

## 제주도 해안가에서 측정된 에어로졸의 성분별 입경분포 특성

이 기 호 · 양 희 준 · 허 철 구  
제주대학교 해양과학부 토목환경공학전공  
(2003년 10월 2일 접수; 2003년 10월 25일 채택)

### Size Distribution of Ambient Aerosol Measured at a Coastal Site in Jeju Island

Ki-Ho Lee, Hee-Jun Yang and Chul-Goo Hu

Department of Civil and Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea  
(Manuscript received 2 October, 2003 ; accepted 25 October, 2003)

During the period from April to September 2002, the size distributions of ambient aerosol were measured at the coastal site at Hamduk in Jeju Island.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Cl}^-$  exhibited mostly a bimodal coarse mode size distribution, while ammonium and sulfate were mainly in the fine size range, with maximum at around  $0.54\mu\text{m}$ . The average molar concentration ratio of ammonium to sulfate for fine particles was equal to  $2.0\pm 0.9$ . Nitrate was evenly found in both the coarse and fine modes. Elements like Al, Fe, Cu, Mg, Na, Ti, Sr and Mn were dominant in coarse particles, with the maximum at around  $5.25\mu\text{m}$ . S and Pb were mainly in the submicrometer size range. Other elements with a fine and coarse modes were V, Ni, Cu, Ba and Mo. The patterns of the size distributions of trace elements measured at the downtown in Jeju City were very similar to those at the coastal site in Hamduk. However, the amplitude of size fractional concentrations at Jeju City was narrower than that at Hamduk. While the mass median diameters for the chemical species originated from the natural origin such as marine and crust were relatively large, those for ammonium, sulfate, S and Pb were very small.

Key words : Size distribution, Aerosol, Soluble ion, Trace element, Mass median diameter, Jeju Island

#### 1. 서 론

대기 중에 존재하는 각종 기체상이나 입자상 화합물질은 습성 침적은 물론이고 건성 침적과정을 통해서도 제거된다<sup>1)</sup>. 따라서 일부 지역, 특히 영양염 유입이 주로 하천을 통해 이루어지는 폐쇄만과 같은 곳에서도 대기-수표면 교환에 의한 수계로의 영양염 유입도 상당한 비중을 차지한다고 알려져 있다<sup>2)</sup>.

덴마크 연안역에서는 질소 부하량의 10~50%가 대기에서 기인한다고 보고되고 있고<sup>3)</sup>, Asman 등<sup>4)</sup>은 총질소의 1/3 정도가 대기에서 기인하며 그 중에서 3/5 정도는 입자상 물질의 건성 침적에 의한

것이라고 보고하고 있다. 그리고 Chesapeake Bay의 퇴적물 표층에서 관찰되는 과잉의 Cu, Pb, Zn 등은 대기 침적에 기인한다고 보고 되기도 했다<sup>5)</sup>. Migon 등<sup>6)</sup>은 유럽의 Ligurian Sea에서 대기로부터의 전체 유입량 중에서 Cd는 50%, Pb는 81%가 건성 침적에 의한 것이라고 했다. 또한 Injuk 등<sup>7)</sup>은 연안, 선박 및 Platform에서 관측한 자료와 모델을 통해서 계산된 것 중에 북해(North Sea)로 유입되는 Pb, Zn, Cu는 각각 57%, 29%, 28%가 대기에서 기인한다고 했다.

우리나라의 경우에도 남해안을 비롯한 폐쇄성 만에서 적조가 빈번하게 발생하고 있으며 갈수록 광역화되고 있다. 따라서 적조를 유발시키는 영양염류나 생물들의 성장과 번식에 관여하는 미량금속류 등의 수계로의 유입량을 파악하고 대책을 마련함에 있어서 대기로부터의 건성 침적량을 중요하게 고려

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

할 필요가 있다고 판단된다.

대기 중 입자는 그 입자 자체가 미량물질들의 수송 매체로의 역할을 할 뿐 아니라 미량기체의 배출원(sources) 또는 흡수원(sinks)으로 작용하기 때문에 건성 침적을 평가하기 위해서는 대기 중 전체 농도는 물론이고 입경별 성분들의 농도 등과 같은 입자의 물리·화학적 특성을 파악하는 것이 중요하다.

더욱이 청정한 해양에 대한 건성 침적량을 추정하는 것은 지역적으로 연안 환경에 미치는 대기의 영향을 해석하는 데에도 필요하지만 광역 대기 오염물질 수송에 관련하여 자연적 배경농도 및 침적량을 규명하는데도 필요하다. 그렇지만 수표면상에서 대기-해면 경계면을 통한 물질의 플럭스에 관한 연구는 해염입자의 화학적 조성에 관한 자료 그리고 물질수지를 설정하고 대기 중 미량원소들에 대한 배출원을 규명하는데 필요한 오염원이 거의 없는 해역에서의 배경농도에 관한 자료 등이 부족하기 때문에 많은 제약이 따르게 된다.

제주도는 동중국해의 한 가운데에 위치하여 자체 오염원의 영향을 거의 무시할 수 있는 지역이므로 제주 연안에 대한 각종 대기 오염물질의 침적 속도를 평가하면 동북아 지역의 배경 침적 속도를 추정할 수 있을 뿐 아니라 제주도 인근 연안 및 우리나라 남해 해역의 자연적 침적량을 파악할 수 있는 기초 자료가 될 수 있을 것이다.

이에 본 연구에서는 연안지역의 침적과정을 해석하는 등의 기초 자료를 제공하기 위해 부유분진을 입경별로 분리, 포집하여 각 성분별 입경 분포 특성을 파악하고자 하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1. 시료 채취 지점

Fig. 1은 시료 채취지점의 위치를 나타냈다. 시료

채취 지점은 제주도 북제주군 조천읍 함덕리 해안가로부터 약 15 m 정도 이격되고 해수면으로부터 대략 4 m 정도 높은 곳에 위치하고 있다. 이 곳은 제주시의 대표적 상업지역인 제주시청에서 14 km 정도 떨어진 곳이다. 또한 시료 채취지점이 위치한 곳은 전방 270°~90° 방향이 바다를 향하고 있으며 배후에는 대부분 농경지로 이루어진 곳으로서 오염물질을 배출할 수 있는 특정 발생원이 주변에 위치하지 않고 있다.

### 2.2. 시료 채취 및 기상 관측

대기 중 부유분진의 포집은 2002년 4월 23일부터 9월 24일까지 총 5회에 걸쳐 실시하였다. 분진 시료 채취지점과 동일한 위치에 기상관측 장비(Rain-wise corporation, WS-2000)를 설치하여 풍속, 풍향, 상대습도, 기온을 매 5분간의 자료로 계속하여 수집하였다.

본 연구에 사용된 부유 분진의 포집장치는 다단계 분진 포집기(8 stage cascade impactor)를 사용하였으며 포집기간 동안의 평균 공기유량은 공기역학적 입경범위를 유지하기 위해서 1 CFM(약 28.8ℓ/min)으로 유지시켰다. 그리고 비, 바람 및 주변 환경으로부터의 직접적인 영향을 배제하기 위하여 PCV 재질로 제작된 shelter내에 고정시켰다. Shelter의 지붕은 사방으로부터 공기의 유입이 방해 받지 않도록 충분한 여유 공간을 두고 설치하였다.

