

碩士學位論文

제주지역 대기 중
해염입자의 분포 특성



濟州大學校 大學院

環境工學科

金 炘 蓮

2006年 2月

제주지역 대기 중 해염입자의 분포 특성

指導教授 許 喆 九

金 旻 蓮

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함



2005年 12月

金旻蓮 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 李 起 浩 (印)

委 員 趙 恩 一 (印)

委 員 許 喆 九 (印)

濟州大學校 大學院

2005年 12月

The distribution of Atmospheric Sea-salt Concentration in Jeju Island

Kyung-Yeon Kim

(Supervised by professor Chul-Goo Hu)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of
Master of Engineering



2005. 12

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Ki-Ho. Lee, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Eun-Il. Cho, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Chul-Goo. Hu, Prof. of Environmental engineering

December. 2005

Department of Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary	vi
I. 서론	1
II. 이론적 배경	4
1. 해염입자의 생성 mechanism	4
2. 해염입자의 제거 및 수송 mechanism	10
III. 실험 및 분석방법	13
1. 시료채취 지점	13
2. 시료채취 장치 및 방법	16
1) 해염입자의 침착 시료채취	16
2) PM10 중 해염입자의 시료채취	16
3) TSP 중 해염입자의 시료채취	17
3. 시료의 전처리 및 분석방법	21
1) 해염입자 침착농도의 분석방법	21
2) 부유분진 중 해염입자의 분석방법	21
4. 기상자료 및 해양자료	24
IV. 결과 및 고찰	25
1. 제주지역 해염입자의 침착농도 특성	25
1) 해염입자 침착농도의 공간적 분포특성	25
2) 해염입자 침착농도의 시간적 변동특성	27
3) 기상인자가 해염입자 농도에 미치는 영향	31
2. PM10의 구성에 미치는 해염입자의 영향	35
1) 해염입자의 입경별 질량농도 분포특성	35

2) PM10의 구성에 대한 해염입자의 영향	40
3) PM10 중의 입경별 Cl^-/Na^+ 비 변화	44
3. TSP에 미치는 해염입자의 영향	47
1) TSP 중 해염입자의 질량농도	47
2) 해염입자가 TSP의 구성에 미치는 영향	50
3) 해염입자 농도에 미치는 기상인자의 영향	52
V. 결론	56
VI. 참고문헌	59



List of Figures

Fig. 1. The formation of sea salt particles from the bursting of bubbles	6
Fig. 2. Sea salt concentration at two altitudes as a function of wind speed near the surface of the sea.	9
Fig. 3. Schematic representation of the circulation of sea salts in nature in a box model arrangement	10
Fig. 4. The location of sampling site	14
Fig. 5. Preparation procedure for ionic elements analysis	22
Fig. 6. Concentration of Sea-salt in Jeju Island	26
Fig. 7. Relationship between sea-salt concentration and distance from the sea in Jeju Island	27
Fig. 8. Seasonal variations of sea-salt concentration in Jeju Island	28
Fig. 9. Monthly variations of sea-salt concentration in Jeju Island	29
Fig. 10. Correlation between sea-salt concentration and wind speed	31
Fig. 11. Seasonal correlation between sea-salt concentration and wind speed	33
Fig. 12. Comparison of sea salt concentration with the temperature difference between sea surface and air($\Delta T_{\text{sea-air}}$)	34
Fig. 13. Seasonal variations of PM10 at Site C	35
Fig. 14. Size distribution of PM10 concentration at site C	36
Fig. 15. Size distribution of sea salt in PM10 at site C	38
Fig. 16. Size distribution of PM10 concentration and sea salt concentration in PM10 at Jeju city	39
Fig. 17. Size distribution of mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 at Jeju city	41
Fig. 18. Mass composition of water-soluble ionic components	

in atmospheric PM10 at Jeju city	42
Fig. 19. Concentration ratio of Cl^- to Na^+ at Jeju city	45
Fig. 20. Mass concentration of atmospheric TSP at Jeju city	47
Fig. 21. Mass concentration of sea-salt in atmospheric TSP at Jeju city	48
Fig. 22. Mass fraction of sea salt in TSP at Jeju city	49
Fig. 23. Mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric TSP at Jeju city	51
Fig. 24. Mass fraction of sea salt ions in total ions at Jeju city	52
Fig. 25. Correlation between Na^+ concentration and wind speed at Site-A	53
Fig. 26. Sea-salt concentration of SH4 and SH14 samples	53
Fig. 27. Wind rose during sampling period of SH21 and SH22 samples	54
Fig. 28. Sea-salt concentration of SH21 and SH22 samples	54
Fig. 29. Sea-salt concentration of SH2 and SH18 samples	55

List of Tables

Table 1. Summary of global particulate emission from natural sources	4
Table 2. Average composition of sea water for the main constituents	5
Table 3. Concentration ratio of Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} and K^+ to Na^+ in seawater	7
Table 4. Values of a, b in Eq.(2) obtained form previous studies	8
Table 5. Description of sampling site	15
Table 6. Aerodynamic diameter for cascade impactor	17
Table 7. Sampling condition from 2003 to 2005	19
Table 8. Sampling condition in 2005	20
Table 9. IC analysis condition	23
Table 10. Concentration of sea-salt collected in Jeju Island	25
Table 11. Weather conditions during the Sampling period in Jeju Island	29
Table 12. Seasonal variations of sea-salt in PM10 at Site C	37
Table 13. Mass concentration of sea-salt in PM10 at Jeju city	40
Table 14. Mass fraction of sea salt in PM10 at Jeju city	43
Table 15. Seasonal average value of Cl_{loss} at Jeju city	46
Table 16. Mass concentration of sea-salt in TSP at Jeju city	50

Summary

This study has been performed to clarify the characteristics of temporal and spatial distribution of sea salt concentration over Jeju Island in Korea.

Sea salts were collected at eight sites in Jeju Island. These sampling sites are located at four urban area of northern part(Site A, B, C and D), one forest area of center(Site E), one coastal area of western part(Site F), one urban area of southern part(Site G) and one rural area of eastern part(Site H) in Jeju Island.

Sea salts were collected by dry cloth method from August 2003 to August 2004 at Site C, E, F, G and H. Sea salt contained in PM10 were collected by size-segregated 8-stage non viable cascade impactor at Site C from August 2003 to August 2004 and at Site A, B and C in August 2005. Sea salts in TSP were collected by high volume air sampler at Site A, B, C and D from July 2005 to August 2005. Water-soluble ionic components(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) were analyzed by IC.

The range of sea salt concentration was $0.0006 \sim 0.1647 \text{mgNaCl/d/100cm}^3$ and seasonal concentration were winter > fall > summer > spring in the order of their magnitude. In coastal area, sea salt concentration was higher than that in inland area. Sea salt concentration were observed highly when wind strongly had been blown from sea during little rain.

The seasonal mass concentration of PM10 were 48.73, 21.69, 31.71 and 49.28 $\mu\text{g/m}^3$ in spring, summer, fall and winter, respectively. Atmospheric particulate matters exhibited a tri-modal distribution with peak value around 0.9, 4 and 9.5 μm . The seasonal sea salt mass concentration in PM10 were 2.74, 2.83, 4.83 and 4.79 $\mu\text{g/m}^3$ in spring, summer, fall and winter, respectively. Sea salt in PM10 exhibited a bi-modal distribution with peak value around 4 and 9.5 μm .

The majority of sea salt was found in coarse particle. The mass fraction of sea salt in PM10 was 6~18% and seasonal mass fractions of sea salt in PM10 were fall> summer> winter> spring in the order of their magnitude.

The range of TSP concentration was 38.17~134.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and the range of sea salt concentration in TSP was 3.53~16.99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. At coastal area, mass fraction of sea salt in atmospheric particulate matters was higher than that at inland area.

The mass fraction of sea salt in TSP was 5~32% and the mass fraction of sea salt ions in total ions was 12~82%. Mass fraction of sea salt ions in total ions was higher at coastal area than that at inland area.



I. 서론

대기오염물질은 보통 입자상물질과 가스상물질로 분류되는데 이들은 기상조건에 따라 화학반응, 물리적 반응 또는 상호작용으로 인하여 더욱 더 복잡한 대기오염문제를 유발시키기 때문에 이러한 현상을 정확히 규명하기란 매우 어려운 문제이다. 그 중 입자상물질은 물질의 파쇄·선별 등 기타 기계적 처리 또는 연소·합성·분해시에 발생하는 고체상 또는 액체상의 미세한 물질을 말한다.(Perkins, 1974; 대기환경보전법, 2005)

대기 중의 입자상물질을 일명 에어로졸(Aerosol)이라 하는데 그 입경이 0.001~500 μm 으로 대부분 0.1~10 μm 의 크기를 갖는다. 그리고 생성과정에 따라 발생원에서 직접 배출되는 1차 입자(primary particle)과 1차 입자가 화학반응에 의해 대기 중에서 생성되는 2차 입자(secondary particle)로 분류된다.(Perkins, 1974; Godish, 1985) 또한 입자상물질은 대기 중에 부유하는 모든 입경의 입자상 물질을 총칭하는 부유분진(Total suspended particulate)과 대기 중의 입자상물질 중 중력, 강우 등에 의해 강하된 먼지를 뜻하는 강하먼지(dustfall) 그리고 대기 중에 부유하는 입자상물질 중 입경 10 μm 이하의 먼지인 부유입자상물질(PM10)로 나눌 수 있다.(Stern, 1977; 강 등, 1994)

부유분진은 일반적으로 입경 2.1 μm 를 경계로 양측에 피크(peak)를 나타내는 이산형분포(bimodal distribution)를 가지는데 이때 입경이 2.1 μm 이상인 입자는 조대입자(coarse particle)로 입경이 2.1 μm 이하인 입자를 미세입자(fine particle)로 분류한다. 조대입자는 크기와 중량에 따라 자연적으로 침강하여 큰 문제가 되지 않으나 미세입자는 인체의 호흡기관에 흡입되어 세기관지나 폐포 등에 침착하여 장기간 축적되면 폐조직의 기능이 저하되어 호흡곤란을 유발할 수 있으므로 관심의 대상이 되고 있다.(Godish, 1985; 강 등, 1994)

그리고 부유분진은 태양에너지, 바람, 비 등의 자연에너지에 의해 수반되는 지각운동, 지형변화에 의한 토양입자, 해염입자, 화산재, 꽃가루 등의 자연발생원에 기인하는 것과 연소, 폐기물처리, 산업공정, 자동차 배출가스 및 건설·토목공사,

교통수단에 의한 타이어와 아스팔트 노면의 마찰 등의 인위적인 활동에 의해 발생하는 것으로 크게 분류할 수 있다. 지구 전체로 볼 때 자연발생원에 기인하는 것(69%)이 인위적인 발생원에 기인하는 것(31%)보다 상당히 많은 것으로 알려져 있다.(Perkins, 1974; Cristian, 1972)

자연발생원에서 기인하는 부유분진 중 가장 큰 비중을 차지하는 물질은 해염 입자로 해수면과 상층대기를 경계로 유출입하는 입자상 또는 가스상 오염물질의 양은 비록 예측하는 방법의 차이가 있어 추정치 범위가 넓게 나타나지만, 지구 전체적인 규모로 볼 때 대기로 유출되는 해염입자의 연간방출량은 약 $2,096 \times 10^9$ kg year⁻¹ 정도로 막대한 양에 달하는 것으로 추정되고 있다.(Butler, 1979; Blanchard, 1963; Erickson, 1959)

그리고 해염입자는 양적인 면에서 뿐만 아니라 수송과정에서 가스상 또는 입자상물질과의 물리적, 화학적 반응에 의해서 도시대기의 부유분진에 영향을 끼치고 있으므로 부유분진의 특성을 이해하기 위해서는 해염입자의 성분이 입자상물질의 조성에 어떻게, 어느 정도나 영향을 주는가를 파악하는 것은 무엇보다 중요할 것이다.(Green, 1972; 김, 2000) 그러므로 해염입자의 영향을 많이 받는 해안지역에서의 해염성분에 관한 많은 연구가 필요한 실정이다.

