

해양환경의 에어로졸 화학 - 농도와 함량비를 이용한 이온성분간의 관계에 대한 추론

Aerosol Chemistry in the Marine Environment: Inference of Inter-Ionic Relationships from the Concentrations and Ratios of Ionic Constituents

김 기 현 · 이 강 응¹⁾

상지대학교 환경과학연구소

¹⁾한국외국어대학교 환경학과

(1997년 12월 24일 접수, 1998년 3월 12일 채택)

Ki-Hyun Kim, Gang Woong Lee¹⁾

Institute of Environmental Science, Sang Ji University

¹⁾*Department of Environmental Sciences, Hankook Univeristy of Foreign Studies*

(Received 24 December 1997; accepted 12 March 1998)

Abstract

The aerosol concentrations of ionic components were measured on a daily basis from a coastal monitoring site located at Kosan, Cheju Island from 26 September to 5 October 1997 as a field-intensive for a LRTAP project. The chemical species we investigated include most of important inorganic species (i.e., Cl^- , NO_3^- , F^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , and K^+) and some organic species (i.e. formate, acetate, and methanesulfonate (MSA) ions). The concentration data of those important inorganic and organic species obtained during this study were evaluated to properly address their chemical and physical characteristics. Most of major inorganic components including sulfate, sodium, chloride, and potassium ions exhibited very conservative relationships with each other such that the concentration ratios of any pair are quite analogous to that of seawater ratio. Since the oceans serve as the major sources of ionic constituents, their concentration changes appear to be sensitively reflected by the factors affecting air-sea processes such as an increase in wind speed or changes in wind direction. A comparative analysis of sulfur-containing species such as seasalt (SS) and nonseasalt (NSS) sulfate and MSA were also made to assess the factors influencing the S cycling. An evaluation of NSS/SS ratios suggests that most of sulfate be associated with NSS fraction rather than SS one. The finding of lower MSA/NSS- SO_4^{2-} ratio along with a line of physical evidence such as intrusion of anthropogenically affected air mass suggests that the oxidation of S species have been promoted under the conditions encountered during the study period. Finally, the concentration data of carboxylic species (such as formate and acetate ions) were also analyzed. Although the existence of temporal trends were difficult to assess, these data indicate that their contribution to the precipitation acidity may not be significant enough.

Key words : ionic, aerosol, seasalt, carboxylic, methanesulfonate, formate, acetate

1. 서 론

해수면과 상층대기를 경계로 유출입하는 입자상(또는 가스상) 오염물질의 양이 막대한 규모에 달한다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다(Blanchard, 1963). 비록 예측방법의 차이 때문에 추정치의 범위가 넓게 나타나지만, 지구전체로 볼 때, 대기로 유출되는 해염입자(seasalt particulate)의 연간방출량은 약 1,200(Petrenchuk, 1980; Erickson, 1960, 1959)에서 10,000 Tg ($Tg=10^{12}g$: Blanchard, 1963)에 달하는 것으로 추정되고 있다. 어느 정도 제한된 시간적 범위에서 볼 때, 해수면으로부터 상층대기로 특정 물질의 유출이 이루어지면, 다시 대략적으로 그에 상응하는 양의 물질들이 해수면으로 침적 또는 재침적하는 정상상태(steady-state condition)에 의해 이들의 출납수지(또는 물질총량균형)가 유지된다는 사실은 쉽게 짐작할 수 있다. 이러한 관점에서 보면, 대기로부터 해수면으로 물질들이 침적 또는 재침적하는 현상은 해양환경계에 여러 종류의 주성분, 미세성분, 또는 오염성분 등을 공급하는 가장 중요한 공급원의 역할을 한다고 볼 수도 있다. 따라서 인류에 의한 산업활동의 증가와 그에 따른 대기질 저하 현상의 초래는 마침내 해수면을 중심으로 진행되는 입자상물질들의 해양-대기순환현상(cycling across the air-sea interface)에도 질적·양적인 변화를 야기하는 것으로 밝혀지고 있다(Bach, 1976). 그런데 대기 중에 산재하는 입자상 성분들이 태양광을 산란시키거나 또는 운정핵의 조성변화를 통해 알비도(albedo)를 조절하는 것과 같이 지구기후의 변화에 중요한 영향력을 행사할 수 있다는 점을 감안하면, 이러한 순환현상의 변질은 궁극적으로 지구 환경에 잠재적 위해요소로 작용할 수 있다는 가능성에 유의하지 않을 수 없다.

해양환경계에서 일어나는 물질순환의 중요성을 감안하여, 구미의 과학자들은 이러한 현상들을 총체적으로 이해하기 위해 많은 노력을 쏟고 있다. 국내의 경우, 아직도 내륙환경에 비해 해양환경을 중심으로 한 입자상물질들의 지화학적 작용에 대한 연구가 대단히 취약한 실정이다. 본 연구진은 국립환경연구원의 주관하에 시행되는 대기오염물질의 장거리이동에 관한 공동연구과제의 일환으로, 1997년

9월과 10월의 집중 측정기간 중·제주도 서측해변지역에 위치한 고산 측정점으로부터 입자상물질의 포집을 실시하고 이들과 결합된 다양한 이온성분의 농도를 측정하였다. 본 연구에서 측정된 이온성분들은 대부분의 주요 음이온과 양이온성분들에 덧붙여, 황화합물들의 주요 파생산물인 메탄황산이온(methane sulfonate (MSA): $CH_3SO_3^-$), 카르복시 계열의 유기산성분인 포메이트 이온(formate ion: $HCOO^-$), 아세테이트 이온(acetate ion: CH_3COO^-) 등이 포함된다. 이러한 측정자료의 활용을 통해, 본 연구에서는 다음의 사항을 연구의 주된 목적으로 삼고자 하였다. 첫째, 생물성 기원의 dime틸황(dimethylsulfide: DMS)과 같이 해양환경계로부터 대량으로 배출되는 황화합물들의 순환현상을 국지적 규모에서 조사한다. 이러한 연구를 위한 접근방식으로 이들 황화합물들의 주요 파생물인 비해수성 황산염(non-seasalt sulfate: $NSS-SO_4^{2-}$)과 MSA에 대한 분포상태를 상대적 및 절대적 관점에서 비교하고자 하였다. 둘째, 과거에 행해진 입자상물질의 이온균형에 대한 설명은 철저히 무기성 이온의 조성비로만 시도되어 왔다. 그러나 산도를 결정짓는데에는 대다수의 무기산들 외에도 일부 유기산 성분들이 중요한 역할을 하는 것으로 밝혀지고 있다. 따라서 양적인 관점에서 가장 중요한 유기산 성분에 속하는 포메이트 및 아세테이트 이온에 대한 농도분포의 비교를 통해 이들 성분의 상대적 및 절대적 역할에 대한 평가를 시도하고자 하였다. 그리고 마지막으로, 입자상물질을 구성하는 이온성분들의 관계를 포괄적이고 심층적인 관점에서 해석하고 이를 통해, 해양환경계의 물질순환현상에 대한 질적인 관점의 해석을 시도한다. 참고로 본 논문에서 제공되는 MSA, 유기산성분인 포메이트 및 아세테이트 이온 등의 농도분포자료는 국내에서 최초로 발표되는 것이다.