시료의 포집을 위하여 사용된 여지는 미량원소와 이온성분을 분석할 때 여지 자체의 blank 농도가 낮은 장점을 가지고 있는 membrane filter (Whatman, 80 mmφ, pore size=1.0 μm)를 각 단별로 사용하였다. 회수된 여지는 무게를 측정 후 분석을 위하여 전처리 하기 전까지 밀봉한 후 4 °C로 냉장 보관하였다. 입자가 포함된 여지는 전처리 하기 전에 filter를 약 절반으로 자른 후 절반은 수용성 성분 분석에, 나머지 절반은 미량원소 성분 분석에 사용

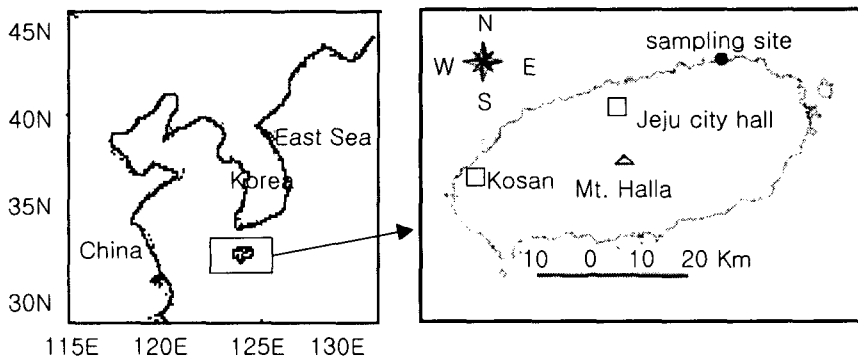


Fig. 1. Location of sampling site. ●: for this study, □: reference cited.

하였다.

2.3. 실험방법

분진 중 수용성 성분을 분석하기 위해서 여지를 시험관에 넣고 초순수 (18MΩ DI water) 30 ml를 가한 후 약 2분간 vortex 발생기를 이용하여 흔들 어 주었다. 이후에 수욕상에서 sonicator를 사용하여 30분간 초음파 추출하였다. 이 과정을 반복하여 2회 정도 실시한 후 syringe filter (13 mmφ, pore size 0.45 μm, PVDF)로 여과한 후 여액을 분석 시 료로 사용하였다.

수용성 이온 성분 중 Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>을 대상으로 Ion Chromatography (DIONEX DX500) 로 동시에 분석하였고, 이 때 사 용된 eluent는 음이온의 경우에는 1.8mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ 1.7mM NaHCO<sub>3</sub> 이며, 양이온의 경우에는 4 mM tartaric acid/0.75mM PDCA 이다.

미량원소 성분을 분석하기 위한 여지는 추출용 용기에 넣고 질산(HNO<sub>3</sub>)과 염산(HCl)이 3:1의 비 율로 조제된 혼합용액을 12 ml 가한 후 가열 추출 하였으며, 분석시에는 미량원소에 따라 농도 차이 가 크기 때문에 고농도와 저농도 성분들로 나누어 Inductively Coupled Plasma(ICP; IRIS Advantage) 로 정량 분석하였다. ICP의 분석조건은 auxiliary flow = 0.5 l/min, nebulizer flow = 28.06 psi, pump rate = 130 rpm이며, 아르곤 가스를 사용하였다.

시료를 분석함에 있어서 검출한계는 시료의 추출 에 사용되었던 질산/염산 혼합용액을 5번 반복 분 석한 표준편차 (σ) 의 3배 (3\*σ) 를 이용하였다. 미 량원소 측정을 위하여 검량선 작성 후 표준액의 농 도를 측정하여 검량을 실시하였다. 이 연구에서는 field blank를 사용하여 배경 오염에 의한 영향을 고려하였으며, 시료의 분석에 있어서 blank보다 낮 은 값을 나타낸 시료에 대해서는 검출한계 이하로 간주하였다. 보다 구체적인 전 처리 및 분석 과정 은 문헌에 자세히 제시되어 있다<sup>8,9)</sup>.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분진의 입경별 분포

Fig. 2는 제주도 함덕 해안가에서 채취된 대기 중 입자의 입경별 질량농도분포를 나타낸 것이다. 일반적으로 대기 중 부유분진의 생체에 미치는 영 향을 평가함에 있어서 에어로졸 입자의 분포는 2.5 μm 이하의 미세입자(fine particles)와 그 이상의 공 기 역학적 입경을 가지는 조대입자(coarse particles) 로 나누어서 분류하고 있다. 그렇지만 주요한 무기 성분에는 황산염, 질산염이나 암모늄염 등과 같은 2차 화합물들이 포함되어 있으므로 최근에는 2μm

이하의 입경을 더욱 세분화하여 대략 0.2 μm의 질 량 중앙입경(MMD, mass median diameter)를 지니 는 가장 작은 모드를 condensation mode, 0.7 μm에 서 최고 농도를 나타내는 보다 큰 droplet mode로 구분하고, 통상 3~5 μm에서 peak를 지니는 입자에 대해서는 coarse mode라고 구분하기도 한다<sup>10)</sup>. 그 림에서 입경별 입자의 농도분포를 보면, 미세입자 영역과 조대입자 영역에서 각각 peak를 나타내는 전형적인 bimodal 분포를 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 본 조사가 이루어진 제주도 함덕 해 안가의 경우 채취 지점 주위에 오염원이 거의 존재 하지 않는 바닷가의 청정한 지역이므로 미세입자가 적고 해염에 기인한 조대입자가 비교적 많이 생성 될 것으로 보이며, 이로 인하여 coarse mode에서의 농도가 fine mode에 비해서 비교적 높게 나타난 것 으로 판단된다.

제주도 함덕 해안가에서 채취된 대기 중 입자의 질량 중앙입경은 약 1.8 μm정도였으며, 이는 제주도 의 고산 해안가에서 봄철에 조사된 2.0 μm (MMD 로서)과 거의 비슷한 수준이었다<sup>11)</sup>.

3.2. 성분별 입경분포

3.2.1. 수용성 성분

각 성분의 입경별 농도분포에 대한 분석 자료의 신뢰성 및 전반적인 특성을 검토하기 위하여 우선 음이온과 양이온간의 상관관계를 각각의 시료 채취 기간에 대하여 분석하였을 때 양이온과 음이온의 상관관계는 r<sup>2</sup> 값이 0.9 이상으로 나타났으며, 양이 온의 당량 농도의 합이 음이온의 경우보다 다소 크 게 나타나는 경향을 보였다. 이는 CO<sub>3</sub> 등과 같은 기타 음이온 성분들을 분석하지 않았기 때문인 것 으로 보인다.

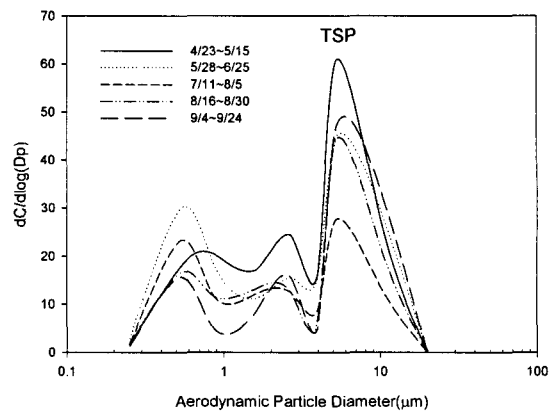


Fig. 2. Size distribution of TSP measured at the coastal site in Hamduk, Jeju Island.

Fig. 3은 제주도 함덕 해안가에서 채취된 입자에 함유된 수용성 성분들의 입경별 질량 농도분포를 나타낸 것이다. 그리고 양<sup>8)</sup>이 제주시 도심지역인 제주시청 옥상에서 본 연구시기와 거의 비슷한 시기

에 측정된 결과로부터 입경별 농도분포를 작성하여 Fig. 4에 나타냈다. 이 두 그림에서 수용성 성분들의 입경별 농도분포를 보면,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  와 같이 주로 해염에 기인하는 이온 성분들은 함덕 해안