외국의 경우에는 특히 해안지역을 중심으로 해염입자의 생성과정과 수송, 제거과정에서 대기 중의 부유분진이 받는 영향에 관한 연구가 활발히 이루어져 왔다.(Christian, 1963)

국내에서도 도시대기 중의 해염입자의 부하에 관한 연구와(강, 1988) 해안에서의 입자상물질에 대한 해염입자의 기여율에 관한 연구가 이루어졌으며(문, 1992) 또한 도시대기 중 해염입자에 의한 Nitrate의 추정에 대한 연구가 이루어졌으며(이, 1994) 해안지역과 도시지역 강수의 화학적 성상에 관한 연구가 이루어졌으나(강 등, 1992) 아직도 내륙환경에 비해 해양환경을 중심으로 한 입자상물질과 해염입자에 대한 연구가 대단히 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 우리나라의 대표적인 청정지역으로서 자체 오염물질의 배출이 적을 뿐만 아니라 4면이 바다로 둘러싸여 있어 에어로졸이 일반적으로 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 알려져 있는(김 등, 2003) 제주도 지역을

대상으로 대기 중 해염입자의 농도 분포특성을 파악하고자 하였다.

주요 연구 내용은 건식거즈법을 이용하여 해염입자 침착농도의 시·공간적 분포 특성을 파악하였고, 또한 High Volume air sampler와 다단계 분진 포집기(8-stage non viable cascade impactor)를 이용하여 TSP와 PM10의 조성에 해염입자가 미치는 영향과 기상인자가 해염입자 농도에 미치는 영향을 파악하였다.



II. 이론적 배경

1. 해염입자의 생성 mechanism

해양의 표면적은 36,100만km²로서 지구 표면적의 약 70.8%를 차지하며 지구대기 부유분진의 주요 발생원 중 하나이다.

Table 1은 대기부유분진의 자연적인 배출원의 종류에 따른 발생량과 그 비율을 나타내었다. 자연배출원에서 발생하는 부유분진의 총량은 2,096×10⁹ kg year⁻¹이며 해양은 자연배출원에서 발생하는 부유분진의 44%를 차지하는 가장 커다란 배출원이다.(Christian, 1963)

Table 1. Summary of global particulate emission from natural sources.

Source	Production (kg×10 ⁹ year ⁻¹)	Mass fraction (%)
Sea salt spray	908	44
Nitrate from NO and NO ₂	390	18
Ammonium	245	11
Sulphate from H ₂ S	182	9
Terpene	182	9
Soil dust	182	9
Volcanoes	4	
Forest fires	3	
Total	2,096	100

이와 같이 많은 양의 부유분진을 배출하는 해양의 해수는 여러 가지 성분으로 이루어져 있는데, 자세한 성분구조는 Table 2에 나타내었다. 해수를 이루는 주요 구성성분은 Cl(18,980 mg/kg), Na(10,561 mg/kg), SO₄(2,650 mg/kg) Mg(1,272mg/kg)으로 나타났다.(Butler, 1979)

Table 2. Average composition of sea water for the main constituents.

Constituent	Concentration (mg /kg)	Constituent	Concentration (mg /kg)
Cl	18,980	K	380
Na	10,561	CO ₃	140
SO ₄	2,650	Br	65
Mg	1,272	C ^a	28
S	890	Sr	13
Ca	400	B	4

^a : Inorganic Carbon

해염입자는 해수 중에서 기포의 파열에 의해서 생성된 미세한 물방울이 대기 중에서 건조한 상태로 부유하고 있는 것을 말하며 해양에서 해염입자의 발생 mechanism은 Fig. 1처럼 거의 대부분이 바람에 의해서 발생된 수많은 작은 공기 거품이 깨지면서 발생한다.(Marianne and William, 2001)

해염입자를 발생시키는 기포의 성분은 해수에 존재하는 중금속이나 bacteria, virus, 유기성물질 등을 포함하고 있다.(Roman 등, 2001)

해염입자 중 해면의 기포파열에 의해 생성되는 jet입자는 직경이 1 μ m이상인 조대입자 형태로 생성되며 입자의 크기는 기포의 크기의 1/10 정도이며 생성되는 해염입자의 입경분포는 기포의 생성율과 기포의 크기에 의해 좌우된다. 그리고 기포 film의 파열에 의한 film입자는 직경이 1 μ m이하인 미세입자형태로 생성되며

그 크기는 해수로부터 분리되어 나오는 기포의 크기에 의하여 결정되며 1개의 기포는 파열되면서 100~200개의 해염입자가 생성된다. 이렇게 만들어진 해염입자의 총수는 입경이 1 μm 보다 큰 입자가 1개/ cm^3 이하이고 0.1 μm 보다 큰 입자는 1~10개/ cm^3 정도가 된다.(Erickson, 1960; 강, 1988; 이, 1994)

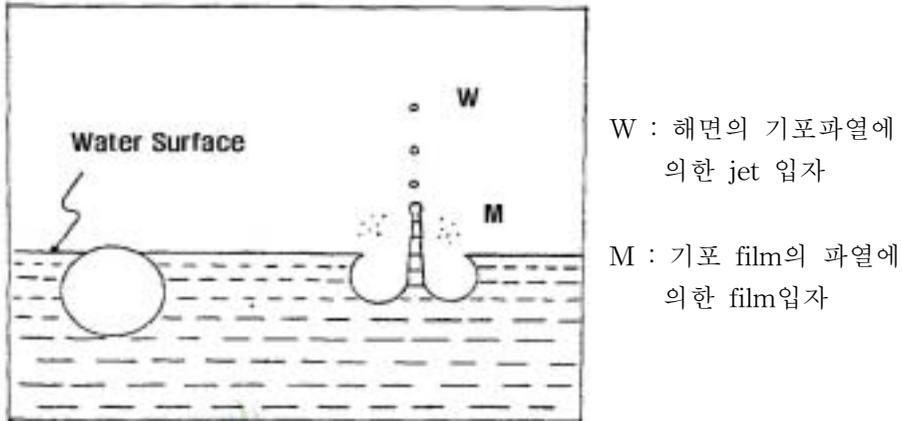


Fig. 1. The formation of sea salt particles from the bursting of bubbles.

이렇게 생성되어 대기 중에 존재하는 해염입자는 해수에 존재했던 Cl, Na, SO₄, Mg, Ca, K 등의 물질로 구성되어 있으며 이 중 대기 중에 존재하는 Na의 거의 대부분은 발생원이 해양기원으로 해염입자의 지표원소로 사용된다.(Willison 등, 1989)

해수 중에 Na는 전체 질량의 30.64%의 비율로 존재하므로 대기 중에 존재하는 해염입자 농도는 측정된 Na의 양을 기준으로 식(1)을 사용하여 계산한다.(천 등, 1994)

$$Sea\ salt\ aerosol\ (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{100}{Na_{sea\ water}\ (\%)} \times Na_{atm}\ (\mu\text{g}/\text{m}^3) \quad (1)$$

여기에서 $Na_{sea\ water}$: 해염입자 중 Na의 백분율, 30.64%

Na_{atm} : 대기 부유분진 중 Na 농도

그리고 해염입자 중에 존재하는 이온성분들의 Cl^-/Na^+ , $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 그리고 K^+/Na^+ 비율은 해수에 존재했던 각 물질의 양으로 비율을 계산하여 Table 3과 같이 나타낼 수 있다.(Mats and Gustafsson, 2000)

Table 3. Concentration ratio of Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} and K^+ to Na^+ in sea water.

	Cl^-/Na^+	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	K^+/Na^+
Sea water	1.80	0.25	0.12	0.039	0.036

해염입자들은 주로 풍속에 의존하여 생성되며 풍속이 증가하면 해면이 거칠어져서 그 생성량도 증가하는 것으로 알려져 있다.(Christian, 1963) 여러 실험에 의해 밝혀진 풍속과 해염입자 농도간의 관계를 식 (2)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln C = aU + b \quad (2)$$

식 (2)에서 C는 해염입자의 지표물질인 Na^+ 의 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)를 뜻하고 U는 풍속 (m/s)을 뜻하며 a, b는 상수를 말합니다. 상수 a는 풍속 외에 표면온도, 표면장력, 염도, 표면층의 대기의 특성 등의 여러 다른 현상에 의해 변하는 것으로 알려져 있습니다. 그리고 이전의 연구에서 구해진 상수 a, b의 값을 Table 4에 나타내었다.(Kulkarni 등, 1982)

해염입자는 일반적으로 질량농도 형식으로 풍속에 강하게 의존하며 풍속과 해염입자 농도의 관계에는 측정 장비와 기술의 차이, 측정된 입경의 범위, 측정된 위치(공중, 배위, 내륙과 연안)나 고도 등에 따라 많은 차이가 나며 가장 유력한 인자로 기상의 변화를 생각할 수 있다. 그리고 해수면과 상층대기의 온도차이와 풍속 등은 해염입자의 생성과정과 생성속도에 많은 영향을 주는 것으로 알려져 있다.(Exton 등, 1985; Peter 등, 2004)

Table 4. Values of a, b in Eq.(2) obtained form previous studies.

References	Location and height of monitoring station	a (s/m)	Exp(b) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Tsunogai et al. (1972)	Pacific Ocean, on ship (12-14m)	0.62	0.33
Lovett (1978)	Atlantic Ocean, on ship (5-15m)	0.16	4.26
Kulkarni et al. (1982)	1.8km inland of western Indian coast (1.2m)	0.27	5.35
Gras and Ayers (1983)	Cape Grim, Tasmania(94m)	0.12	2.52
Exton et al. (1986)	Beach facing Atlantic Ocean(15m)	0.16	13.3
Marks (1990)	North Sea, on platform(12m)	0.23	1.13

Woodcock 등에 의하면 풍속이 35m/s일 때 해상으로부터 약 600~800m의 고도에서 500~600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 해염입자가 생성되는 것으로 측정되었고 풍속이 5m/s이하에서는 그 생성양이 급격히 감소하며 1m/s이하에서는 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 정도라고 보고하고 있다.(이, 1994) 그리고 생성된 해염입자의 2/3가 2~7 μm 의 범위이며 Fig. 2는 풍속에 의한 해염입자의 생성량을 나타낸 그림이다.(Walter, 1977; Roman, 1967)