2. 방 법

입자상물질의 포집은 이미 김기현 등(1997)이 DMS의 농도분포를 측정할 제주고층기상 관측대가 위치한 고산지점에 설치된 옥외 측정점에서 97년 9월 26일에서 10월 5일의 기간까지 총 10일간 측정되었다. 시료의 포집은 pore size 0.2 μm , 직경 47 mm의 Gelman PTFE 필터를 공기포집기와 대용량 진공

펌프에 장착한 후 17 l/min의 유속과 0.91 kg/cm² (~13 psi)압력을 유지하며 24시간 간격으로 포집하였다. 포집된 시료는 MSA이온이나 유기산 성분들의 분석을 용이하게 하기 위해, Ionpak AS 11과 AG 11 칼럼을 장착한 이온크로마토그래피 모델(Waters Action Analyzer 620S)을 사용하여 농도분석을 실시하였다. 각 이온성분의 검량은 4개 이상의 다른 농도점에서 측정된 시료의 총이온함량에 대해 3~4회 측정된 blank값으로 보정한 후, 검량곡선을 작성하고 이에 대입하여 결정하였다. 모든 성분의 검량곡선에서 농도 대 피크높이간의 상관성이 양호한 것으로 나타났다($r^2 > 0.98$). 작업조건 및 시료분석의 일 예가 각각 표 1과 그림 1에 제시되어 있다. 이러한 과정을 통해, 일차적으로 7가지의 음이온성분(NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , CH_3SO_3^- , HCOO^- , CH_3COO^-)과 3가지의 양이온성분(Na^+ , K^+ , NH_4^+)의 농도를 정한 후, 음이온성분 중 NSS- 및 SS- SO_4^{2-} 와 양이온성분 중 Ca^{2+} 과 Mg^{2+} 의 농도치는 다음과 같이 해수 중의 염분비를 이용하여 추론하였다. 우선 SO_4^{2-} 의 경우, 해수로부터 기원하는 것으로 간주되는 대표적 성분(conservative component)인 Na^+ 의 농도치를 이용하여 (1) 해수성분으로부터 직접 기여하는 부분(즉 해염성분: seasalt fraction)과 (2) 생물성 또는 기타 기원으로부터 기여하는 부분(예를 들어, 환원황화합물들의 산화를 통해 발생하는 부분: NSS-fraction)을 분리하였다. 그리고 아쉽게도 측정기기의 사정으로 실측이 이루어지지 않은 주요 양이온성분인 Ca^{2+} 과 Mg^{2+} 의 농도치는 이들이 대체로 conservative한 성분이란 점을 감안하여 (SO_4^{2-} 와 마찬가지로), Na^+ 와 이들 성분과의 해수 중 농도비를 이용하여 추론하였다. 참고로 이들의 보정 및 추론은 해염성분들간의 관계에 대해 집중적인 비교

Table 1. Ion chromatographic conditions for ion chromatography analysis.

| | |
|------------------------------|----------------------------------|
| Ion Chromatograph | Waters Action analyser 620S |
| Sample Volume | 100 μ l |
| Separation Column | Dionex AS-11 |
| Guard Column | Dionex AG-11 |
| Detector | Waters 432 Conductivity Detector |
| Eluent | 0.5 ~ 10 mM NaOH Gradient |
| Base Conductivity Suppressor | Altech Solid Phase Suppressor |
| Eluent Flow Rate | 1.0 ml/min |

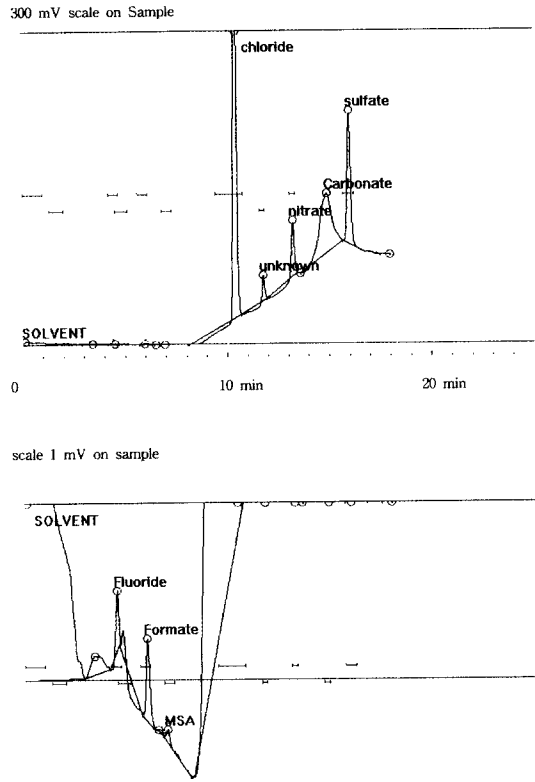


Fig. 1. A typical chromatogram of IC analysis.

분석을 실시한 Keene 등(1986)이 가장 우수한 결과로 평가한 Wilson (1975)의 비값 (e.g., $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+ = 0.121$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.0439$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.227$)을 사용하였다.

