도 예측, 한국대기보전학회지, 11(1), 69-76.
 김필수, 오미석, 김의훈(1991) 서울 대기 에어로솔의 농도와 광소산에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 7(3), 227-234.
 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.

백남준, 김성주, 김용표, 문길주(1994) 서울시의 1993년 가을철 시정 및 입자특성 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(1), 32-40.
 심상규, 문길주, 김용표, 박철홍, 김성주, 백남준, 이종훈, 박세욱, 강창희, 김성민, 허철구(1994a) 제주도 고산에서의 대기오염 물질 측정, 제 18회 대기보전학술연구발표회 요지집, 한국대기보전학회, 79-82.
 심상규, 강창희, 김용표(1994b) 제주도에서의 빗물 이온 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98-104.
 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구(1993) 제주도 배경농도 측정소에서의 대기오염 농도 분석, '93 추계 환경 종합 학술대회 요지집, 438-441.
 홍민선, 이상훈, 이동섭, 강창희, 박경윤(1992) 제주도 고산에서의 대기오염물질 측정 및 분석에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(4), 257-261.
 Appel, B.R., Y.Tokiwa, E.L. Kothny, R. Wu, and V. Povard(1988) Evaluation of procedures for measuring atmospheric nitric acid and ammonia, Atmos. Environ., 22, 1565-1573.
 Carmichael, G.R., M.-S. Hong, H. Ueda, Y. Zhang, and L.-L. Chen(1994) Aerosol composition and seasonal cycle at Cheju Island, South Korea, Abstracts of 4th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality p. 33.
 Eldering, A., G.R. Cass and K.C. Moon(1994) An air monitoring network using continuous particle size distribution monitors: Connecting pollutant properties to visibility via Mie scattering calculations, Atmos. Environ., 28, 2733-2749.
 Fitzgerald, J.W.(1991) Marine aerosols: A review, Atmos. Environ., 25A, 533-545.
 Harrison, R.M. and A.-M. N. Kitto(1990) Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants, Atmos. Environ., 254, 2633-2640.
 Heintzenberg, J.(1989) Fine particles in the global troposphere: A review, Tellus, 41B, 149-160.
 Hering, S.V., D.R. Lawson, I. Allegrini, A. Ferro, C. Perrino, M. Possanzini, J.E. Sic-

- kels, II, K.G. Anlauf, A. Wiebe, B. R. Appel, W. John, J. Ondo, S. Wall, R.S. Braman, R. Sutton, G.R. Cass, P.A. Solomon, D.J. Eatough, N.L. Eatough, E.C. Ellis, D. Grosjean, B.B. Hicks, J.D. Womack, J. Horrocks, K.T. Knapp, T.G. Ellestad, R.J. Paur, W.J. Mitchell, M. Pleasant, E. Peake, A. MacLean, W.R. Pierson, W. Brachaczek, H.I. Schiff, G.I. Mackay, C.W. Spicer, D.H. Stedman, A.M. Winer, H.W. Biermann and E.C. Tuazon(1988) The nitric acid shootout: Field comparison of measurement methods, *Atmos. Environ.*, 22, 1519-1539.
- Horne, R.A.(1969) *Marine chemistry*, Wiley-Interscience, New York, U.S.A.
- Kim, Y.P. and K.C. Moon(1995) Estimation of volatile inorganic species concentrations from filter pack method results, in preparation.
- 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.
- 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.
- Masia, P., V. Di Palo and M. Possanzini(1994) Uptake of ammonia by Nylon filters in filter pack systems, *Atmos. Environ.*, 28, 365-366.
- McGovern, F.M., A. Krasenbrink, S.G. Jennings, B. Georgi, T.G. Spain, M. Below, and T.C. O'Conner(1994) Mass measurement of aerosol at Mace Head, on the west coast of Ireland, *Atmos. Environ.*, 28, 1311-1318.
- 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.
- Saxena, P., P.K. Mueller, Y.P. Kim, J.H. Seinfeld, 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.
- Snoeyink, V.L. and D. Jenkins(1980) *Water chemistry*, John Wiley & Sons, New York, U.S.A.
- Tanner, R.L., T.J. Kelly, D.A. Dezaro and J. Forrest,(1989) A comparison of filter, denuder, and real-time chemiluminescence techniques for nitric acid determination in ambient air, *Atmos. Environ.*, 23, 2213-2222.
- Wiebe, A., K.G. Anlauf, E.C. Tuazon, A.M. Winer, H.W. Biermann, B.R. Appel, P.A. Solomon, G.R. Cass, T.G. Ellestad, K.T. Knapp, C.W. Spicer and D. R. Lawson,(1990) A comparison of measurements of atmospheric ammonia by filter packs, transition-flow reactors, simple and annular denuders and Fourier transform infrared spectroscopy, *Atmos. Environ.*, 24A, 1019-1028.