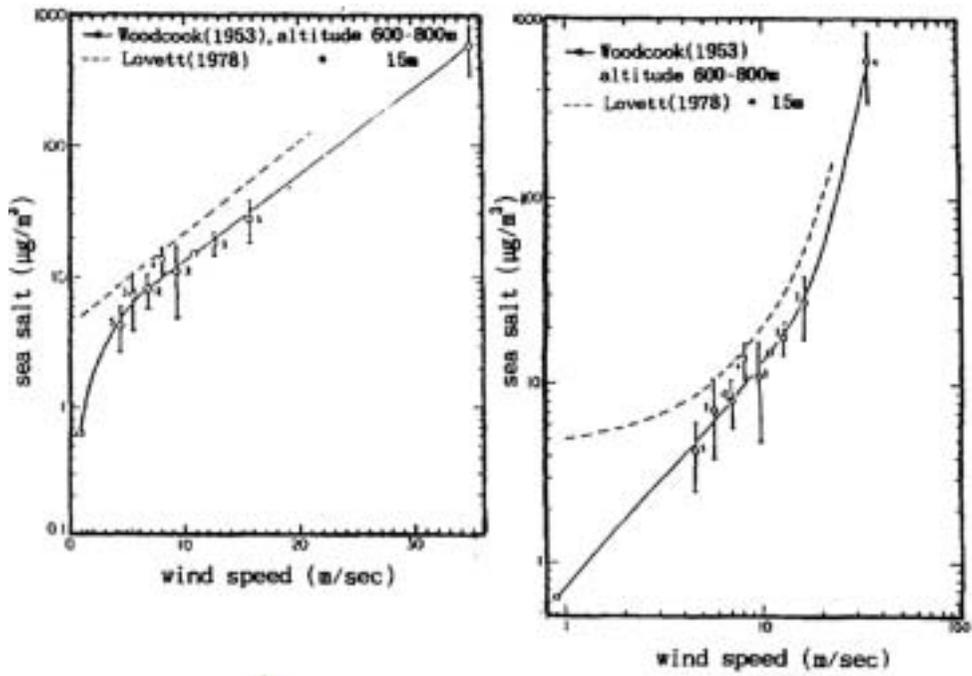


Fig. 2. Sea salt concentration at two altitudes as a function of wind speed near the surface of the sea. (○), (1994)

2. 해염입자의 제거 및 수송 mechanism

대기 중에 분포하는 부유분진은 발생원에 따라서 특정한 입경으로 분포하는데 해염입자는 주로 직경이 1~10 μm 사이의 범위에 존재하며 수명(life time)이 수시간에서 수일정도 대기에서 존재한다.(Christian, 1963)

해양에서 발생한 해염입자는 대기로 방출(Injection)되어 여러 가지 복잡한 과정에 의하여 지구 대기에서 순환을 하게 되는데 그 개괄적인 순환과정은 Fig. 3에 나타내었다.(강, 1988)

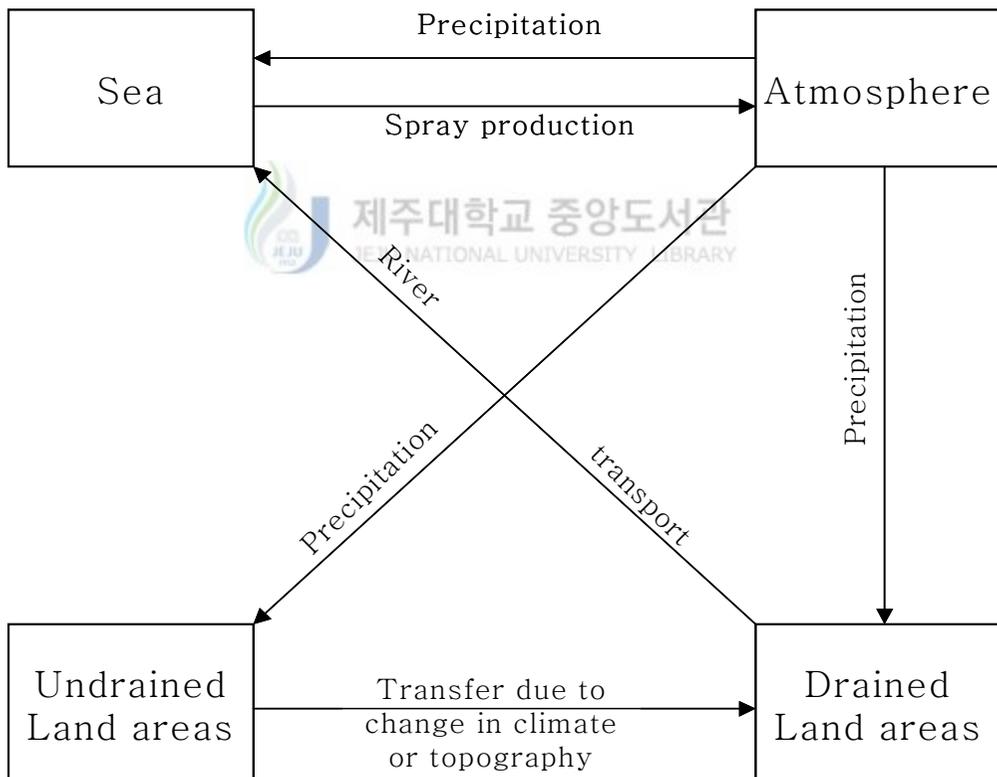


Fig. 3. Schematic representation of the circulation of sea salts in nature in a box model arrangement.

풍속에 증가할수록 농도가 증가하는 해염입자의 생산량은 침강과 세정에 의하여 균형을 이루고 있으며 대기에서 구름운적(cloud droplet)의 형성에는 중요한 인자는 아니지만 대기 응결핵으로서 구름에서의 큰 액적(droplet)의 형성과 비의 초기 과정에 중요한 역할을 한다.(강, 1988)

또한 해염입자는 대기 중에 존재하는 H₂SO₄, HNO₃ 과 식(3), (4)과 같이 반응하여 가스상 HCl을 방출하여 염화물의 손실이 일어나는데 염화물의 손실량은 식(5)를 사용하여 계산할 수 있다.



$$\begin{aligned} \text{Cl}_{\text{loss}} (\mu\text{g}/\text{m}^3) &= \text{Cl}_{\text{theor}} - \text{Cl}_{\text{obs}} \quad (5) \\ &= 1.8 \times \text{Na}_{\text{obs}} - \text{Cl}_{\text{obs}} \end{aligned}$$

여기에서 1.8 = 해수의 Cl⁻/Na⁺비

첨자 theor : 이론적인 농도 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

obs : 조대입자 영역에서 측정된 이온농도 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

해염입자는 주로 조대입자이므로 해염입자에 의해 생성되는 Na₂SO₄와 NaNO₃ 역시 조대입자 중에 존재하는 것으로 알려져 있다.(Satoshi, 1976; 이, 1994)

그리고 Christopher 등(1973)은 해양위에서 실시한 실험에서 미세입자 영역에서는 90%정도와 조대입자 영역에서는 10%정도의 염소손실(Chlorine loss)을 나타냈는데 이와 같은 조대입자와 미세입자간의 염소손실 차이는 조대입자와 미세입자 사이의 대기에서의 체류시간 차이에 의하여 나타난 결과가 아니라 해염입자의 제거에 관계되는 HNO₃(g), SO₂(g) 또는 H₂SO₄등의 입자가 해염입자의 조대입자에서보다 미세입자에서의 부착이 높은 비율로 일어나기 때문으로 나타났다.

또한 대기 중에 존재하는 해염입자는 바람에 의해 먼 거리까지 수송되며 해양에 존재했거나 해양의 대기에 존재했던 미량원소, 유기물 등이 함께 내륙으로 이

동되기도 한다.(Mats and Gustafsson, 2000)

Roy 와 Casimiro(1983)은 영국의 북서쪽 해안과 해안부근의 시외 지역에서 염소와 나트륨 농도를 비교하여 측정된 결과 오염되지 않은 해양의 대기 중에서 염소는 주로 입경이 2~50 μm 정도의 조대입자 영역에서 분포하였고 인위적인 오염이 있는 대기 중에서는 대부분의 염소가 입경이 2 μm 이하에서 발견되었다. 또한 인위적인 오염이 있는 대기와 해양의 대기가 혼합된 대기에서는 염소가 Bi-modal 분포를 나타내었다.

문(1992)는 해안지역인 강화와 도시지역인 서울에서의 강수를 성분 분석한 결과 해안지역에서의 강수가 내륙지역에서의 강수보다 Na^+ 와 Cl^- 의 농도가 높게 나타나 해염입자가 강수에도 영향을 주는 것으로 나타났다.

또 Keisuke(1987)는 Sapporo시에서 눈의 성분 분석을 실시하였고 눈 속의 Cl^-/Na^+ 비가 해수와 거의 같다는 것을 알 수 있었으며, 또한 Sapporo시에서 해안으로 갈수록 염소농도가 높게 나왔다.

Levaggi(1976)은 San francisco와 내륙지역 사이의 염소농도를 비교 측정된 결과 태평양으로부터 내륙으로 해안에서 멀어질수록 염소의 농도가 급격히 감소하고 있음을 관찰하였고, 또한 염소의 농도는 계절적으로 봄 때 해풍이 강해지는 5~8월 사이에 가장 높은 농도가 나타남을 관측하였다.

이러한 사실들은 해양에서 발생한 해염입자가 바람에 의하여 내륙으로 수송될 뿐만 아니라 대기 부유분진과 강우에도 영향을 주고 있음이 확인되었다.

Ⅲ. 실험 및 분석방법

1. 시료채취 지점

제주도는 한반도 남해 연안에서 약 100km정도 남쪽인 북위 33°10' ~ 33°34', 동경 126°10' ~ 127°범위에 위치하고 있다. 해발 1,950m의 한라산이 완만하게 해안까지 영향을 주며 동서로 73km로 매우 완만한 경사(3~5°)를 보이고 있으나 남북으로는 31km로 급격한 경사(5~10°)를 이루고 있는 타원형의 섬이다. 해발고도 200m이하의 해안지대가 섬 전체 면적의 55.3%를 차지하며 주거지를 비롯하여 농경지 및 과수원으로 이용되고 있으며 고도 200~500m의 중산간지대(27.9%)는 목야지나 유희지로 고도 500~1000m지대(12.3%)는 삼림이나 버섯재배로 이용하고 있으며, 고도 1000m이상의 고산지대(4.5%)는 한라산 국립공원으로 지정 보호되고 있다.

주위의 해륙분포를 보면 지구에서 가장 넓은 태평양의 가장자리인 북서태평양 속에 있으면서 아시아 대륙에서 멀리 떨어져 있어 다습한 해양성 기단의 영향을 받고 있어 제주도의 지리적 특성상 제주지역의 대기 부유분진은 해염입자의 영향을 많이 받게 된다.

Fig. 4는 본 연구의 시료채취 장소 8개의 지점을 나타내었다.

전 제주도지역에서의 해염입자 침착농도의 시·공간적 농도분포 특성을 알아보기 위하여 건식거즈법을 이용하여 제주 지역을 대표할 수 있고 기상관측의 각종 자료 획득이 용이한 동쪽(Site-H), 서쪽(Site-F), 남쪽(Site-G), 북쪽(Site-C)의 4개의 장소를 선정하였고 비교지점으로 제주도 중앙부 산림지역에 1개의 장소(Site-E)를 선정하였다.

그리고 해염입자의 입경별 농도에 대한 시간적 분포 특성을 알아보기 위하여 다단계 분진 포집기(8-stage non viable cascade impactor)를 이용하여 Site-C에서 PM10를 채취하였고 해염입자의 입경별 농도에 대한 공간적 분포 특성을 알

아보기 위하여 북쪽 해안선으로부터 최다풍향인 북풍의 풍하방향으로 2km정도의 지점인 Site-C와 함께 추가로 해안선에 위치한 Site-A, 그리고 해안으로부터의 거리가 0.4km정도인 Site-B를 선정하여 PM10를 채취하였다.