입자상물질의 포집이 이루어진 야외실험실이 제주 고층 기상관측대가 위치한 지점에서 불과 20여 미터의 거리에 위치한다는 점을 감안하여, 기상자료는 관측대에서 측정된 자료를 곧바로 사용하였다. 실험기간 중 측정된 풍속, 풍향, 기온, 상대습도와 같은 기본적인 기상인자의 변화양태가 그림 2의 a, b, c, d에 각각 제시되어 있다. 실험의 전후반부에는 해양쪽으로부터 유입되는 북 또는 북서풍이 주를 이루었고, 9월 29일 (271th Julian day)경을 기점으로 중반부에는 주로 제주 내부를 거쳐서 지나오는 남동풍이 자주 발견되었다. 해풍이 주를 이루는 전후반 기간대에는 초속 14 m에 달하는 강풍이 목격되었

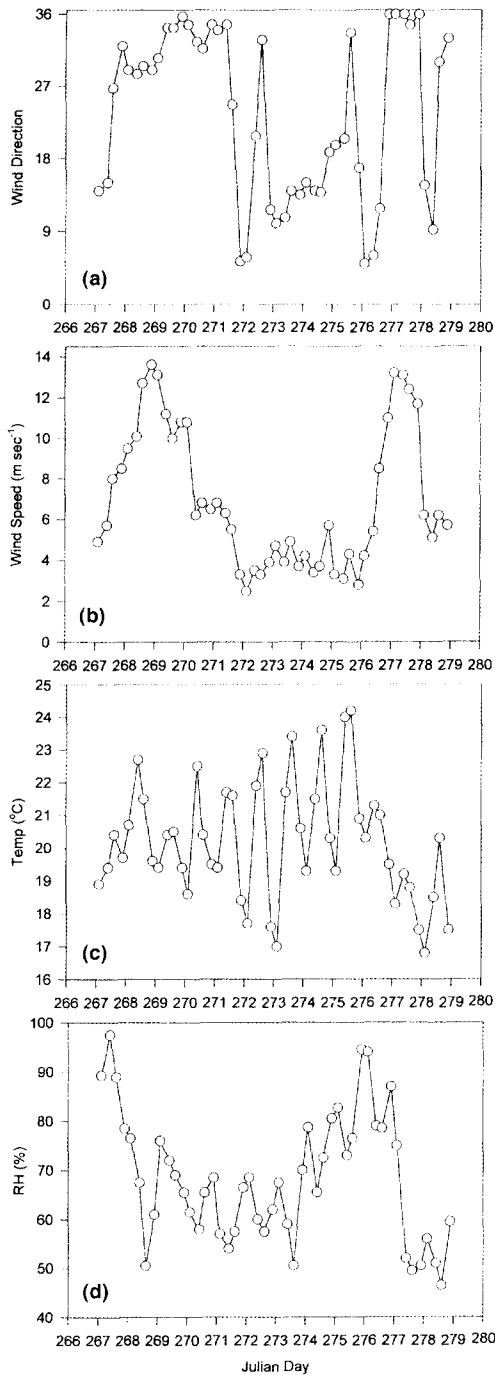


Fig. 2. Plots of meteorological variations during the entire measurement periods: (a) wind direction (X10degree), (b) wind speed, (c) temperature, and (d) relative humidity.

고, 내륙풍이 주로 발견된 중반대에는 초속 4 m 내외의 풍속이 기록되었다. 기온은 가을이라는 계절적 영향을 반영하듯이, 낮시간대에는 20도를 상회하고 밤시간대에는 15도를 초과하는 분포를 나타냈다. 마지막으로 상대습도는 풍향이나 풍속과 같이 뚜렷한 경향을 보이지는 않았지만, 전후반기에 비교적 높은 수치를 그리고 중반기에는 낮은 수치를 보여주었다.

3. 결과와 고찰

표 2에는 측정기간 중 관측된 각 이온성분의 일별 농도분포 및 이를 통계처리한 결과가 요약되어 있다. 10일간의 측정자료를 이용하여 구한 평균값만을 단순히 비교해 보았을 때, 음이온 중에서는 Cl^- , NO_3^- , NSS-SO_4^{2-} , SS-SO_4^{2-} 의 순으로 10 nequiv/m³를 초과하는 높은 농도분포를 보인데 반해, formate, acetate, MSA, fluoride 이온 등은 1 nequiv/m³ 이하의 낮은 농도를 보여 주었다. 양이온 중에서는 Na^+ 와 NH_4^+ 가 100 nequiv/m³에 가까울 정도의 높은 농도를 보여 주었고, 그 외에 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등은 10 nequiv/m³ 이하의 상대적으로 낮은 농도대에서 발견되었다. 변이계수(CV)를 이용해서, 개별 이온성분들의 변이도를 개략적으로 비교하면, 총 13개의 측정대상 이온 중 4개의 대상(e.g., Cl^- , NO_3^- , HCOO^- , K^+)이 100%를 초과할 정도로 분포의 강한 불규칙성을 보여주었다.

3.1 주요 해염성분의 농도분포

각각의 측정항목들의 농도분포 추이를 보다 구체적으로 비교분석하기 위해, 표 2에 제시된 자료들을 이용하여 일부 주요이온들간의 상대적인 관계를 검정해 보았다(그림 3 및 표 3 참조). 에어로졸과 결합된 여러 이온 성분들 중에서 암모니아와 같이 강한 휘발성을 지닌 경우를 제외하고는 대부분의 주요 양이온들 및 염소이온과 같은 음이온 등은 해수로부터의 방출이 가장 중요한 발생원으로 간주된다. 이러한 사실을 확인하기 위해, 그림 3에는 해염의 가장 주요성분인 Na^+ 와 Cl^- 의 관계 및 Na^+ 와 K^+ 의 관계를 (K^+ 는 Na^+ 와 함께 직접 측정된 유일한 conservatice성의 양이온이므로) 직접 비교한 결과들을 도시하였다. Na^+ 와 K^+ 의 관계의 경우, 전체적인

Table 2. The concentrations of major cation and anion species associated with airborne particulate matters collected from a sesshore sampling site at Cheju Island, Korea during Sept. & Oct. 1997. All concentrations in nequiv/m³.