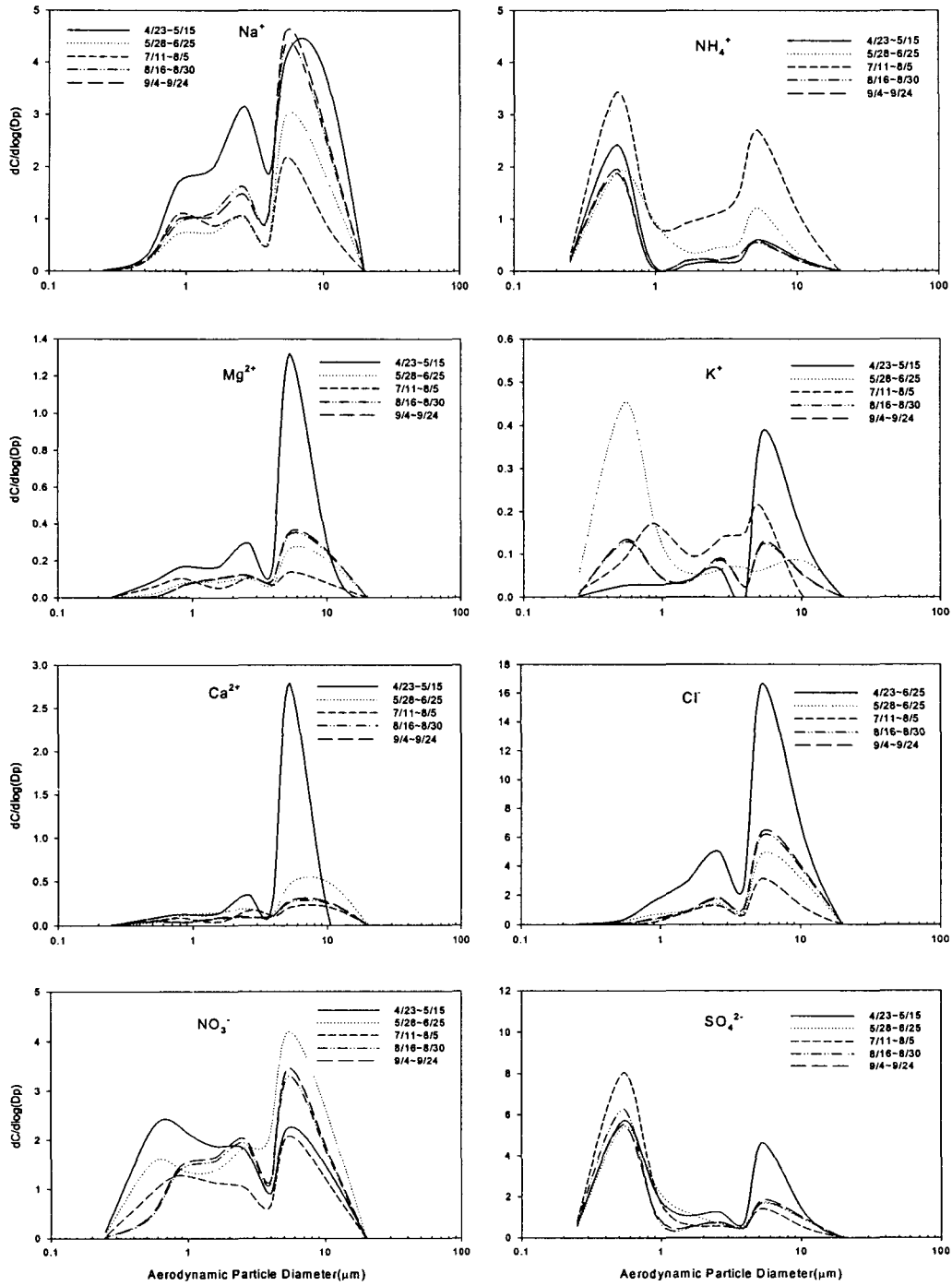


Fig. 3. Size distribution of soluble ionic species measured at the coastal site in Hamduk, Jeju Island.

제주도 해안가에서 측정된 에어로졸의 성분별 입경분포 특성

가와 제주시 도심 모두에서 5.25  $\mu\text{m}$ 와 2.7  $\mu\text{m}$  부근에서 peak를 나타내고 있어 이들은 모두 coarse mode 성분임을 알 수 있다. 인위적인 기원에 기인하는 성

분으로 알려진  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 경우에는 약 5.25  $\mu\text{m}$  부근에서 peak를 보이기는 하지만 0.54  $\mu\text{m}$  부근에서 최고 peak를 보였으며, 특히 도심지역에서 이

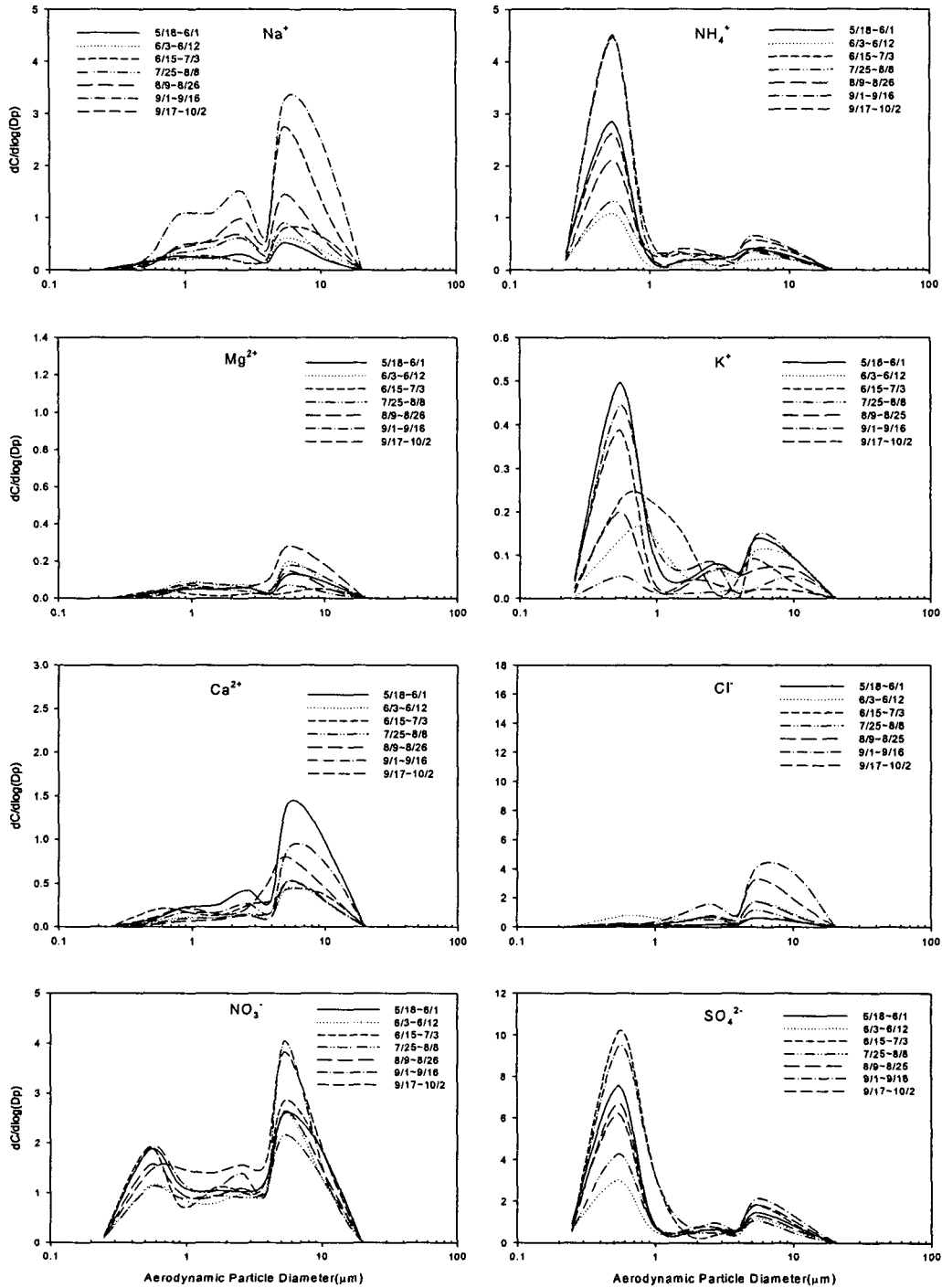


Fig. 4. Size distribution of soluble ionic species measured at downtown in Jeju city, Jeju Island. This figure is reconstructed from the results of Yang<sup>8)</sup>.

러한 경향은 아주 뚜렷하게 나타났다. 이로써  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 fine mode 성분임을 알 수 있다.