또한 TSP 중에 포함된 해염입자의 농도에 대한 공간적 농도 분포 특성을 알아보기 위하여 High Volume air sampler를 이용하여 앞에서 설명한 Site-A, B, C와 함께 추가로 북쪽 해안으로부터의 거리가 2.8km정도인 Site-D를 선정하여 TSP를 채취하였다.

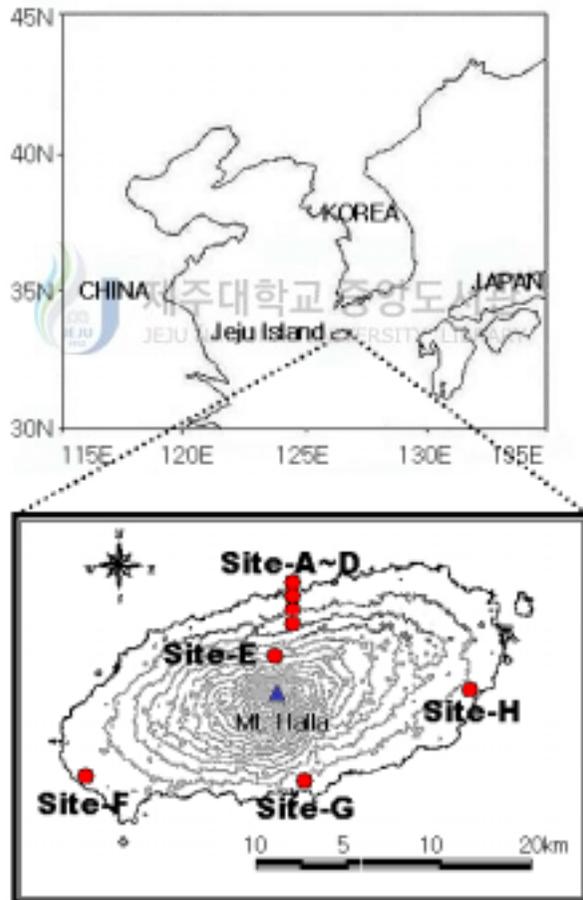


Fig. 4. The location of sampling site.

Site-A는 해안선을 의미하는 장소로 제주시 탐동광장 동쪽에 위치하며 Site-B는 해안으로부터의 거리가 약 0.4km인 제주지방기상청이며 Site-C는 해안으로부터의 거리가 약 2km인 제주시청 대기오염 측정망이고 Site-D는 해안으로부터의 거리가 약 2.8km인 도남동에 위치한다. Site-A, B, C, D의 4개의 장소 모두 주거·상업 혼재지역으로서 인구가 밀집되어 있으며 교통량이 많아 차량 정체현상이 두드러진 지역적 특성을 가지고 있으며 시료채취는 각 장소의 건물 옥상에서 실시하였다.

그리고 제주도 동, 서, 남, 북에 위치한 Site-C, F, G, H의 비교지역으로 선정한 Site-E는 북쪽 해안으로부터의 거리가 약 11km이며 제주도 중앙부 산림지역인 어승생 천아오름 대기오염 측정망이다. Site-F는 제주도 서쪽에 위치하는 해안지역인 고산기상대이며 Site-G는 제주도 남쪽에 위치하는 도시지역인 서귀포 기상대이고 Site-H는 제주도 동쪽에 위치하는 전원지역인 성산포 기상대이며 Site-E, F, G, H의 4개의 장소에서의 시료채취는 지표에서 실시하였다.

각 시료채취지점에서 해염입자의 농도 분포 특색에 영향을 주는 지리적 인자인 해안으로부터의 거리와 해발고도, 시료채취높이는 Table 5에 나타내었다.

Table 5. Description of sampling site.

Site	A	B	C	D	E	F	G	H
Distance ¹⁾ (km)	0	0.4	2	2.8	11	0.1	1	0.5
Altitude ²⁾ (m)	0	20	62	83	700	71	51	19
Height ³⁾ (m)	12	9	12	24	1.5	1.5	1.5	1.5

- 1) Distance from the sea.
- 2) Altitude above mean sea level.
- 3) Sampling height above ground level.

2. 시료채취 장치 및 방법

1) 해염입자의 침착 시료채취

제주지역에서 해염입자의 침착농도를 알아보기 위하여 건식거즈법(Dry cloth method)을 사용하여 2003년 8월부터 2004년 8월까지 제주도의 대표지점으로 선정된 동, 서, 남, 북과 비교지점인 Site-C, E, F, G, H의 5개의 장소에서 월별로 시료를 채취하였다.

각 시료채취 장소에서 강우량의 영향을 받지 않고 해염입자의 침착농도를 알아보기 위해 가로 70cm, 세로 50cm, 높이 120cm의 크기로 제작한 백엽상을 설치하고 그 백엽상 내에 가로 10cm, 세로 10cm의 건식거즈를 월별로 노출시켜 대기 중에 염화물을 포집하였다.

2) PM10 중 해염입자의 시료채취

PM10 중에 포함된 해염입자의 시간적 변화에 따른 입경별 농도 분포 특성을 알아보기 위해서 다단계 분진 포집기를 사용하여 2003년 8월부터 2004년 8월까지 Site-C에서 PM10 시료를 채취하였다.

그리고 추가로 PM10 중에 포함된 해염입자의 해안으로부터의 거리에 따른 입경별 농도 분포 특성을 알아보기 위해서 다단계 분진 포집기를 사용하여 2005년 8월에 Site-A, B, C에서 PM10 시료를 채취하였다.

다단계 분진 포집기의 흡입공기유량은 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.

다단계 분진 포집기는 관성충돌 원리를 이용하여 대기 중에 부유하는 분진의 공기역학적 직경에 따라 분리 포집하는 장치로 시료의 포집을 위하여 사용된 여지는 이온성분을 분석할 때 여지 자체의 blank 농도가 낮은 장점을 가지고 있는 membrane filter($\Phi=80\text{mm}$, pore size= $1.0\mu\text{m}$)를 각 단별로 사용하였다. 그리고 사용된 포집장치의 각 단별 분리입경 범위는 Table 6과 같다.

Table 6. Aerodynamic diameter for cascade impactor.

Stage	0	1	2	3	4	5	6	7
Size	9.0	5.8	4.7	3.3	2.1	1.1	0.7	0.4
Range	~	~	~	~	~	~	~	~
(μm)	10.0	9.0	5.8	4.7	3.3	2.1	1.1	0.7

3) TSP 중 해염입자의 시료채취

TSP 중에 포함된 해염입자의 농도를 해안으로부터의 거리에 따라 알아보기 위하여 2005년 7월부터 8월까지 Site-A, B, C, D의 4개의 장소에서 환경 대기 중의 총부유분진을 고용량 공기채취법에 이용되는 High Volume air sampler를 사용하여 TSP 시료를 채취하였다.

샘플기간은 기상인자와의 영향성을 알아보기 위하여 일별로 시료를 채취하였고 추가로 인위적인 오염과 해염입자의 생성과정과 수송, 제거과정에서 영향을 주는 인자를 알아보기 위해 4일의 샘플은 주·야간별로 구분하여 시료를 채취하였다.

High Volume air sampler는 먼지 채취면을 위로하여 수평으로 고정하며 비바람으로부터 채취여과지가 파손되지 않는 구조로서 내식성의 재질로 만들어졌으며 그 안에는 공기흡입부, 여과지홀더 유량측정부가 있다. 여과지홀더는 여과지가 파손되지 않고 공기누설이 없도록 장착하여 공기흡입부에 직결된 구조로 되어있으며 흡입공기유량은 약 $1\text{m}^3/\text{min}$ 으로 조절하였다.

시료의 포집을 위하여 사용된 여지는 입경이 $0.3\mu\text{m}$ 인 크기의 분진에 대하여 99% 이상의 채취율을 갖으며 압력손실이 낮고, 흡습성이 낮으며 시료 분석시에 방해성분을 함유하지 않는 Glass fiber filter(Graseby, TE-G653, 8"×10")를 사용하였다.

Table 7과 Table 8은 각 시료채취 방법에 따른 시료채취 위치와 샘플 번호와 시료채취기간과 주기를 나타내었다.

SD-1에서 SD-12까지의 시료에서는 Site-C, E, F, G, H에서 건식거즈법을 사용하여 해염입자의 침착농도를 알아보았다. 그리고 SC-1에서 SC-15까지의 시료

에서는 해염입자의 입경별 농도에 대한 시간적 분포를 알아보기 위해 Site-C에서 다단계 분진 포집기를 사용하였고 SC-16의 시료에서는 해염입자의 입경별 농도에 대한 공간적 분포를 알아보기 위해 Site-A, B, C에서 다단계 분진 포집기를 사용하였다. 그리고 SH-1에서 SH-28까지의 시료에서는 Site-A, B, C, D에서 High Volume air sampler를 사용하여 일별과 주·야간별로 구분하여 해염입자의 농도를 알아보았다.



Table 7. Sampling condition from 2003 to 2005.

Sampling Equipment	Sampling Site	Sample No.	Sampling Time (Year/Month/Day)	Sampling Period (Day)
Dry cloth method	C E F G H	SD-1	03/08/21 ~ 03/09/20	31
		SD-2	03/09/21 ~ 03/10/20	30
		SD-3	03/10/21 ~ 03/11/30	41
		SD-4	03/12/01 ~ 03/12/31	30
		SD-5	04/01/01 ~ 04/01/31	31
		SD-6	04/02/01 ~ 04/02/29	29
		SD-7	04/03/01 ~ 04/03/31	31
		SD-8	04/04/01 ~ 04/04/30	30
		SD-9	04/05/01 ~ 04/05/31	31
		SD-10	04/06/01 ~ 04/06/30	30
		SD-11	04/07/01 ~ 04/07/31	31
		SD-12	04/08/01 ~ 04/08/31	31
Cascade impactor	C	SC-1	03/08/20 ~ 03/09/01	12
		SC-2	03/09/06 ~ 03/09/22	16
		SC-3	03/09/22 ~ 03/10/07	15
		SC-4	03/10/16 ~ 03/10/30	14
		SC-5	03/10/30 ~ 03/11/13	14
		SC-6	03/11/18 ~ 03/12/01	13
		SC-7	03/12/22 ~ 04/01/17	26
		SC-8	04/02/06 ~ 04/02/17	11
		SC-9	04/02/17 ~ 04/03/01	13
		SC-10	04/03/15 ~ 04/04/01	17
		SC-11	04/04/14 ~ 04/04/29	15
		SC-12	04/04/29 ~ 04/05/14	15
		SC-13	04/05/18 ~ 04/06/12	25
		SC-14	04/06/12 ~ 04/07/01	19
		SC-15	04/07/12 ~ 04/08/02	21
	A, B, C	SC-16	05/08/22 ~ 05/08/29	7

Table 8. Sampling condition in 2005.