| Category | Cl | NO ₃ | F | ^{nss-} SO ₄ ²⁻ *** | ^{ss-} SO ₄ ²⁻ *** | HCOO | CH ₃ COO | CH ₃ SO ₃ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ *** | Mg ²⁺ *** |
|-----------|--|-----------------|-------|---|--|-------|---------------------|---------------------------------|-----------------|------------------------------|----------------|----------------------|----------------------|
| Exp. Date | (a) The daily measured concentration data | | | | | | | | | | | | |
| 97/09/26 | 331.4 | 30.7 | 0.133 | 49.7 | 34.40 | 0.665 | 0.135 | 0.038 | 284.5 | 46.0 | 20.4 | 12.50 | 6.20 |
| 97/09/27 | 429.5 | 16.4 | 0.055 | 23.3 | 25.00 | 0.014 | 0.214 | 0.068 | 206.6 | 45.5 | 26.0 | 9.10 | 4.50 |
| 97/09/28 | 85.1 | 360.9 | 0.211 | 70.1 | 11.20 | 0.202 | 0.394 | 0.107 | 92.2 | 138.0 | 9.9 | 4.00 | 2.00 |
| 97/09/29 | 25.0 | 40.8 | 0.289 | 83.1 | 2.80 | 0.497 | 0.603 | 0.136 | 23.5 | 185.8 | 22.8 | 1.00 | 0.50 |
| 97/09/30 | 8.1 | 28.0 | 0.518 | 51.3 | 1.40 | 0.237 | 0.187 | 0.082 | 11.4 | 98.3 | 1.6 | 0.50 | 0.20 |
| 97/10/01 | 42.1 | 29.1 | 0.000 | 19.2 | 5.10 | 0.016 | < DL*** | 0.050 | 42.5 | 27.2 | 1.1 | 1.90 | 0.90 |
| 97/10/02 | 31.3 | 34.8 | 0.478 | 39.2 | 5.10 | 1.936 | < DL*** | 0.113 | 42.5 | 89.1 | < DL*** | 1.90 | 0.90 |
| 97/10/03 | 30.8 | 123.4 | 0.437 | 34.9 | 6.00 | 0.460 | < DL*** | 0.269 | 49.2 | 110.3 | 1.1 | 2.20 | 1.10 |
| 97/10/04 | 56.2 | 22.6 | 0.047 | 57.4 | 7.50 | 0.280 | < DL*** | 0.128 | 61.8 | 98.9 | 3.4 | 2.70 | 1.30 |
| 97/10/05 | 106.9 | 12.0 | 0.120 | 2.0 | 13.90 | 0.221 | 0.226 | 0.037 | 115.3 | 13.8 | 2.5 | 5.10 | 2.50 |
| | (b) A statistical summary of the measured data | | | | | | | | | | | | |
| Mean | 115 | 69.9 | 0.229 | 43.0 | 11.20 | 0.453 | 0.293 | 0.103 | 93.0 | 85.3 | 9.8 | 4.10 | 2.00 |
| 1 SD | 145 | 107.0 | 0.191 | 24.4 | 10.60 | 0.560 | 0.175 | 0.069 | 87.9 | 53.2 | 10.3 | 3.90 | 1.90 |
| CV | 126 | 153 | 84 | 57 | 95 | 124 | 60 | 67 | 95 | 62 | 105 | 94 | 96 |
| Min | 8.1 | 12.0 | 0.000 | 2.0 | 1.40 | 0.014 | 0.135 | 0.037 | 11.4 | 13.8 | 1.1 | 0.50 | 0.20 |
| Max | 430 | 361 | 0.518 | 83.1 | 34.40 | 1.936 | 0.603 | 0.269 | 285 | 186 | 26.0 | 12.50 | 6.20 |
| N | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 6 | 10 | 10 | 10 | 9 | 10 | 10 |

* Explanations for some terminologies used in category section: NSS-SO₄²⁻ (non-seasalt sulfate), SS-SO₄²⁻ (seasalt sulfate), HCOO (formate), CH₃COO (acetate), and CH₃SO₃ (methanesulfonate).

** denotes the estimated concentrations: (1) Both ss- and nss-sulfate concentrations were calculated using the directly determined total sulfate concentrations and the seawater sulfate/sodium concentration ratios of 0.121. (2) Calcium and magnesium concentrations were also derived using their respective seawater concentration ratios with sodium.

*** denotes below detection limits.

경향에서 아주 동떨어진 사례가 1회 발견되고, 또한 K⁺/Na⁺의 비가 해수 중에서 발견되는 비율인 0.02를 훨씬 상회한다는 것을 알 수 있다. 그러나 두 성분사이에는 높은 상관성(r=0.8798, P< 0.005)이 확인되었다. 이에 반해 Cl의 경우에는 훨씬 더 높은 상관성을 발견할 수 있었다. K⁺의 경우, Na⁺나 Cl에 비해 훨씬 미량성분이므로, Na⁺와의 관계가 어느 정도 복잡한 양상을 띠는 것으로 사료된다. 그러나 다 같이 대량으로 존재하는 Na⁺와 Cl은(K⁺의 경우처럼, 예외적인 데이터가 1회 나타내지만), 미량성분인 K⁺에 비해 상대적으로 측정의 정밀도가 높기 때문에 전체적으로는 훌륭한 상관성(r=0.9948, P< 0.001)을 보여주는 것으로 사료된다. 그리고 Cl/Na의 비도 예상치인 1.16에 상당히 근접한 1.20의 수치를 나타냈다. 통상적으로 에어로졸에 결합된 염소이온이 어느 정도 증발될 수 있다는 점을 감안하면, 어느 정도 예상밖의 결과이기는 하지만 두 이온들의 높은 상관성과 이론치에 근접한 함량비가 유

지된다는 점은 본 연구기간 중에 측정된 입자상물질들에 함유된 Na⁺와 Cl⁻ 이온성분들의 대부분이 해수로부터 직접적으로 유입되었다는 것을 유추케 한다.

3.2 황산이온의 분포특성과 황화합물의 순환

입자상물질의 산도를 조절하는 가장 주요한 음이온성분으로는(산성비 등에서 발견되는 것과 마찬가지로) 황산과 질산이온을 들 수 있다. 해양환경에서 발견되는 황산성분은 크게 세가지로 분류할 수 있다(김기현, 투고 중): 1) 해수로부터 기원하는 해염성 황산이온(seasalt sulfate), 2) 플랑크톤과 같이 해양생물에 의해 방출된 환원성 황화합물들이 산화과피된 생물성 기원의 비해염성 황산이온(biogenic nonseasalt sulfate), 3) 앞의 두 가지 자연적인 성분과 달리 내륙지역으로부터 발생한 인위적인 기원의 비해염성 황산이온(anthropogenic nonseasalt sulfate)로 분류할 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이 Na와 SO₄

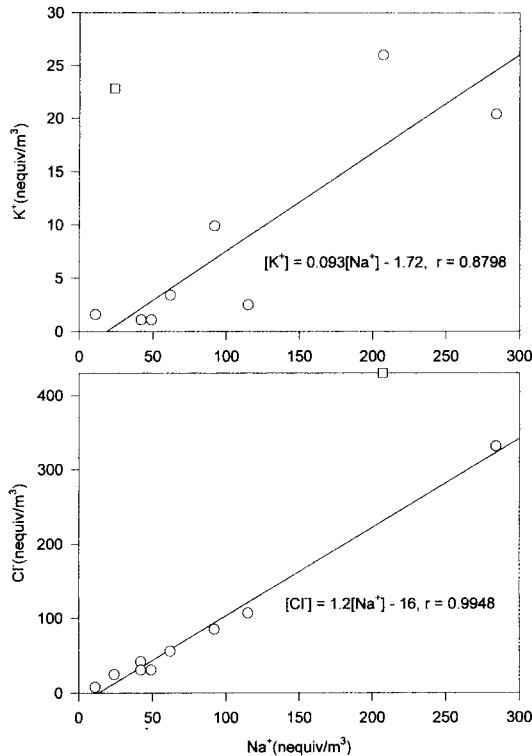


Fig. 3. Relationships between ionic components: (a) between Na⁺ and K⁺ and (b) between Na⁺ and Cl⁻.