Fig. 5는  $\text{SO}_4^{2-}$ 와 nss- $\text{SO}_4^{2-}$ 의 입경별 농도분포를 계절별로 구분하여 나타낸 것이다. 앞에서 이미 언급한 바와 같이  $\text{SO}_4^{2-}$ 는  $0.54 \mu\text{m}$  부근에서 최고 peak를 나타내지만,  $5.25 \mu\text{m}$ 에서도 약한 peak가 나타나고 있다. nss- $\text{SO}_4^{2-}$ 의 경우에도  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 경우와 유사한 입경별 농도분포를 보이지만,  $\text{SO}_4^{2-}$ 에 비해 fine mode보다는 주로 coarse mode에서 peak가 낮아지고 있음을 볼 수 있다. 이런 경향은 제주도 도심보다는 함덕 해안가에서 더욱 뚜렷하게 보인다.

그러므로 해염기원인  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 대부분 큰 입자에 집중되어 있음을 알 수 있다. 입자에 함유된  $\text{SO}_4^{2-}$  중 nss- $\text{SO}_4^{2-}$ 가 함덕 해안가에서는 평균 88%(83%~94%) 수준이고 도심지역에서는 평균 92%(87%~97%) 수준으로 나타났으며, 입자 중에 함유된 황산염은 대부분 인위적인 기원에 의한 것임을 알 수가 있다. 물론 해염과 토양입자들 모두 황을 어느 정도 함유하고 있으므로 이들은 주로 조대 입자영역의  $\text{SO}_4^{2-}$ 에 기여하게 된다. 그렇지만 본 연구 결과에서 토양입자에 기인하는 것으로 판단되는 calcium과 magnesium의 농도가 아주 낮으므로 토양입자에 직

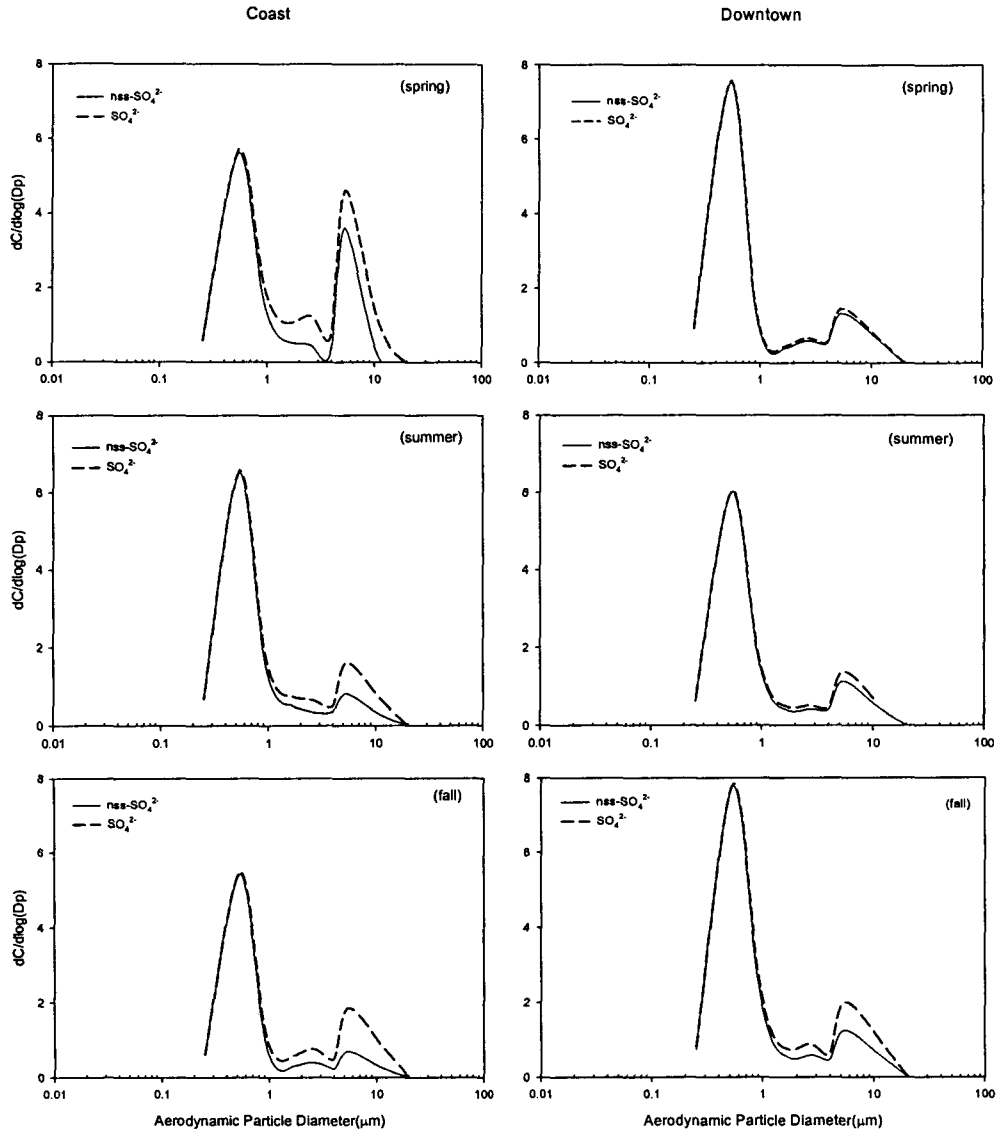


Fig. 5. Comparison of size fractional concentrations between sulfate and nss- $\text{SO}_4^{2-}$  measured at Hamduk(Coast) and Jeju City(Downtown), Jeju Island.

접 기인한  $SO_4^{2-}$ 는 거의 미미한 수준일 것으로 판단된다<sup>10)</sup>.

Fig. 6은 입자 중에 함유된  $NH_4^+$ 와  $SO_4^{2-}$  사이의 몰 비에 관한 상관성을  $1 \mu m$  이하와  $1 \mu m$ 보다 큰 경우로 구분하여 나타낸 것이다.  $NH_4^+$ 는 인위기원에 의해서 발생되어 fine mode에 주로 존재하는 것으로 알려져 있다. Fine mode에 존재하는  $NH_4^+$ 는 암모니아 가스가 산성입자 표면에서 반응하거나 혹은 응축되면서 droplet mode(약  $0.7 \mu m$ 의 입경)로 축적된다<sup>10)</sup>. 때로는 암모니아 가스가 일부 산성가스들과의 비균질 핵화(heteromolecular nucleation) 과정에 의해 condensation mode(약  $0.2 \mu m$ 의 입경)의 입자를 형성하기도 한다. 암모니아 가스는 황산, 질산, 염산과 같은 산성가스와 반응하지만 반응 생성물의 안정성(stability)은 각기 다른 것으로 알려져 있다. 즉, ammonium sulfate는 가장 안정한 반면에 ammonium chloride는 휘발성이 강하다. 따라서 암모니아는 황산 혹은 황산염과 반응하려고 하는 경향이 크다<sup>10)</sup>. 그러므로 fine mode에서  $NH_4^+$ 와  $SO_4^{2-}$

농도간의 상관관계를 보면 입자 내에서의 그들의 공존 여부를 쉽게 파악할 수 있다. 따라서 fine mode내 condensation 및 droplet mode에 대해서  $SO_4^{2-}$ 와  $NH_4^+$ 의 입경이 거의 동일하다면 이 양자간의 농도 사이의 상관성은 아주 좋을 것이다. Fig. 6에서 보면 fine mode에서 이 양자간에 나타나는 평균 몰 농도비 ( $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$ )는  $2.00 \pm 0.90$  (제주도 심은  $1.91 \pm 0.35$ ) 정도로써 이론적인 화학양론비에 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다. coarse mode에 존재하는  $NH_4^+$ 의 배출원은 정확하게 파악할 수는 없지만, 일반적으로 fine mode의 ammonium 입자가 agglomeration되면서 coarse mode에 존재하거나 아니면 과잉의 암모니아 가스가 조대입자상에서 황산 혹은 질산과 반응하여 생성되는 것으로 알려져 있다<sup>10)</sup>. 본 연구에서 총  $NH_4^+$  질량에 대한 coarse mode 입자에 함유된  $NH_4^+$ 는 함덕 해안가에서는 평균 20% (16~42%)이고 제주시 도심에서는 평균 11% (9~13%) 수준인 것으로 나타났다. 이는 함덕 해안가에서 coarse mode에서 비교적 많은 양