Sampling Equipment	Sampling Site	Sample No.	Sampling Time (Month/Day/Hour)	Sampling Period (Hour)
High Volume air sampler	 A B C D	SH-1	07/11/11 ~ 07/12/11	23.2
		SH-2	07/12/11 ~ 07/13/10	22.5
		SH-3	07/13/10 ~ 07/14/11	25.0
		SH-4	07/14/11 ~ 07/15/10	23.5
		SH-5	07/15/10 ~ 07/16/09	22.6
		SH-6	07/18/09 ~ 07/19/09	23.9
		SH-7	07/19/09 ~ 07/20/10	24.0
		SH-8	07/20/10 ~ 07/21/10	24.1
		SH-9	07/21/10 ~ 07/22/10	24.1
		SH-10	07/22/10 ~ 07/23/10	22.2
		SH-11	07/25/11 ~ 07/26/10	23.2
		SH-12	07/26/10 ~ 07/27/10	23.8
		SH-13	07/27/10 ~ 07/28/10	23.6
		SH-14	07/28/10 ~ 07/29/10	24.3
		SH-15	07/29/10 ~ 07/30/10	22.9
		SH-16	08/01/10 ~ 08/02/10	24.0
		SH-17	08/02/10 ~ 08/03/10	23.5
		SH-18	08/03/10 ~ 08/04/10	23.7
		SH-19	08/04/10 ~ 08/05/10	21.7
		SH-20	08/05/10 ~ 08/06/10	23.8
		SH-21	08/08/10 ~ 08/08/18	7.1
		SH-22	08/08/18 ~ 08/09/10	16.2
		SH-23	08/09/10 ~ 08/09/17	7.1
		SH-24	08/09/17 ~ 08/10/10	16.8
		SH-25	08/17/10 ~ 08/17/18	8.0
		SH-26	08/17/18 ~ 08/18/10	16.0
		SH-27	08/18/10 ~ 08/18/18	8.7
		SH-28	08/18/18 ~ 08/19/10	15.8

3. 시료의 전처리 및 분석방법

1) 해염입자 침착농도의 분석방법

해염입자 침착농도의 시료채취 방법으로 사용한 건식거즈법은 채취한 시료에 티오시안산제이수은과 황산제이철암모늄을 가하여 염화물 이온에 따라서 치환된 티오시안산이온과 철과의 반응으로 생기는 붉은 주황색의 흡광도를 측정하여 염화물을 정량하는 방법인 티오시안산제이수은 비색법을 이용하여 분석하였다.

해염입자의 침착농도를 분석하기 위하여 시료를 채취한 거즈를 적당한 크기로 잘게 절단하여 cap test tube에 넣고 초순수 50mL를 가한 다음 Vortex Mixer를 이용하여 교반시킨 후 초음파추출기에 넣어 30분간 추출하고 다시 한번 Vortex Mixer를 이용하여 교반시킨다. 그 후 시료를 5종C의 거름종이를 사용하여 여과한 후 초순수를 가해 50mL로 만들어 그 중 10mL를 분석용 시료로 하였다.

분석용 시료에 황산제이철암모늄용액 2mL와 티오시안산제이수은용액 1mL를 가해 마개를 막고 잘 혼합하여 시료를 10분간 방치 후 460nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. 염소이온 농도로 측정된 흡광도를 흡광광도법에 따라 식 (6)에 의해 계산하여 대기 중의 해염입자의 농도를 산출하였다.

$$C(\text{mgNaCl}/\text{d}/100\text{cm}^2) = 41.2(C_1 - C_2) \times \frac{1}{N} \quad (6)$$

여기서 41.2: (NaCl의 분자량/Cl의 원자량) × 50ml × 100cm²/200cm²

C₁: 시료용액의 염소이온 농도(mg/ml)

C₂: 바탕시험용액의 염소이온 농도(mg/ml)

N: 포집재의 폭로일수(day)

2) 부유분진 중 해염입자의 분석방법

부유분진 중 해염입자의 시료 채취를 위해서 사용된 다단계 분진 포집기와 High Volume air sampler에 사용한 여지는 시료포집 전·후로 24시간 이상 테시케이터에 보관하여 항량시킨 후 0.01mg의 감도를 갖는 전자저울로 무게를 측정

하였다. 이 시료포집 전과 후의 무게차이로 부유분진의 양을 산출하였고 시료가 포집된 여지 중의 이온성분 분석을 위하여 전처리하기 전까지 밀봉한 후 4℃로 냉장보관 하였다.

대기부유분진 중 수용성 이온성분의 분석을 위해서 사용된 여지는 High Volume air sampler로 시료를 채취한 Glass fiber filter는 여지의 1/18를 사용하였고 다단계 분진 포집기로 시료를 채취한 membrane filter는 전부를 사용하였다.

Fig. 5는 여지에 포집된 수용성 이온성분을 추출하기 위한 사용한 전처리 방법을 나타낸 그림이다. 시료가 포집된 여지를 적당한 크기로 잘게 절단하여 cap test tube에 넣은 후 초순수 30mL를 가한 다음 Vortex Mixer를 이용하여 교반시킨 후 초음파추출기에 넣어 30분간 추출하고 다시 한번 Vortex Mixer를 이용하여 교반시킨다. 시료를 직경 25mm, pore size 0.45 μ m인 cellulose syringe filter를 사용하여 여과한 후 여액을 분석용 시료로 하였고 분석용 시료는 측정하기 전까지 4℃이하로 냉장보관 하였다.

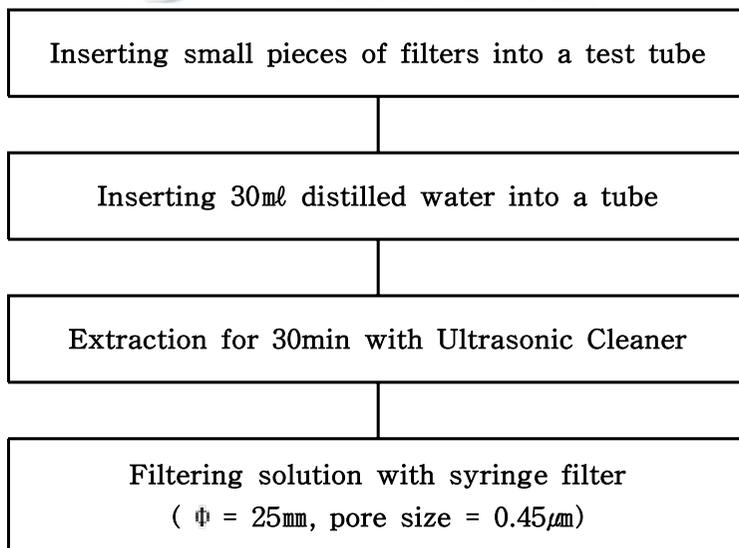


Fig. 5. Preparation procedure for ionic elements analysis.

전처리한 시료용액 중에 포함된 Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 의 항목인 수용성 이온성분에 대하여 Ion Chromatography법으로 분석하였다. 본 연구에 사용된 IC(Metrohm, model Modula IC)는 2대의 Metrohm Modula IC와 Autosampler를 동시에 연결시킨 시스템으로 시료를 1회 주입하여 양이온과 음이온을 동시에 분석할 수 있도록 구성되었으며 분석조건은 Table 9에 나타내었다.

Table 9. IC analysis condition.

	Cation	Anion
Column	Metrohm Metrosep C 2 150	Metrohm Metrosep A SUPP 4
Eluent	4mM HNO_3	1.8mM Na_2CO_3 /1.7mM NaHCO_3
Injection Volume	100 μL	20 μL
Suppressor	-	753 Suppressor Module (suppressor solution =0.1% H_2SO_4)
Pump	709 IC Pump	
Detector	732 IC Detector	
Flow Rate	1.0mL/min	

4. 기상자료 및 해양자료

제주도 북쪽에 위치하는 Site-A, B, C, D에서의 기상자료는 제주시의 기상을 대표할 수 있는 제주지방기상청의 자료를 사용하였고 제주도 서쪽에 위치하는 Site-F에서의 기상자료는 고산기상대의 자료를 사용하였다. 제주도 남쪽에 위치하는 Site-G에서의 기상자료는 서귀포기상대의 자료를 사용하였고 제주도 동쪽에 위치하는 Site-H에서의 기상자료는 성산포기상대의 자료를 사용하였다.

그리고 해양자료는 국립수산과학원 한국해양자료센터에서 제공하는 연안정지 관측자료를 사용하였고 연안정지 관측자료 중 수온은 매일 10시경에 해변에서 30~40cm 표층의 바닷물을 채수하여 관측한다. Site-C에서의 수온은 제주지점의 연안정지 관측자료를 사용하였고 Site-F에서의 수온은 마라도지점의 연안정지 관측자료를 사용하였고 Site-H에서의 수온은 우도지점의 연안정지 관측자료를 사용하였다.

해염입자의 침착농도를 채취한 SD-1에서 SD-12까지의 시료는 월별로 시료를 채취하였으므로 일별 기온, 강수량, 풍속과 풍향의 데이터를 이용하여 시료채취 기간의 월 평균기온, 월 총강수량, 월 평균풍속을 계산하였고 월 최대풍향을 선정하였다.

그리고 TSP 중 해염입자의 농도를 채취한 SH-1에서 SH-28까지의 시료는 일별, 주야간별로 시료를 채취하였으므로 시간별 기온, 강수량, 풍속과 풍향의 데이터를 이용하여 시료채취기간의 평균기온, 강수량, 평균풍속을 계산하였고 최대풍향을 선정하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 제주지역 해염입자의 침착농도 특성

1) 해염입자 침착농도의 공간적 분포특성

4면이 바다로 둘러싸인 제주도의 해염입자 침착농도의 공간적 분포 특성을 알아보기 위해 Site-C, E, F, G, H에서 2003년 8월부터 2004년 8월까지 1년 동안 측정된 SD-1에서 SD-12까지의 분석결과를 Table 10에 나타내었다.

측정결과를 보면 Site-C에서는 해염입자의 침착농도가 0.0133(0.0264~0.0019) mgNaCl/d/100cm²로 나타났으며 비교지점으로 선택한 Site-E에서는 0.0037(0.0081~0.0006)mgNaCl/d/100cm²로 나타나 다른 Site에 비해 가장 낮은 침착농도를 보였다. Site-F에서는 해염입자의 침착농도가 0.1239(0.0699~0.1647)mgNaCl/d/100cm²로 다른 Site에 비해 가장 높은 침착농도를 보였고 Site-G에서는 0.0154(0.0260~0.0030)mgNaCl/d/100cm²로 Site-H에서는 0.0398(0.1177~0.0120)mgNaCl/d/100cm²로 나타났다.

Table 10. Concentration of sea salt collected in Jeju Island.

(unit: mgNaCl/d/100cm²)

	Site-C	Site-E	Site-F	Site-G	Site-H
Mean	0.0133	0.0037	0.1239	0.0154	0.0398
Maximum	0.0264	0.0081	0.1647	0.0260	0.1177
Minimum	0.0019	0.0006	0.0699	0.0030	0.0120
Standard Deviation	0.0084	0.0026	0.0321	0.0068	0.0277

Fig. 6은 Site-C, E, F, G, H에서 측정된 SD-1에서 SD-12까지의 해염입자의 침착농도를 지도에 나타낸 것이다. Fig. 6을 살펴보면 제주도의 동쪽과 서쪽에 위치한 Site-H와 Site-F에서는 해염입자 침착농도의 변동폭이 크게 나타났으며 제주도의 북쪽과 남쪽에 위치한 Site-C와 Site-G에서는 해염입자의 침착농도의 변동폭이 좁게 나타났는데 이는 제주도의 타원형 지형의 영향을 받는 것으로 사료된다. 타원형 지형인 제주도의 동쪽과 서쪽에서는 해염입자의 발생원인 바다와 접하는 영역이 많아서 높은 농도를 나타낼 수 있으므로 변동폭이 크게 나타났으며 제주도의 북쪽과 남쪽에서는 바다와 접하는 영역이 적으므로 동쪽과 서쪽에 비해서 변동폭이 낮게 나타나는 것으로 사료된다.