의 해수내 성분비를 이용하여 해염성 황산이온의 성분을 두 가지 비해염성 성분으로부터 분리하는 것이 가능하다. 비해염성 황산이온과 마찬가지로 질산이온의 농도도 해수로부터 직접적인 영향을 받지 않으므로, 에어로졸의 주요 구성원인 이들의 관계는 중요한 의미를 갖는다. 본 연구에서 측정된 NSS-SO₄²⁻와 NO₃의 평균농도가 각각 43과 70 nequiv/m³대에서 발견되고 있다. 본 연구와 비교적 유사한 환경권인 중국 동해안 산업 지대의 해안지역 Qiondao에서 Gao 등(1996)이 측정된 결과를 보면, 이들의 농도가 약 229와 106 nequiv/m³으로 본 연구의 결과보다 높은 농도치를 보이고 있다(참고로 한반도권이나 중국권의 황해지역과 달리, 오염의 영향이 상당히 배제된 미국령 사모아섬 인근에서 측정된 NSS-SO₄와 NO₃의 농도는 각각 7.7과 1.8 nequiv/m³로 수배에서 수십배 낮은 값을 나타내는 것으로 보고된 바 있다(Savoie et al., 1994)). 이들의 S/N 당

량은 평균적으로 1의 값에 가까이 나타나지만, 표 3의 내용을 보면 그 변폭이 상당히 넓다는 것을 알 수 있다.

이러한 자료들의 비교에 비해, 두 가지 황산이온 간의 관계를 비교하는 것도 흥미롭다. 표 3에 제시된 결과를 보면, NSS-SO₄가 SS-SO₄ 부분보다 약 4배 가까이 크다는 것을 알 수 있다. 이런 결과는 생물성 또는 인위적 기원의 황이 해수성 기원보다 양적인 관점에서 더 중요하다는 점을 시사한다고 볼 수 있겠다. 실제 두 성분의 비값(NSS/SS)을 평균한 결과는 10에 가까운데, 표 3에 제시된 이들 일별 NSS/SS비는 어느 정도 경향성을 나타내고 있다. 9월 29~30일 이틀간에 측정된 자료들은 그 전후의 인접한 측정일들에 비해 NSS/SS 비율이 약 10배 이상 폭증하는 것을 보여주고 있다. 이러한 결과는 실제 그 기간동안 NSS-SO₄²⁻의 양이 평균치보다 20~100% 정도 증가한데 반해, SS-SO₄²⁻의 양은 평소보다 약 3.5~7배 정도 줄어든데 따른 결과로 해석할 수 있다(표 2 참조). SS-SO₄²⁻의 농도가 감소한 것과 유사하게, 이 기간 중에 대표적 해염성분인 Na나 Cl이온의 농도도 눈에 뵈 정도로 감소한 사실에 주목할 필요가 있다. 이러한 현상의 원인은 이 기간 전후의 기상자료를 보면 어느 정도 설명이 가능한 것으로 보인다. 그림 2에 제시된 풍속 및 풍향 등의 자료를 보면, 9월 29일(271번째 Julian day)를 기점으로 해양성 공기를 담은 북서풍 위주의 바람들이 제주내륙을 통과하면서 측정점으로 불어오는 남동풍으로 전환되었다는 것을 알 수 있다. 그리고 이러한 변화와 동시에 풍속의 저감이 따랐다는 것을 확인할 수 있다. 따라서 기상조건을 감안하면, 이 기간동안 포집된 입자들은 해수면으로부터 SS-CO₃²⁻의 유입이 억제된데 반해, 제주내륙 지역으로부터 발생한 NSS-SO₄²⁻와 충분히 접촉한 것으로 보인다. 따라서 NSS-SO₄²⁻의 대부분은 생물성 기원 이라기 보다는 제주내륙 지역의 산업시설 또는 이동오염원 등에 영향을 받은 오염된 공기들일 것으로 사료된다. 여기서 인위적 오염원에 영향을 받았을 것으로 보이는 29일과 30일의 예외적인 NSS/SS 값을 제외하면, NSS/SS의 평균비가 4.2로 계산된다. 따라서 전체 황산이온성분에 대한 SS성분의 기여도는 NSS성분 기여도의 약 23% 정도에 해당할 정도로 미미하다는 것을 확인할 수 있다.

Table 3. The computed ratios using the concentrations of some cation and anion species determined (see Table 2).