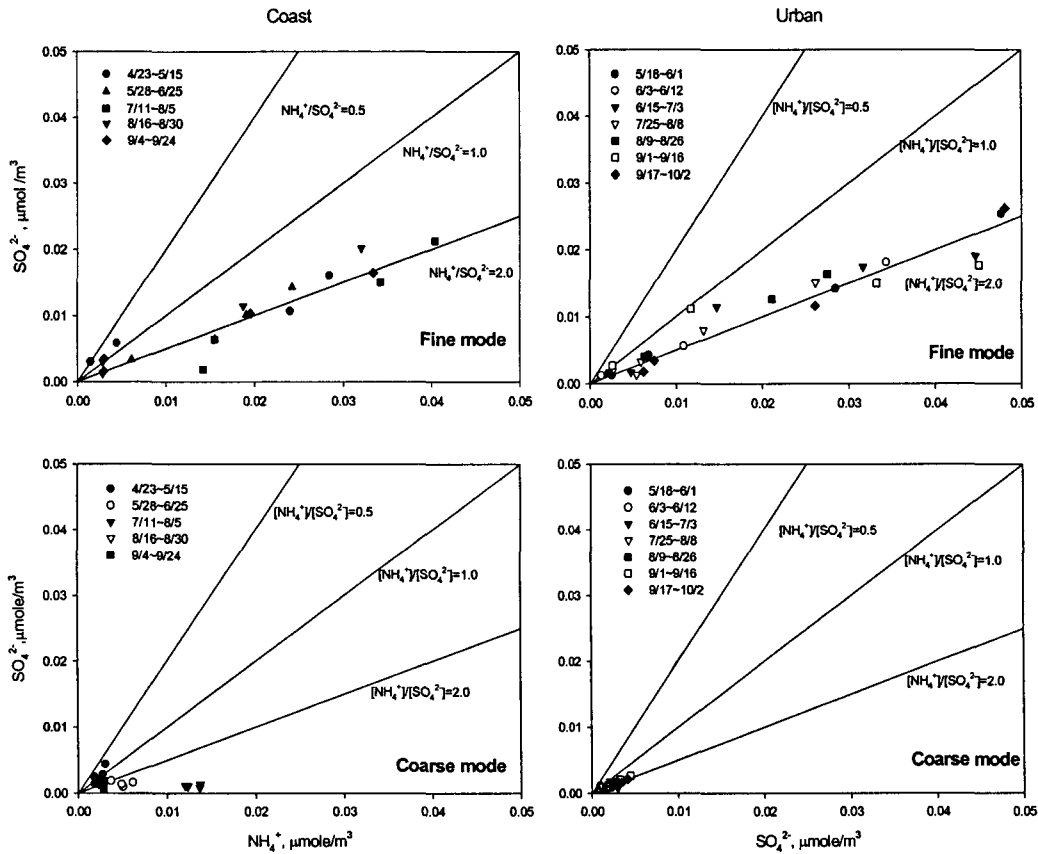


Fig. 6. Comparison of  $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$  between fine mode and coarse mode particles measured at Hamduk and Jeju City, Jeju Island.

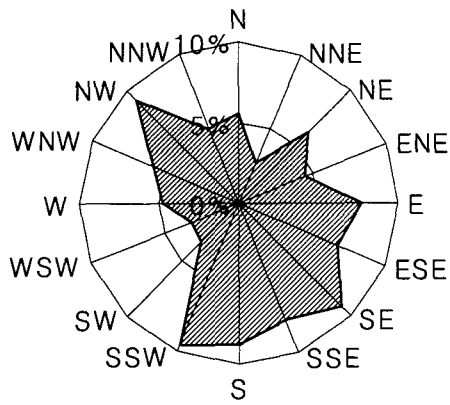


Fig. 7. Wind distributions from 11 July to 5 August, 2002.

을 차지하는 것은 앞서 언급한 두 과정들이 모두 관여하기 때문으로 판단된다. 특히 Fig. 4에서 함덕 해

안에서 Sample No.3 (7월11일~8월5일)의 경우  $\text{NH}_4^+$ 의 농도가 크게 높아짐을 알 수 있는데, 이로 인하여 coarse mode에서의  $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 의 값이 아주 증가함을 볼 수 있다. 이 때 제주 함덕 연안에서는 Fig. 7에 보인 바와 같이 육상부쪽(시료채취지점 기준 E-S 계열)에서의 바람의 발생 빈도가 해풍 계열 바람에 비해 높아 내륙쪽 인근의 농경지에서의 활발한 농경활동에 기인한 영향을 많이 받은 것으로 판단된다. 이 시기에 채취된 분진 시료 중에서 토양에 기인한 미량원소의 농도 또한 크게 증가함을 볼 수 있었다(Fig. 8).

$\text{NO}_3^-$ 의 경우에는 해안가와 도심 모두에서 약  $5.25 \mu\text{m}$ 에서 최고 peak를 보이는 것은  $\text{Na}^+$  등 해염 기원으로 알려진 성분과 유사한 형태를 나타내는 것이지만,  $1.0 \mu\text{m}$  이하에서 또 다른 peak를 나타냄으로서 분포는 fine mode와 coarse mode의 입경에 걸쳐 비교적 고른 농도분포를 하는 것으로 보인다.