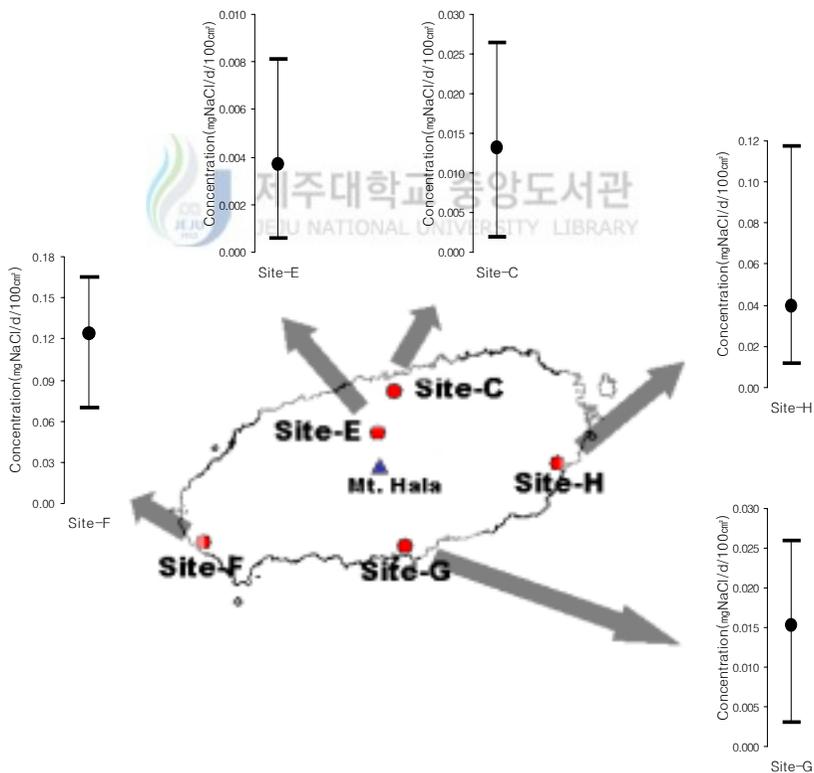


Fig. 6. Concentration of Sea salt in Jeju Island.

Fig. 7은 Site-C, E, F, G, H에서 측정된 SD-1에서 SD-12까지의 해염입자의 침착농도를 거리에 따라 나타내었다. 해안지역에서의 해염입자 침착농도가 내륙지역에서의 해염입자 침착농도보다 높게 나타났으며 해안으로부터의 거리가 증가함에 따라 해염입자의 침착농도가 감소하였다. 이는 제주도가 4면이 바다로 둘러싸여 있어서 동, 서, 남, 북의 방향에 상관없이 바다에서 생성된 해염입자가 육상으로 수송되는 과정에서 제거됨으로 인해 나타나는 현상일 것이다.

그리고 해안으로부터의 거리가 1km이내에서는 해염입자의 침착농도가 급격한 감소를 보였고 해안으로부터의 거리가 1km이상에서는 거리에 따른 해염입자 침착농도의 감소가 완만하게 나타났다. 그리고 해안지역에서의 해염입자 침착농도는 변동폭이 크게 나타났으며 내륙지역에서의 해염입자 침착농도는 변동폭이 작게 나타났다. 이는 바다에서 생성되는 해염입자는 조대입자 영역에 많이 존재하기 때문에 해안으로부터의 거리가 가까운 범위에서 해염입자가 제거되면서 나타나는 현상으로 사료된다.

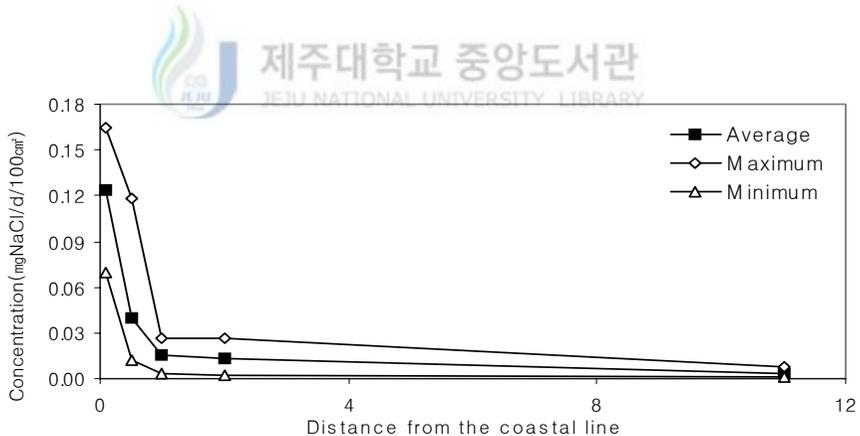


Fig. 7. Relationship between sea salt concentration and distance from the sea in Jeju Island.

2) 해염입자 침착농도의 시간적 변동특성

Fig. 8은 Site-C, E, F, G, H에서 측정된 SD-1에서 SD-12까지의 해염입자의 침착농도를 계절별로 나타내었다. 해염입자의 침착농도 분포특성을 보면 농도의

변동폭이 크게 나타났던 Site-F에서는 겨울>봄>가을>여름 순으로 나타났으며, Site-H에서는 여름>겨울>가을>봄 순으로 나타나 해안으로부터의 거리가 1km이 내의 지점에서는 뚜렷한 계절별 농도변화를 나타내었다. 이는 각 Site에서의 대기와 해수의 온도차, 월평균풍속 그리고 해염입자의 제거에 영향을 주는 월 강수량 등의 기상 현상이 다르게 변화하는 것에 따라 나타나는 현상으로 추정된다.

그리고 Site-C, G에서는 가을>여름>겨울>봄 순으로, Site-E에서는 겨울>가을>봄>여름 순으로 나타났지만 큰 차이를 보이지는 않았다. 이는 Site-C, E, G 지점이 해안으로부터의 거리가 상대적으로 멀어서 바다로부터 생성된 해염입자가 해안에서 각 지점으로 이동하는 동안 해염입자의 염소이온 성분이 휘발하는 'chloride loss' 또는 'chloride deficiency'가 일어나기 때문으로 사료된다.(Keene 등, 1990)

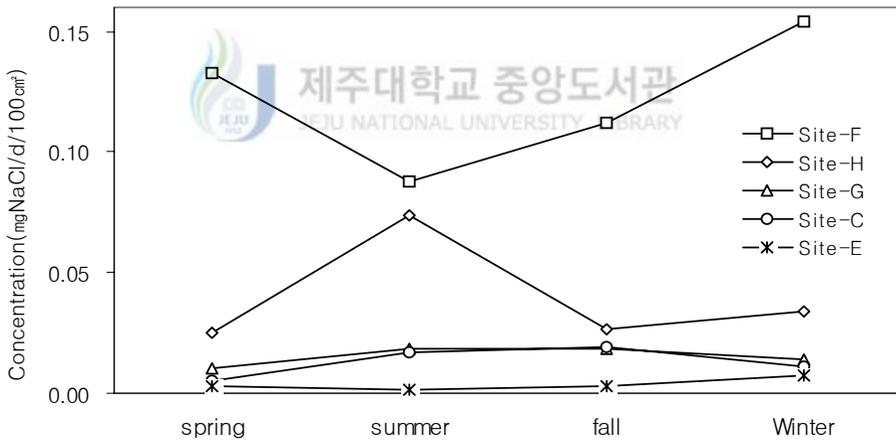


Fig. 8. Seasonal variations of sea salt concentration in Jeju Island.

Fig. 9는 Site-C, E, F, G, H에서 측정된 SD-1에서 SD-12까지의 해염입자의 침착 농도를 월별로 나타내었고 Table 11은 Site-C, E, F, G, H에서 SD-1에서 SD-12까지의 시료채취 기간 동안의 월 총강수량과 월 평균풍속, 월 최대풍향을 나타내었다.

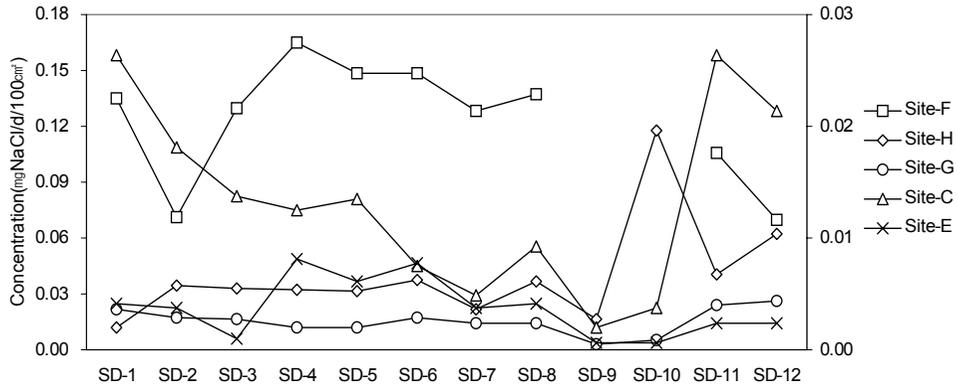


Fig. 9. Monthly variations of sea salt concentration in Jeju Island.

Table 11. Weather conditions during the Sampling period in Jeju Island.

Sample No.	Rainfall (mm)				Wind speed (m/s)				Wind direction			
	S-F	S-H	S-G	S-C	S-F	S-H	S-G	S-C	S-F	S-H	S-G	S-C
SD-1	152	445	286	358	5.1	2.5	3.2	2.7	N	NW	NNW	NW
SD-2	23	41	25	31	7.1	2.4	3.2	2.9	NNW	NNW	SW	W
SD-3	90	259	121	121	7.9	2.1	3.2	2.9	NNW	NNW	W	NNW
SD-4	12	34	12	20	10.3	1.6	3.1	4.0	N	NNW	W	NNW
SD-5	16	69	16	41	7.5	2.9	2.9	3.5	N	N	W	NNW
SD-6	70	45	97	48	10.1	3.4	3.2	3.7	WNW	NNE	WSW	NNW
SD-7	73	108	87	58	8.3	3.6	3.2	2.9	WNW	WNW	WSW	SW
SD-8	118	143	258	56	7.9	3.2	2.8	2.5	NNW	NNE	W	NNW
SD-9	169	291	421	125	6.6	2.8	2.6	2.3	NNW	S	S	SE
SD-10	85	114	180	66	4.7	2.4	2.6	2.0	W	SSW	NE	ESE
SD-11	48	61	53	56	6.3	3.2	3.0	2.8	W	S	SSE	SW
SD-12	364	553	421	405	4.9	2.9	3.3	2.4	NNW	SSW	SSE	NNE

제주도의 서쪽에 위치하는 Site-F에서의 해염입자의 침착농도는 월별 농도가 큰 차이를 보였으나 월 최다풍향이 1년 동안 북풍과 서풍 계열로 유지되어 바람이 항상 바다로부터 불어 들어오므로 풍향이 해염입자의 침착농도 특성에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 그리고 월 평균풍속이 10.3m/s로 가장 강하게 바람이 불었던 시기의 SD-4에서는 해염입자의 침착농도가 최대값을 보였다.

제주도의 동쪽에 위치하는 Site-H에서는 월 최다풍향이 북풍 계열이 유지되다가 SD-9에서부터 남풍계열이 불어 해염입자의 농도가 높게 나타나야 하나 SD-9에서는 월강수량이 많아 해염입자가 제거되어 낮은 농도를 보였고 SD-10~SD-12에서는 SD-9이전보다 높은 농도를 나타내었다. SD-10에서는 최대값을 보였고 SD-1에서는 최소값을 나타냈다.