| Category | Sum(An.) | Sum(Ca.) | Sum(Ca.) | Na ⁺ | F | NSS-SO ₄ ²⁻ | NSS-SO ₄ ²⁻ | MSA | (F+A) | Org. |
|---|----------|----------|----------|-----------------|------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|--------------------|--------------------|
| | | | Sum(An.) | Cl ⁻ | A | NO ₃ ⁻ | SS-SO ₄ ²⁻ | NSS-SO ₄ ²⁻ (in %) | Sum(An.) (in %) | Sum(An.) (in %) |
| (a) The ratios calculated using the daily measured concentration data | | | | | | | | | | |
| Exp. Date | | | 0.83 | 0.86 | 4.91 | 1.62 | 1.44 | 0.08 | 0.2 | 0.2 |
| 97/09/26 | 447 | 370 | 0.59 | 0.48 | 0.06 | 1.42 | 0.93 | 0.29 | 0.0 | 0.1 |
| 97/09/27 | 495 | 292 | 0.47 | 1.08 | 0.51 | 0.19 | 6.26 | 0.15 | 0.1 | 0.1 |
| 97/09/28 | 528 | 246 | 1.53 | 0.94 | 0.83 | 2.04 | 29.68 | 0.16 | 0.7 | 0.8 |
| 97/09/29 | 153 | 234 | 1.25 | 1.41 | 1.27 | 1.83 | 36.64 | 0.16 | 0.5 | 0.6 |
| 97/09/30 | 90 | 112 | 0.77 | 1.01 | | 0.66 | 3.76 | 0.26 | 0.0 | 0.1 |
| 97/10/01 | 96 | 74 | 1.21 | 1.36 | | 1.13 | 7.69 | 0.29 | 1.7 | 1.8 |
| 97/10/02 | 111 | 134 | 0.84 | 1.60 | | 0.28 | 5.82 | 0.77 | 0.2 | 0.4 |
| 97/10/03 | 196 | 164 | 1.17 | 1.10 | | 2.54 | 7.65 | 0.22 | 0.2 | 0.3 |
| 97/10/04 | 144 | 168 | 1.03 | 1.08 | 0.98 | 0.17 | 0.14 | 1.85 | 0.3 | 0.4 |
| 97/10/05 | 135 | 139 | | | | | | | | |
| (b) A statistical summary of the above calculated ratios | | | | | | | | | | |
| Mean | 239 | 193 | 0.968 | 1.09 | 1.43 | 1.188 | 10.0 | 0.42 | 0.40 | 0.46 |
| 1 SD | 177 | 91 | 0.328 | 0.31 | 1.76 | 0.839 | 12.6 | 0.54 | 0.51 | 0.53 |
| CV | 74 | 47 | 34 | 29 | 123 | 71 | 126 | 127 | 126 | 114 |
| Min | 89.6 | 73.5 | 0.466 | 0.48 | 0.06 | 0.167 | 0.144 | 0.08 | 0.017 | 0.06 |
| Max | 528 | 369.5 | 1.53 | 1.60 | 4.91 | 2.539 | 36.6 | 1.85 | 1.71 | 1.81 |
| N | 10 | 10 | 10 | 10 | 6 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |

* Explanations for some abbreviations used in category section: An. =anion, Ca.=cation, NSS=non-seasalt, SS=seasalt, F=formate, A=acetate, MSA=methanesulfonate, Org.=all organic components (F+A+MSA)

생물성 기원의 황화합물들이 해수면 위로 배출되면, 빠른 시간내에 산화반응에 종속된다는 것은 잘 알려진 사실이다 (Kim and Andreae, 1992). 이들은 대체로 SO₂나 MSA 등으로 산화되고, 궁극적으로 가장 산화도가 높은 황산이온으로 산화된다. 본 연구에서 측정된 NSS-SO₄²⁻와 MSA의 평균농도값은 약 43과 0.10 nequiv/m³인데 반해, Gao 등(1996)이 오염이 심한 황해 연안지역에서 측정한 평균치가 각각 229와 0.50 nequiv/m³에 달한다. 참고로 이와 같은 황해 지역보다 비교적 청정한 조건을 유지하는 것으로 알려진 여타 지역에서 발표한 자료들을 보면, 이와는 동떨어진 경향성을 엿볼 수 있다. 우선 Canada 지역의 3개 측정점을 중심으로 황화합물의 농도를 연구한 Li 등(1993)이 발표한 3개 지역의 평균농도를 취합하면, 각각 33와 0.37 nequiv/m³가 된다. 또한 Savoie 등(1994)이 사모아섬 지역에서 관측한 결과에 따르면, 7.7과 0.24 nequiv/m³의 농도가 나타났다. 비록 Gao 등의 자료가 전체적으로 높은 농도를 취하기 때문에 약간 경향성이 떨어지는 하지만, 이와 같이 외국자료들과의 비교를 통해 대략 다음과 같은 사실들을 추론할 수 있을 듯 하

다. 비교적 청정지역일수록 오염지역과 먼거리에 떨어져 있기 때문에, 오염물질의 유입이 작고 라디칼성의 산화제 농도가 낮게 유지되므로 SO₄나 NO₃와 같은 화학적으로 안정된 완전 산화성물질들의 농도 또한 낮게 나타나는 것으로 보인다. 반면에 청정지역에서 상대적으로 높게 나타나는 MSA의 농도는 청정지역의 여건상 활발한 생물활동이 가능하고 이에 따라 다량으로 생산된 환원황화합물들이 산화되면서 MSA가 생성된때 따른 것으로 추론할 수 있을 듯 하다. 또 다른 측면에서 보면, 제주지역에서 관측한 MSA/NSS-SO₄²⁻의 비가 약 0.4% 정도로서 여타 청정지역의 자료들에 비해 미미하다는 사실은 제주지역의 여건하에서는 생물성 기원의 황화합물들이 MSA를 통해 산화되는 경로보다 SO₂를 통해 곧바로 산화되는 경로에 더 강한 영향을 받는데 따른 것으로도 볼 수가 있다.

3.3 유기산 성분들간의 관계

포메이트와 아세테이트는 강한 휘발성을 띄는 대표적인 카르복시계 유기산 화합물에 속한다. 특히 경우에 따라 이들 성분의 함량은 산성비의 이온균

형 등에도 중요한 역할을 하는 것으로 알려지고 있다(과거의 산성비 연구에서 총 양이온에 대비한 음이온 성분들의 불균형이 이들 성분의 측정을 간과한 데 따른 것으로 설명되기도 한다). 한 가지 아쉬운 점은 과거에 구미각국에서 행해진 이들 화합물에 대한 연구가 주로 가스상 상태에서의 농도측정에 국한되기 때문에 여타 성분들과는 달리 본 연구에서 구한 자료를 타자료들과 비교하기가 어렵다는 난점이 있다. 그러나 비록 입자상물질에 함유된 이들 성분의 분석에 국한되기는 하였지만, 본 연구는 국내 최초로 이들 성분의 함량을 결정하였다는 의미를 갖는다. 포메이트의 경우 검출한계 이하로 발견된 경우가 자주 발생하였지만, 전체 농도는 0.293 nequiv/m³대에서, 그리고 아세테이트는 0.103대에서 발견되었다. 예상과 달리, 이러한 농도는 전체적인 음이온의 수지에 기여하는 정도가 미미하다는 것(0.4% 정도)을 확인시켰다. 아직까지 검출한계와 관련된 문제점 및 자료수의 제한으로 이들 성분의 성격을 정확하게 진단하기는 어렵다. 그러나 단순히

측정된 자료들만을 보면, 이들 성분의 시간적 변화 추이도 여타 성분과 마찬가지로 대단히 불규칙하다는 것을 짐작할 수 있다. 따라서 이들의 농도변화추이나 F/A비의 변화 등을 의미있게 해석하기 위해서는 보다 광범위한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