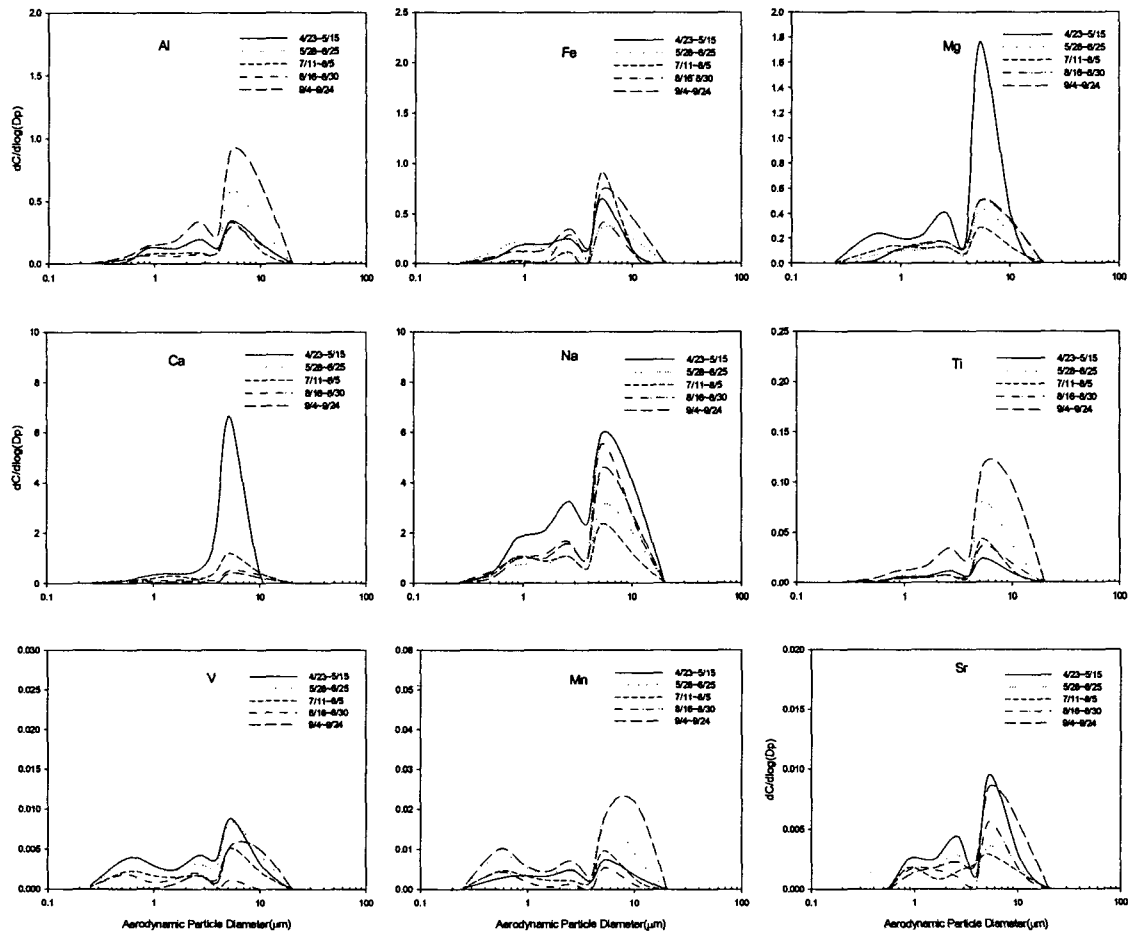


Fig. 8. Size distributions of trace elements measured at coastal site in Hamduk, Jeju Island.



제주도 해안가에서 측정된 에어로졸의 성분별 입경분포 특성

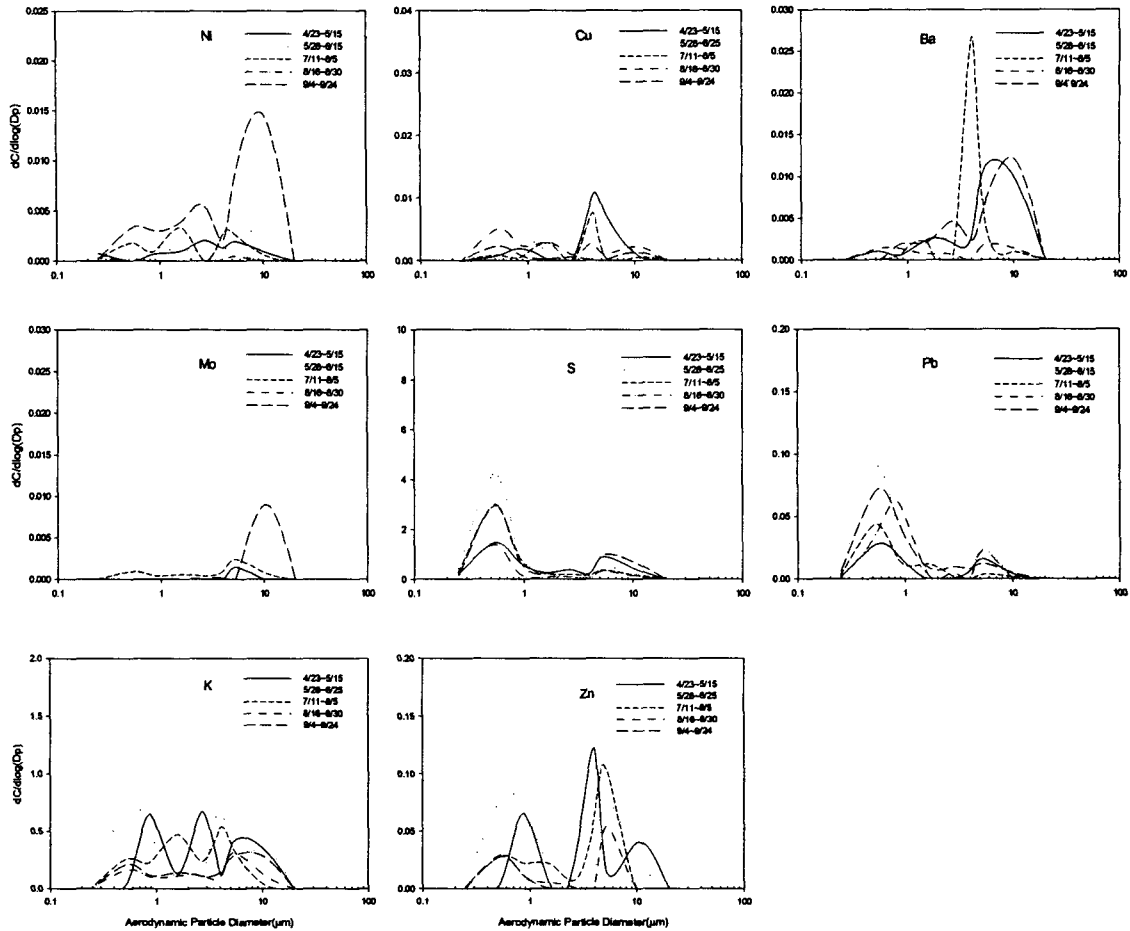


Fig. 8. Continued.

NO<sub>3</sub>의 경우 Fig. 3과 4에서 본 바와 같이 5.25 μm에서 최고 peak를 보이지만 1 μm 근처에서도 상당한 농도를 보여 fine mode와 coarse mode의 입경에 걸쳐 비교적 고른 농도분포를 하는 특징을 나타냈다. 일반적으로 NO<sub>3</sub>는 연안지역일수록 조대입자 영역에 많이 존재하게 되지만<sup>12,13)</sup>, 인위적인 기원에 의한 영향이 클 때는 NO<sub>3</sub>가 미세입자 영역에도 존재할 수가 있다. 미세입자 영역에서의 NO<sub>3</sub>는 인위적인 영향에 의한 NH<sub>3</sub>에 의한 생성으로 설명된다. Fig. 3과 4에서 보면 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 경우 fine mode에서의 농도가 높게 나타났다. Wolff 등<sup>14)</sup>은 대서양의 Bermuda 섬에서 NO<sub>3</sub>는 미세입자 영역에 1/3, 조대입자 영역에 2/3 분포한다고 보고한 바 있다. 그렇지만 본 연구에서는 조대입자와 미세입자영역에서의 NO<sub>3</sub>의 분포비율이 50:50 수준으로 나타나면서 일반적인 해양 청정지역에서의 입경별 농도분포 결과와는 다소 다른 양상을 보였다.

biomass를 태우거나 폐기물을 소각시킬 때 주로 배출되는 것으로 알려진<sup>15)</sup> K의 경우에는 도심지역에서는 0.54 μm 부근에서 최고 peak가 나타나지만 함덕 해안가에서는 상대적으로 전체 입경에서 비교적 고른 분포를 나타냄을 알 수 있다.

3.2.2. 미량 원소

Fig. 8은 제주도 함덕 해안가에서 채취된 대기 중 입자에 함유된 미량원소 성분들의 입경별 질량 농도분포를 나타낸 것이다. 그림에서 보면, 전반적으로 미량원소 성분의 입경별 농도분포는 수용성 이온 성분에 비해 복잡한 분포형태를 보였다. 즉 수용성 이온 성분에서는 대부분 peak가 둘 정도인 bimodal 형태인 반면, 대부분의 미량원소 성분들에서는 여러 입경에서 peak가 나타나는 경우가 많았다. Al, Fe, Mg, Ca, Na, Ti, Sr, Mn과 같이 대체로 해양 또는 토양이나 지각 기원으로 알려진<sup>16)</sup> 성분들에서는 수용성 성분에서 해양기원 성분의 입경

분포형태와 유사하게 비교적 단순한 분포 형태를 나타내면서 5.25  $\mu\text{m}$ 에서 최대 peak를 보이는데 비해, 인위적 기원으로 알려진 원소들 중 S와 Pb와 같은 성분은 submicrometer 크기 즉 0.54  $\mu\text{m}$ 에서 최고 농도를 보이고 다음으로 5.25  $\mu\text{m}$  부근에서 또 다른 peak를 나타내는 bimodal distribution을 보였다. 그리고 V, Ni, Cu, Ba 그리고 Mo는 인위 기원 성분으로 알려져 있지만 전체 농도가 fine mode와 coarse mode에 걸쳐 비교적 넓은 범위에서 분포하고 있는데, Yi 등<sup>17)</sup>도 이들 인위 기원 원소의 경우 coarse particle의 전체 농도가 fine particle보다는 더 높다고 주장한 바 있다. K, Ni, Cu, Sr, 그리고 V는 coarse mode와 fine mode에 걸쳐 비교적 넓은 범위에 대한 고른 농도분포를 나타내는 trimodal distribution으로 볼 수 있다. 여기서는 제시하지 않

았지만 제주시 도심에 대한 미량원소들의 입경별 분포형태는 함덕 해안가의 경우와 거의 유사하였다. 다만 함덕 해안가의 분진에 비해 입경별 농도 변동폭은 모든 성분에서 크게 낮은 것으로 나타났다.