제주도의 남쪽에 위치하는 Site-G에서는 월 강수량도 많고 월 평균풍속이 가장 적은 SD-9, SD-10에서 아주 낮은 농도를 보였고 월 평균풍속이 3.3m/s로 가장 높게 나타난 SD-12에서 가장 높은 농도를 보였다. Site-G에서는 월 최다풍향의 변화에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

그리고 제주도의 북쪽에 위치하는 Site-C에서는 월 최다풍향이 주로 북풍계열로 유지되었으나 SD-7, SD-9~SD-11에서는 남풍계열의 바람이 불었고 그때 월 평균풍속도 낮은 SD-9, SD-10에서 낮은 농도를 보였다. Site-C에서는 해안으로부터의 거리가 2km이어서 월 강수량의 변화에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

각 Site의 해염입자 월별 침착농도를 전체적으로 볼 때 바람이 바다로부터 불어오며 월 평균풍속이 강하고 월 강수량이 적을수록 해염입자의 침착농도가 높게 나타났다. 그리고 해안과의 거리가 가까운 지점에서의 해염입자의 월별 농도는 월 강수량과 월 최다풍향, 월 평균풍속의 기상인자에 예민하게 반응하여 큰 변동을 보였으나 해안과의 거리가 1km이상인 경우에는 수송과정 동안 물리·화학적 과정으로 대기 중에서 제거되어 기상인자에 의한 해염입자 침착농도의 변동 폭이 크지 않았다.

3) 기상인자가 해염입자 농도에 미치는 영향

Fig. 10은 Site-C, F, G, H의 4개의 장소에서 측정된 SD-1에서 SD-12까지의 해염입자의 침착농도와 월 평균풍속간의 상관성을 나타내었다.

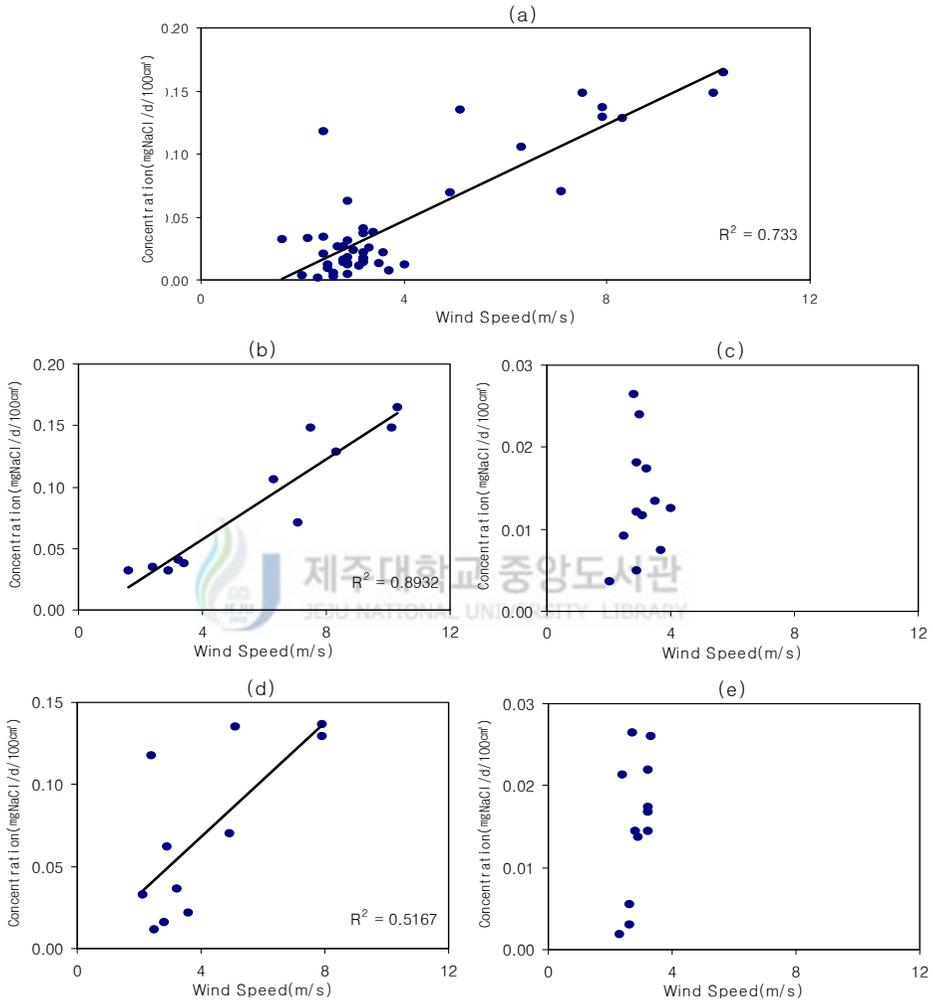


Fig. 10. Correlation between sea salt concentration and wind speed.

- (a) The case of all
- (b) The case of rainfall ≤ 85 mm and distance from coast < 1 km
- (c) The case of rainfall ≤ 85 mm and distance from coast ≥ 1 km
- (d) The case of rainfall > 85 mm and distance from coast < 1 km
- (e) The case of rainfall > 85 mm and distance from coast ≥ 1 km

Site-C, F, G, H에서의 1년 동안의 전체 데이터로 해염입자의 침착농도와 월 평균풍속간의 상관성을 나타낸 결과 상관성($r^2=0.733$, Fig. 10 (a))이 매우 낮게 나타났다. 이는 해안으로부터의 수송에 따른 제거과정이나 강우에 의한 해염입자의 세정효과를 고려하지 않았기 때문으로 판단된다. 그래서 Site-C, F, G, H에서 1년 동안의 월 강수량에 대한 중간값인 85mm와 해안으로부터의 거리에 따라 분류하여 해염입자의 침착농도와 월 평균풍속의 상관성을 나타내었다.

월 강수량이 85mm이하이면서 해안으로부터의 거리가 1km이내인 경우에는 해염입자의 침착농도와 월 평균풍속간의 상관성($r^2=0.8932$, Fig. 10 (b))이 아주 높게 나타났다. 그러나 월강수량이 85mm이하하면서 해안으로부터의 거리가 1km이상인 경우에는 상관계수가 $r^2=0.017$ 로 아주 낮은 상관성을 보였다(Fig. 10 (c)).

그리고 월 강수량이 85mm초과하면서 해안으로부터의 거리가 1km이내인 경우와 해안으로부터의 거리가 1km이상인 경우에는 상관계수가 $r^2=0.5167$, $r^2=0.269$ 로 나타나 낮은 상관성을 보였다(Fig. 10 (d, e)).

일반적으로 해염입자는 생성과정과 수송과정에서 풍속에 영향을 받는 것으로 알려져 있으나 해안으로부터의 거리가 가깝고 강수량이 적을수록 풍속이 해염입자의 농도에 더욱 많은 영향을 주는 것으로 나타났다.(Peter 등, 2004)

Fig. 11에서는 Site-C, F, G, H에서 측정된 SD-1에서 SD-12까지의 해염입자의 침착농도를 월 평균풍속과의 상관성을 계절별로 나타내었다.

Fig. 11을 살펴본 결과 봄과 겨울에는 상관계수가 각각 $r^2=0.9727$, $r^2=0.8687$ 로 나타나 높은 상관성을 보였는데 이는 봄에는 바람이 해염입자의 발생원인 바다로부터 불어오고 겨울에는 강수량이 적고 풍속이 강하여 나타나는 현상으로 사료된다. 가을과 여름에는 상관계수가 각각 $r^2=0.6539$, $r^2=0.3067$ 로 나타나 낮은 상관성을 보였다.

Site-C, F, G, H에서의 1년간 채취한 해염입자의 침착농도와 월 평균풍속과의 상관성을 살펴본 결과 전체 데이터에서는 낮은 상관성을 보였으나 바람이 바다로부터 불어오며 해안으로부터의 거리가 가까울수록 월 강수량이 적을수록 월 평균풍속이 강할수록 높은 상관성을 보였다.

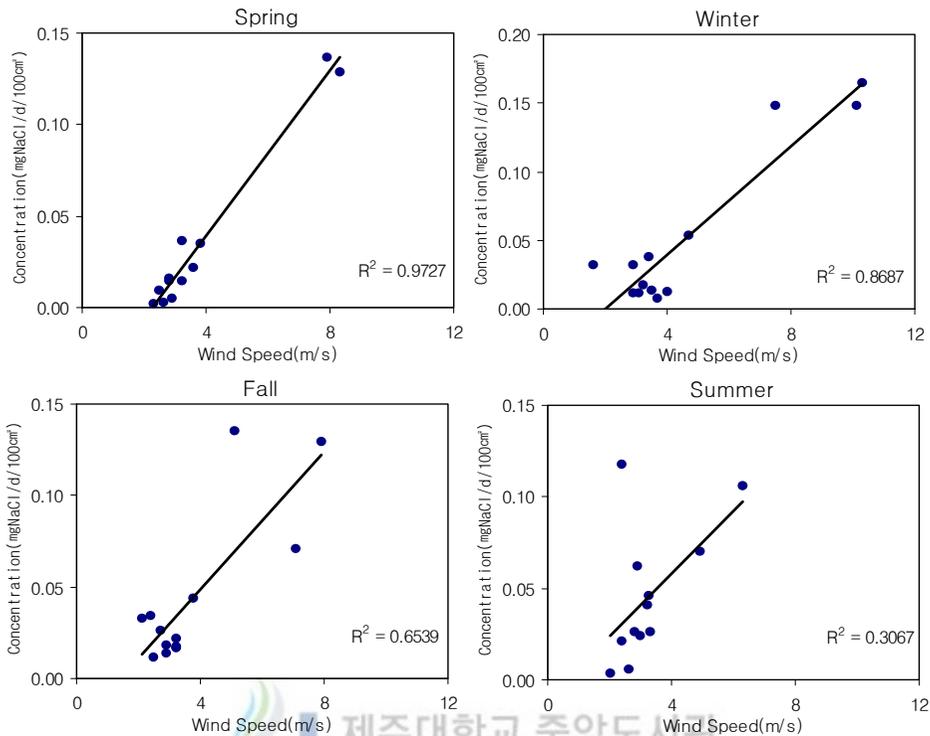


Fig. 11. Seasonal correlation between sea salt concentration and wind speed.

Fig. 12는 Site-C, F, H에서 측정한 SD-1에서 SD-12까지의 해염입자 침착농도와 해수와 대기의 온도 차이를 비교하여 나타내었다.

해수의 온도와 대기의 온도 차이는 Site-F에서는 SD-9에서 SD-11에서 Site-H와 Site-C에서는 SD-1과 SD-9에서 SD-12에서 음수로 낮은 값을 보였다. Site-F, H, C에서 해염입자의 침착농도에 관한 최소값은 해수와 대기의 온도 차이가 음수인 범위에서 나타나 해수와 대기의 온도 차이가 해염입자의 낮은 농도에 영향을 주는 것으로 사료된다.(Tsunogai 등, 1972)

그리고 Site-F에서는 해염입자의 침착농도와 해수와 대기의 온도 차이가 비슷한 패턴으로 변하여 해안으로부터의 거리가 가까운 곳에서의 영향이 큰 것으로 사료되며 Site-H와 Site-C에서는 해수의 온도와 대기의 온도의 측정 위치의 거리가 멀어 해염입자의 농도에 적은 영향을 주는 것으로 사료된다.