3.4 이온 대 이온의 관계 및 이온 대 기상인자와의 관계

본 연구기간동안 측정이 이루어진 모든 자료를 동원하여, 상호간의 상관성 관계를 확인한 결과가 표 4에 제시되어 있다. 이러한 분석은 이온과 이온 성분간 및 이온과 기상자료간의 관계를 분석하는 방식으로 시도되었다. 이러한 결과를 상관성의 세기에 따라, 약 4단계로 구분하였는데, 그 결과는 몇 가지 뚜렷한 경향의 존재를 확인해 주고 있다. 우선 이온들간의 관계분석결과를 보면, 주로 해수성 기원의 이온들간에 뚜렷한 상관성이 존재한다는 것을 파악할 수 있다. 특히 Cl⁻와 SS-SO₄²⁻, Na⁺, K⁺ 등과 같이 해수성 기원이 확인된 이온들간에 강한 상관

Table 4. Results of a linear regression analysis between most of parameters (ionic concentrations + meteorological data) investigated during Sept. and Oct. 1997).

| Category | Formate | Acetate | MSA | F ⁻ | Cl | NO ₃ | nss-SO ₄ ²⁻ | ss-SO ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Sum (anion) | Sum (Cation) |
|--|---------|---------|-----------------------|----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|------------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| (a) Between Ionic components | | | | | | | | | | | | | |
| Formate | (10) | 0.1382 | 0.1633 | 0.5476 | -0.2005 | -0.1157 | 0.1216 | -0.1083 | -0.1072 | 0.1603 | 0.2276 | -0.2241 | -0.0395 |
| Acetate | | (6) | 0.8926 ^{III} | 0.1525 | -0.512 | 0.3257 | 0.6713 | -0.5778 | -0.577 | 0.8629 ^{II} | 0.2626 | -0.1565 | -0.0658 |
| MSA | | | (10) | 0.5048 | -0.4204 | 0.2846 | 0.2958 | -0.4444 | -0.4462 | 0.5937 | -0.2172 | -0.1578 | -0.1375 |
| F | | | | (10) | -0.4865 | 0.1115 | 0.2791 | -0.4825 | -0.4812 | 0.4831 | -0.2192 | -0.321 | -0.2501 |
| Cl | | | | | (10) | -0.1594 | -0.2455 | 0.9193 ^{IV} | 0.9193 ^{IV} | -0.453 | 0.7131 ^{II} | 0.7455 ^{III} | 0.7660 ^{III} |
| NO ₃ | | | | | | (10) | 0.4046 | -0.0771 | -0.0792 | 0.4412 | -0.0722 | 0.5273 | 0.1733 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | | | | | | | (10) | -0.2086 | -0.2095 | 0.8865 ^{IV} | 0.3232 | 0.1706 | 0.3402 |
| ss-SO ₄ ²⁻ | | | | | | | | (10) | 1.000* | -0.4861 | 0.5935 | 0.739 ^{III} | |
| 0.8174 ^{III} | | | | | | | | | | | | | |
| Na ⁺ | | | | | | | | | (10) | -0.487 | 0.5941 | 0.7375 ^{III} | |
| 0.8169 ^{III} | | | | | | | | | | | | | |
| NH ₄ ⁺ | | | | | | | | | | (10) | 0.1856 | -0.0097 | 0.1027 |
| K ⁺ | | | | | | | | | | | (9) | 0.631 | 0.8397 ^{III} |
| Sum (Anion) | | | | | | | | | | | | (10) | 0.8307 ^{III} |
| Sum (Cation) | | | | | | | | | | | | | (10) |
| (b) Between Ionic components and meteorological data | | | | | | | | | | | | | |
| Wind Speed | -0.2616 | -0.4377 | -0.5687 | -0.6258 | 0.7544 ^{III} | -0.1036 | -0.3191 | 0.8169 ^{III} | 0.8175 ^{III} | -0.5008 | 0.4666 | 0.5612 | 0.6086 |
| Temperature | 0.4056 | 0.0831 | 0.6420 ^{II} | 0.348 | -0.1358 | 0.1617 | 0.2688 | -0.0777 | -0.0789 | 0.3095 | -0.0262 | 0.0234 | 0.0882 |
| Rel. Humidity | 0.2459 | -0.3531 | 0.6397 ^{II} | 0.1076 | -0.046 | -0.0183 | 0.042 | -0.0941 | -0.096 | 0.1227 | -0.1975 | -0.0491 | -0.0558 |
| Irradiance | -0.1943 | 0.4005 | 0.423 | 0.464 | -0.3105 | -0.1489 | -0.043 | -0.3867 | -0.3866 | 0.2446 | -0.1212 | -0.3736 | -0.2585 |

The superscripts I, II, III, and IV denote the probabilities (< P) that the matching variables are not correlated at the significance levels of 0.05 (95%), 0.02 (98%), 0.005 (99.5%), and 0.001 (99.9%), respectively. *SS-SO₄²⁻ is derived from Na⁺ Concentration.

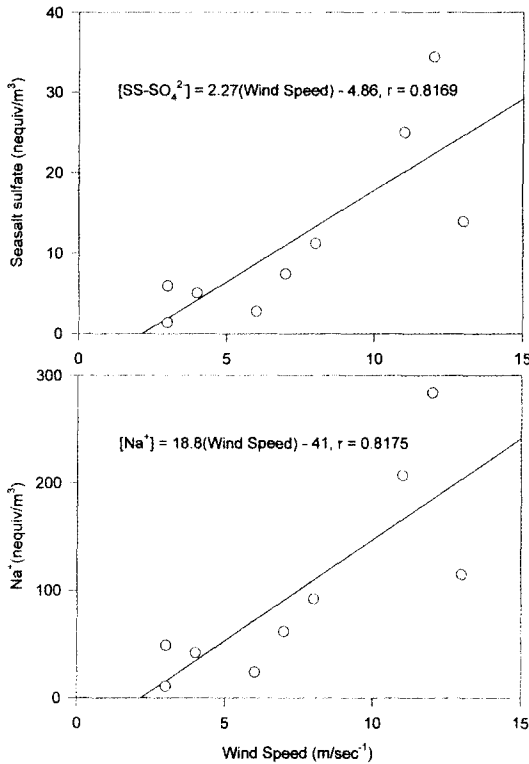


Fig. 4. Relationships between ionic and meteorological components: (a) between wind speed and seasalt sulfate and (b) between wind speed and Na^+ .