3.3.3. 입경별 농도 및 지량 중앙입경

Table 1은 각 원소 성분의 농도를 입경 범위별로 구분하여 정리한 것이다. 표에서 보면, 해염 또는 지각 기원 원소로 알려진 Al, Ca, Fe, Mg, Na 및 Ti는 전반적으로 농도가 아주 높을 뿐 아니라 작은 입자에서보다는 큰 입자에서 농도가 더욱 높게 나타남을 알 수 있다. 그리고 Ba, Mo, Sr도 작은 입자에서보다는 큰 입자에서 농도가 높음을 알 수 있다.

인위 기원으로 알려진 원소들 중에서 S, Pb, Zn은 다른 인위 기원의 원소들에 비해 훨씬 높은 농

Table 1. Average concentration, standard deviation and MMD of each chemical species with the size range of particle measured at Hamduk and Jeju City, Jeju Island

	Coastal site, Hamduk				Downtown, Jeju City			
	dp>3.3 $\mu\text{m}$	1.1 $\mu\text{m}$ <dp<3.3 $\mu\text{m}$	dp<1.1 $\mu\text{m}$	MMD( $\mu\text{m}$ )	dp>3.3 $\mu\text{m}$	1.1 $\mu\text{m}$ <dp<3.3 $\mu\text{m}$	dp<1.1 $\mu\text{m}$	MMD( $\mu\text{m}$ )
Na	658.2±362.2	648.3±311.5	312.1±104.0	2.8±0.4	351.9±283.7	255.5±192.6	144.7±77.3	3.0±0.5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	280.6±248.8	183.9±168.9	1137.4±273.1	0.4±0.2	123.2±37.0	106.3±33.6	1268.8±388.4	0.2±0.1
K <sup>+</sup>	38.6±17.1	32.1±12.5	95.4±93.7	1.4±1.4	25.4±9.0	25.1±12.4	147.2±80.5	0.5±0.4
Mg <sup>2+</sup>	101.8±63.4	57.5±26.9	34.3±19.6	2.7±0.7	36.7±12.4	24.1±9.1	21.1±7.1	2.8±0.7
Ca <sup>2+</sup>	150.4±111.5	60.9±28.0	40.8±14.7	2.9±0.7	199.4±99.0	83.6±39.7	56.2±26.8	3.6±0.4
Cl	1622.0±995.8	798.8±567.7	187.2±156.6	3.8±0.6	481.8±396.5	240.4±183.7	119.6±98.8	3.5±0.8
NO <sub>3</sub>	809.1±267.3	760.2±147.6	725.3±331.1	1.7±0.4	775.5±91.3	512.3±50.7	833.1±133.1	1.8±0.1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	485.9±197.8	369.6±116.8	3304.6±489.3	0.3±0.1	386.9±107.6	285.3±90.6	3600.4±925.0	0.2±0.1
Al	119.8±74.0	66.2±34.5	34.7±9.8	2.8±0.4	200.2±109.4	76.5±36.4	44.0±14.4	3.9±0.3
Ca	361.6±405.8	114.2±74.0	58.4±38.8	3.3±1.0	342.3±120.5	129.3±68.9	129.8±87.6	3.6±0.5
Fe	111.6±43.9	70.9±34.6	42.3±30.5	2.8±0.9	244.7±161.4	150.0±82.6	61.9±38.0	3.5±0.6
K	124.5±50.3	99.6±67.1	172.5±120.5	1.4±0.4	88.8±43.7	84.6±69.5	252.1±114.8	1.1±0.6
Mg	140.3±80.8	80.3±35.5	53.8±40.5	2.7±0.7	65.3±24.3	30.2±6.7	21.3±4.4	3.5±0.3
Na	1072.8±439.4	677.7±323.4	357.9±117.8	2.7±0.4	420.6±192.3	343.3±114.2	262.3±35.4	2.7±0.4
S	141.7±80.4	99.3±44.1	1241.3±544.8	0.3±0.3	88.2±35.2	74.3±28.9	1312.3±451.4	0.2±0.1
Ba	2.5±1.9	1.0±0.5	0.6±0.3	2.9±1.6	3.9±1.5	2.8±1.3	1.5±0.7	3.1±0.7
Cu	1.2±0.9	0.5±0.4	1.3±0.8	1.1±0.8	4.4±3.3	2.7±1.1	3.2±1.6	2.5±0.6
Mn	2.9±2.3	1.6±0.9	3.0±1.3	1.4±0.6	6.1±3.3	2.4±1.0	3.6±2.0	2.9±0.7
Mo	0.5±0.7	0.1±0.1	0.2±0.2	-	0.3±0.3	0.2±0.1	0.6±0.6	1.3±0.4
Ni	1.2±1.5	0.9±0.8	1.3±0.6	1.1±0.5	2.2±1.6	0.8±0.5	0.9±0.4	3.2±0.5
Pb	2.4±1.1	2.5±1.8	25.7±10.5	0.5±0.1	4.9±3.0	2.1±2.6	29.6±15.5	0.4±0.2
Sr	1.3±0.6	0.9±0.4	0.5±0.2	2.5±0.8	0.9±0.9	0.3±0.3	0.3±0.2	3.3±0.8
Ti	14.1±11.5	5.3±3.7	2.0±1.1	3.7±0.7	23.2±11.1	6.4±2.7	2.0±1.1	4.8±0.5
V	1.4±0.8	1.0±0.4	1.5±1.0	1.9±1.9	3.8±1.9	2.4±0.9	3.7±1.3	1.9±0.3
Zn	13.1±11.1	3.9±3.2	18.8±13.1	1.1±0.7	15.0±10.8	16.3±15.1	30.8±15.9	1.5±0.5

unit : ng/m<sup>3</sup>

도를 보였으며 그 외 Cu, Ni, V도 비교적 높은 농도를 보였다. 그리고 이들 원소들은 1.1  $\mu\text{m}$  이하의 작은 입자에서의 농도가 다른 입경에 비해 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 North Sea에서 측정된 자료에서 보면 K, S, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn과 같은 원소들은 1  $\mu\text{m}$  이하의 작은 입자와 아주 연관이 깊은 것으로 보고되고 있다<sup>7)</sup>. 하지만 본 연구에서는 K, Mn, V, Ni는 1.1  $\mu\text{m}$  이하의 작은 입자에서 농도가 높지만 오히려 작은 입자와 큰 입자에 비교적 골고루 분포하는 것으로 나타났다.

Table 1에서 각 성분별로 산출한 MMD를 비교해 보면, 함덕 해안의 경우 수용성 성분에서는 인위적인 기원에 유래하는 것으로 파악되는  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 를 제외한 나머지 성분들의 MMD가 큰 것을 알 수 있다. 그리고 미량 원소 성분에서도 해염이나 토양의 기원으로 알려진 성분들의 MMD가 크게 나타나고 S와 Pb는 아주 낮은 MMD를 보였다. 제주도 도심에서의 경우에도 함덕 해안가의 결과와 같은 경향이지만 이들 인위 기원 원소에 대한 MMD가 해안가보다는 도심에서 더욱 감소하는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서 측정된 MMD를 열대 적도 부근의 태평양상에 위치한 Enewetak Atoll에서 측정된 자료 및 지중해에서 측정된 자료들과 비교해 보면 (Table 2), Na, Mg, Ca에 대한 MMD는 본 연구결과보다 Enewetak Atoll과 지중해에서 모두 높은 수치를 나타내었으며, Pb는 비슷한 값을 보였다. 이처럼 해염과 관련된 성분의 MMD에서 차이를 보이는 이유는 시료 채취 시기의 기상, 즉 풍속에

차이가 있었기 때문으로 생각된다. 풍속이 클수록 해면이 거칠어지기 때문에 해염 입자가 비산되어 대기 중으로 많이 유입될 것으로 판단되어진다. 따라서 입자 크기가 큰 해염입자에 포함된 Na, Mg, Ca의 MMD가 자연히 증가하게 될 것이다. 실질적으로도 Enewetak Atoll에서의 측정기간 동안의 평균 풍속은 9~10 m/s이었으며, 본 연구에서는 3 m/s이었다. 지중해에서의 측정 자료와 비교해 보았을 때도 이와 같은 현상이 나타남으로써 Table 1에 나타낸 주요 성분들에 대한 MMD의 현저한 차이는 Enewetak Atoll과 본 연구의 수행지역에서의 풍속의 차이에 인한 것으로 판단되어진다.

4. 요약

연안지역의 침적과정을 해석하는 등의 기초 자료를 제공하기 위해 부유분진을 입경별로 분리시켜 포집하여 각종 성분의 입경별 분포 특성을 파악하고자 했다. 이를 위해 2002년 4월부터 9월까지 제주도 북제주군 함덕리 해안에서 부유분진을 채취하고 분석하여 이를 제주도 도심지역의 결과와 비교하였다.

제주도 함덕 해안가에서 포집된 대기부유분진의 MMD는  $1.8 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 였으며 fine mode와 coarse mode를 지니는 전형적인 bimodal distribution을 보였다. 입자 중에 포함된 각 성분들의 입경별 분포 특성은 해염기원 성분들( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ )은 5.25  $\mu\text{m}$ 와 2.7  $\mu\text{m}$  부근에서 peak를 지니는 bimodal 분포를 보였지만 대부분은 coarse mode에 분포하는데 반해  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 0.54  $\mu\text{m}$ 에서 peak를 보이면서 fine mode에 주로 분포하였다. 작은 입자에 대해서  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$  몰 비는 함덕 해안과 제주도 도심에서 거의 같은 값을 나타내면서 이론적인 양론 값과 잘 일치하는 것으로 나타났다.  $\text{NO}_3^-$ 는 fine mode와 coarse mode에 걸쳐 비교적 고른 농도분포를 나타냈다.

미량 원소들의 입경별 분포에서는 Al, Fe, Ca, Mg, Na, Ti, Sr 및 Mn과 같은 자연적 기원 성분들은 5.25  $\mu\text{m}$ 에서 최고 peak를 보이는데 반해 S와 Pb는 submicrometer 크기 영역에서 최고 농도를 보였고, V, Ni, Cu, Ba 및 Mo는 전체 입경범위에 비교적 고른 농도분포를 나타냈다. 함덕 해안가와 제주도 도심에 대한 미량 원소들의 입경별 분포형태는 양자가 거의 비슷한 형태를 보였지만 입경별 농도 변동폭은 제주도 도심에서 훨씬 작은 것으로 나타났다.

각 성분들의 MMD를 산정한 결과를 보면 해염이나 토양과 같은 자연적인 기원을 지니는 이온성

Table 2. MMDs of various trace elements measured at other marine sites

	Dulac et al. <sup>18)</sup>	Arimoto et al. <sup>19)</sup>
Al	2.8	1.0±2.4
Ca		4.5±3.2
Cu		0.3±0.4
Fe		1.1±2.3
K		4.9±4.3
Mg		3.9±2.8
Mn		1.3±2.5
Na	6.5	4.3±3.4
Pb	0.7	0.3±0.6
V		1.0±2.7
Zn		0.5±1.0

Site	Western Mediterranean Sea	Enewetak, Tropical North Pacific Ocean
------	---------------------------	--

분이나 미량원소 성분들은 MMD가 크게 나타났으며,  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$  그리고 S와 Pb와 같은 성분들의 MMD는 아주 작은 것으로 파악되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2002년도 제주대학교 BK21의 일부 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Kramm, G. and R. Dlugi, 1994, Modelling the vertical fluxes of nitric acid, ammonia and ammonium nitrate, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 18, 319-357.
- 2) Pryor, S. C. and R. J. Barthelmie, 2000, Particle dry deposition to water surface: Processes and Consequences, *Marine Pollution Bulletin*, 41 (1-6), 220-231.
- 3) Paerl, H. W., 1995, Coastal eutrophication in relation to atmospheric nitrogen deposition to oligotrophic oceans, *Nature*, 357, 397-399.
- 4) Asman, W. A. H., O. Hertel, R. Berkowicz, J. Christensen, E. H. Runge, L. L. Sørensen, K. Granby, H. Nielsen and B. Jensen, 1995, Atmospheric nitrogen input to the Kattegat, *Ophelia*, 42, 5-28.
- 5) Wu, Z. Y., M. Han, Z. C. Lin and J. M. Ondov, 1994, Chesapeake Bay atmospheric deposition study, Year 1: Sources and dry deposition of selected elements in aerosol particles, *Atmospheric Environment*, 28(8), 1471-1486.
- 6) Migon, C., B. Journel and E. Nicolas, 1997, Measurement of trace metal wet, Dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian Sea, *Atmospheric Environment*, 31(6), 889-896.
- 7) Injuk, J., R. V. Grieken, and G. Leeuw, 1998, Deposition of atmospheric trace elements into the North sea: coastal, ship, platform measurements and model predictions, *Atmospheric Environment*, 32, 3011-3025.
- 8) 양수미, 2002, 주성분 분석과 CMB를 이용한 제주도 대기 중 PM10 오염원 규명, 제주대학교 대학원 석사학위논문, 54pp.
- 9) 양회준, 2002, 제주연안에서의 입자상 물질의 건성침적플럭스의 추정에 관한 연구, 제주대학교 대학원 석사학위논문, 60pp.
- 10) Zhuang, H., C. K. Chan, M. Fang and A. S. Wexler, 1999, Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 33, 843-853.
- 11) 김용표, 배귀남, 지준호, 진현철, 문길주, 1999, 제주도 고산에서의 에어로졸 입경분포별 조성: 1998년 4월 측정 연구, *한국대기환경학회지*, 15(5), 677-685.
- 12) Pakkanen, T. A., V. M. Kerminen, R. E. Hillamo, M. 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.
- 13) Savoie, D. L. and J. M. Prospero, 1982, Particle size distribution of nitrate and sulfate in the marine atmosphere, *Geophysical Research Letters*, 9, 1207-1210.
- 14) 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 SOx, NOx, and aerosol species on Bermuda, *Atmospheric Environment*, 20, 1229-1239.
- 15) Maenhaut, W., J. Cafmeyer, S. Dubtsov and X. Chi, 2002, Detailed mass size distributions of elements and species, and aerosol chemical mass closure during fall 1999 at Gent, Belgium, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B189, 238-242.
- 16) Mukai, H., Y. Ambe and K. Shibata, 1990, Long-term variation of chemical composition of atmospheric aerosol on the Oki Islands in the Sea of Japan, *Atmospheric Environment*, 24A, 1379-1390.
- 17) Yi, S. M., U. Shahin, J. Sivadechathep, S. C. Sofuoglu and T. M. Holsen, 2001, Overall element dry deposition velocities measured around Lake Michigan, *Atmospheric Environment*, 35, 1133-1140.
- 18) Dulac, F., P. Buat-Menard, E. Ullah, M. Sami and B. Gilles, 1989, Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean: Uncertainties in modelling dry deposition from cascade Impactor data, *Tellus*, 41B, 362-378.
- 19) Arimoto, R. and R. A. Duce, 1986, Dry deposition models and the air/sea exchange of trace elements, *Journal of Geophysical Research*, 91(D2), 2787-2792.