성을 유지하는 것을 볼 수 있고, 양 또는 음이온 성분의 함량도 이들 개별 이온들과 높은 상관성을 띄는 것을 확인할 수 있다. 이러한 관계외에도 NSS-SO_4^{2-} 가 NH_4^+ 와 그리고 MSA가 아세테이트와 높은 상관성을 보이고 있다. 전자의 관계는, 이들 화합물들이 모두 생물성 또는 인위적 기원에 의해 배출된다는 점을 감안하면, 어느 정도 설명이 될 것이다. 그리고 후자의 경우는, 아세테이트가 환원성황화합물의 대표격인 DMS의 전조물 - DMSP -의 분해산물이라는 사실과 DMS가 MSA의 전조물이라는 관점에서 어느 정도 연관성에 대한 설명이 가능한 것으로 보인다.

기상인자들과 이온농도간의 관계에서도 흥미로운 사실이 발견된다. 우선 표 4에 분석이 이루어진 13가지의 화학적 인자들 중에서 풍속이나 온도와 뚜렷한 경향을 보이는 요소들이 확인 가능하다. 특히

풍속과의 관계를 보면, 여타 모든 변수들이 약한 음의 상관관계를 나타내는데 반해, 해수성 기원의 인자들 - Cl^- , SS-SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ -은 강한 양의 상관관계를 보인다(그림 4). 즉 바람이 강하면 강할수록 이들은 해수 중에서 상층대기로의 유출이 활발하게 이루어졌다는 것을 시사한다. 이러한 결과는 앞서, 9월 29~30일간에 발견된 이상추이를 급격한 함량변화의 관계로 결부지은 것과 거의 일치하는 현상이라고 볼 수 있겠다. 풍속과의 관계와는 반대로, 이들 4대 해수성 기원의 인자들은 모두 공통적으로 온도와 약한 음의 상관관계를 취하고 있다. 이에 반해 여타 9개의 성분들은 예외없이 모두 온도와 약한 양의 상관성을 나타내고 있다. 따라서 이러한 결과는 온도가 풍속처럼 강한 영향력을 발휘하지는 않지만, 온도의 감소가 이들의 유출을 촉진될 수 있다는 사실을 간접적으로 시사한다. 이는 해풍이 강해지면, 온도의 저감이 따르는데에 기인한 간접적인 파급효과로 사료된다.

4. 결 론

해양환경에서 배출되거나 또는 침적되는 입자상 물질들의 성격을 규정하기 위한 방편으로 제주의 고산지역에서 포집한 입자상시료의 분석을 통해 각종 주요 무기성 이온 및 유기성 이온들의 농도분석을 실시하였다. 이들 자료는 무기성 이온들의 거동이 기상인자와 같은 환경변수들에 강하게 영향을 받는다는 것을 뚜렷하게 확인시켜주고 있다. 특히 해수성기원의 무기 이온들의 시간적 변화추이는 풍향, 풍속, 온도와 같은 기상인자들의 변화추이와 밀접한 관련성을 띄는 것으로 확인되었다. MSA, NSS-SO_4^{2-} , SS-SO_4^{2-} 등의 관계로부터 황의 순환과 관련된 요인들을 해석하는 것이 어느 정도 가능하였다. 제한된 자료로부터, 외국문헌에서 밝히듯이 MSA 등의 주기성을 확인하기는 어려웠지만, 이들 성분의 함량비 변화로부터 자연적 기원 및 인위적 기원의 황화합물이 모두다 동시에(황의 순환에) 중요한 역할을 한다는 것을 확인할 수 있었다. 이들의 측정과 동시에 일부 주요 유기성 이온들의 농도측정이 이루어졌다. 그러나 이들 성분의 측정은 아직도 초기단계이고, 많은 부분에 대해 연구의 소지가 남아 있어 뚜렷한 경향을 발견하기는 어려웠다. 그

러나 본 연구기간에 측정된 자료는 포메이트나 아세테이트와 같은 유기산의 함량비가 미량으로 존재하고 총음이온성분에 대한 기여도가 미미하리란 것을 시사 하였다.

감사의 글

본 연구는 국립환경연구원의 동북아 대기오염 장거리 이동 연구과제, 한국과학재단 후원전략광물 자원연구센터, 기초과학 BSRI-96-7405의 지원으로 이루어졌음을 밝힙니다. 측정기간동안 시료의 포집에 노고를 아끼지 않은 전기현군과 기상자료를 제공해주신 제주고층기상관측대의 대장님 포함 crew 일동에게 감사드립니다. Contribution No. 98-0101 for the Institute of Environmental Science, Sang Ji University.

참 고 문 헌

김기현 (1998) 비해양성 황산이온과 해양성 황산이온의 기원별 분류와 환경학적 중요성. 한국 대기보전학회지. 투고 중.
 김기현, 이강웅, 허철구, 강창희 (1997) 제주도 연안해역을 중심으로 한 DMS 농도의 관측. 한국대기보전학회지. 13, 161-170.
 Bach, W. (1976) Global air pollution and climatic changes. Rev. Geophys. Space. Phys., 14, 429-474.
 Blanchard, D.C. (1963) Electrification of the atmosphere by particles from bubbles in the sea. In Progress in

Oceanogr., Vol. 1, Pergamon, 71-202.
 Erickson, E. (1959) The yearly circulation of chloride and sulfate in nature. Part I. Tellus, 11, 317-403.
 Erickson, E. (1960) The yearly circulation of chloride and sulfate in nature. Part II. Tellus, 12, 63-109.
 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, 12,601-12,611.
 Keene, W.C., A.A.P. Pszenny, J.N. Galloway, and M.E. Hawley (1986) Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. J. Geophys. Res., 91, 6647-6658.
 Kim, K.-H. and M.O. Andreae (1992) Determination of carbon disulfide in natural waters by adsorbent preconcentration and gas chromatography with flame photometric detection. Anal. Chem., 59, 2670-2673.
 Li, S.-M., L.A. Barrie, and A. Sirois (1993) Biogenic sulfur aerosol in the arctic troposphere: 2. Trends and seasonal variations. J. Geophys. Res., 98, 20,623-20,631.
 Petrenchuk (1980) On the budget of sea salts and sulfur in the atmosphere. J. Geophys. Res., 85, 7439-7444.
 Savoie, D. L., J.M. Prospero, R. Arimoto, and R.A. Duce (1994) Non-sea-salt sulfate and methanesulfonate at American Samoa. J. Geophys. Res., 99, 3587-3596.
 Wilson, T.R.S. (1975) Salinity and the major elements of seawater, in *Chemical Oceanography*, Vol. 1, Academic, Orlando, FL, USA.