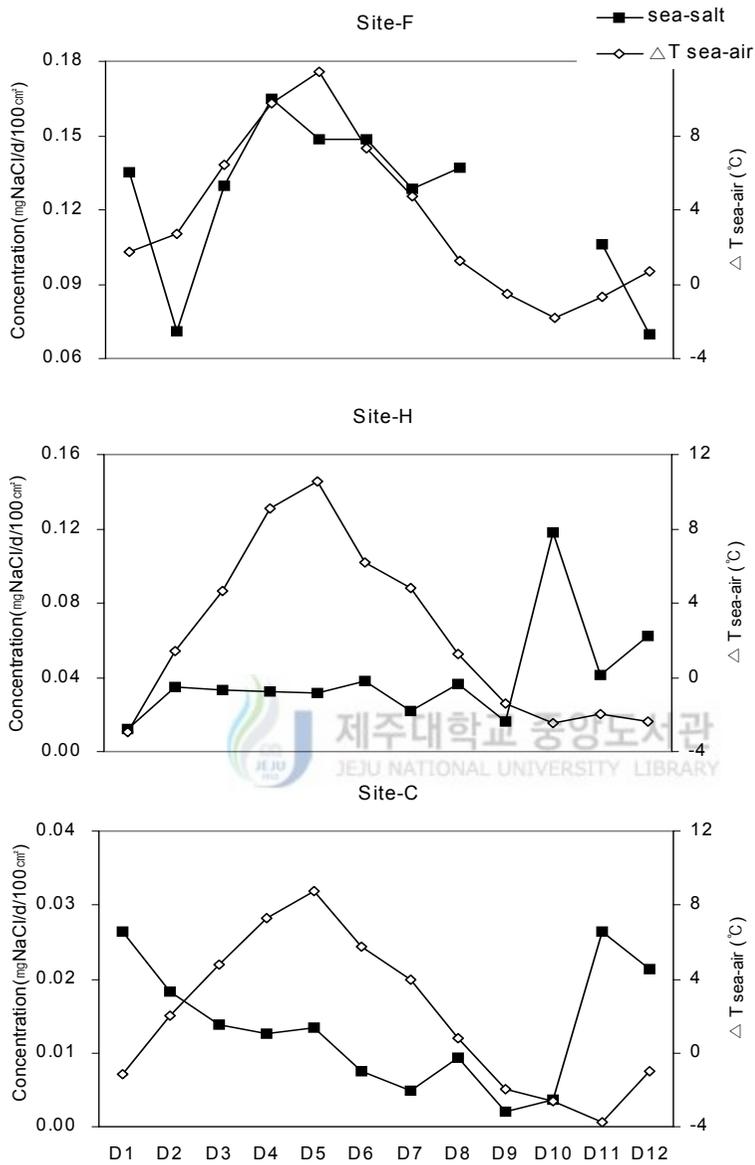


Fig. 12. Comparison of sea salt concentration with the temperature difference between sea surface and air ($\Delta T_{\text{sea-air}}$).

2. PM10의 조성에 미치는 해염입자의 영향

1) 해염입자의 입경별 질량농도 분포특성

Fig. 13은 해염입자의 시간적 입경별 농도분포의 특성을 알아보기 위해 Site-C에서 2003년 8월부터 2004년 8월까지 측정된 SC-1에서 SC-15까지의 PM10을 계절별로 나타내었다.

PM10의 평균농도는 국내 PM10 연간 환경기준치인 $70\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 아주 낮게 나타났으며 겨울($49.28\mu\text{g}/\text{m}^3$), 봄($48.73\mu\text{g}/\text{m}^3$), 가을($31.71\mu\text{g}/\text{m}^3$), 여름($21.69\mu\text{g}/\text{m}^3$)순으로 나타났으며 겨울과 봄의 평균농도는 여름 평균농도의 2배 정도로 나타났다. 이는 여름철에는 화석연료의 사용량이 다른 계절에 비해 상대적으로 감소함에 따라 대기부유분진의 발생량이 적을 뿐만 아니라 강수량이 다른 계절에 비하여 많기 때문에 강수에 의한 제거효과와 지표면이 습한 상태로 유지되어 비산 토양 입자가 적어지는 등의 영향을 받아 낮은 농도를 나타낸 것으로 판단된다. 봄에는 중국에서 우리나라로 편서풍을 타고 장거리 이동한 황사의 영향, 꽃가루의 영향으로 사료되며 가을과 겨울에는 대기가 건조하며 난방을 위한 연료의 소비증가로 인한 부유분진의 발생량이 많아지기 때문에 여름철에 비하여 부유분진의 농도가 높게 나타나는 것으로 판단된다(송, 2005).

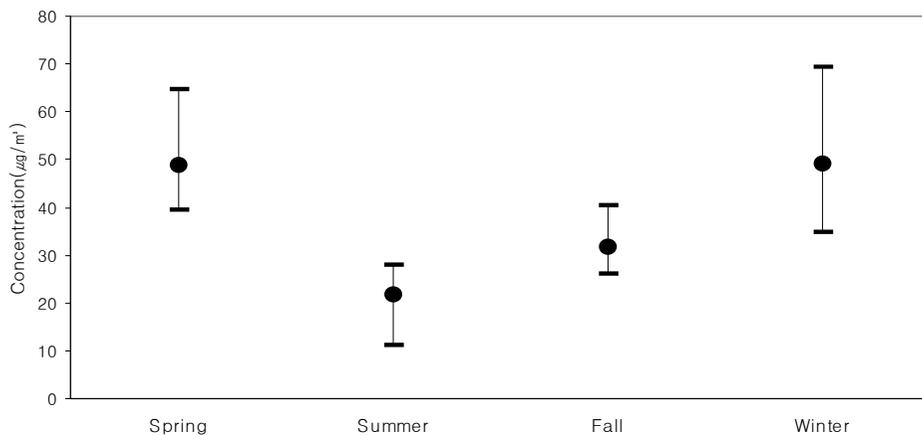


Fig. 13. Seasonal variations of PM10 at Site-C.

그리고 계절별 PM10의 농도가 겨울과 봄에는 변동폭이 크게 나타났고 가을과 여름에는 변동폭이 작게 나타났다.

Fig. 14는 Site-C에서 측정된 SC-1에서 SC-15까지의 PM10을 입경별로 나타내었다.

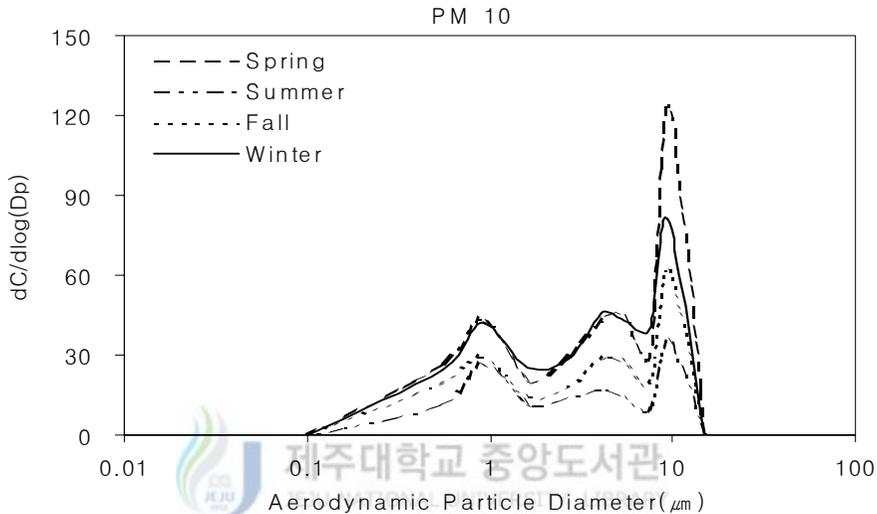


Fig. 14. Size distribution of PM10 concentration at Site-C.

일반적으로 대기부유분진은 $2.5\mu\text{m}$ 를 중심으로 조대입자 영역과 미세입자 영역에서 peak를 보이는 이산형분포(bimodal distribution)를 나타낸다고 알려져 있다. 그러나 Fig. 14에서 보면 미세한 영역에서는 완만한 하나의 peak가 나타나고 조대입자 영역에서는 폭이 좁은 2개의 peak가 나타나는 삼산형분포(trimodal distribution)를 나타내는 질량농도의 입경분포 특성을 보이고 있음을 알 수 있다.

도시지역인 수원시의 경우에는 $2.1\mu\text{m}$ 를 중심으로 이산형분포를 보이는 반면(신,1995), 해안에 위치한 제주도 북제주군 함덕에서의 측정결과는 본 연구결과와 유사하게 조대입자 영역에서 다소 불분명한 2개의 peak가 나타나 전체적으로는 삼산형분포를 보이고 있음을 알 수 있었다(양, 2002).

이는 $10\mu\text{m}$ 부근의 뚜렷한 peak로 나타나는 현상이며 해염입자에 크게 영향을

받은 것으로 판단된다. 입경에 따른 PM10의 농도분포를 살펴보면, 봄, 여름, 가을, 겨울 모두 비슷한 분포를 보이는데 봄과 겨울에 비해 여름과 가을에 농도가 낮아지는 경향을 보였다.

해염입자의 입경별 농도분포의 특성을 알아보기 위해 Site-C에서 2003년 8월부터 2004년 8월까지 측정된 SC-1에서 SC-15까지의 10 μ m이하의 먼지인 PM10 중 해염입자의 지표성분인 Na⁺의 농도를 사용하여 계산한 해염입자의 질량농도를 계절별로 Table 12에 나타내었다.

Table 12. Seasonal variations of sea salt in PM10 at Site-C.

Particle mode	Mean (μ g/m ³)	Spring (μ g/m ³)	Summer (μ g/m ³)	Fall (μ g/m ³)	Winter (μ g/m ³)
Sea salt to coarse	3.16 (83%)	2.24 (82%)	2.26 (80%)	4.13 (86%)	3.98 (83%)
Sea salt to fine	0.64 (17%)	0.50 (18%)	0.57 (20%)	0.70 (14%)	0.81 (17%)
Total sea salt	3.80	2.74	2.83	4.83	4.79

SC-1에서 SC-15까지의 해염입자 중 2.1 μ m이상의 조대입자 평균농도는 3.16 μ g/m³으로 해염입자농도의 약 83%를 차지하고 2.1 μ m미만의 미세입자는 0.64 μ g/m³으로 약 17%를 차지하고 있어 해염입자의 성분이 미세입자보다 조대입자 영역에서 많이 존재함을 나타내 준다. 계절별로 살펴본 결과 PM10중 해염입자의 농도는 가을>겨울>여름>봄 순으로 나타났으며 이들 해염입자의 80~86% 정도는 조대입자에 속함을 알 수 있었다.

해염입자의 입경별 농도분포의 특성을 알아보기 위해 Site-C에서 측정된 SC-1에서 SC-15까지의 10 μ m이하의 먼지인 PM10 중 해염입자의 지표성분인 Na⁺의 농도를 사용하여 계산한 해염입자의 입경별 농도분포를 계절별로 구분하여 Fig. 15에 나타냈다.

PM10 중의 해염입자는 조대입자 영역에서 2개의 peak를 보이는 이산형분포를

나타내는데, 이 형태는 PM10의 입경별 분포에서 미세입자 영역의 peak가 없는 형태와 유사하며 이는 PM10의 조대입자 영역의 2번째 peak가 해염입자에게 기인하는 것으로 판단될 수 있다. 입경에 따른 해염입자의 농도분포를 살펴보면 봄, 여름, 가을, 겨울 모두 비슷한 분포를 보이는데 가을과 겨울에 비해 봄과 여름에 농도가 낮아지는 경향을 보였다.

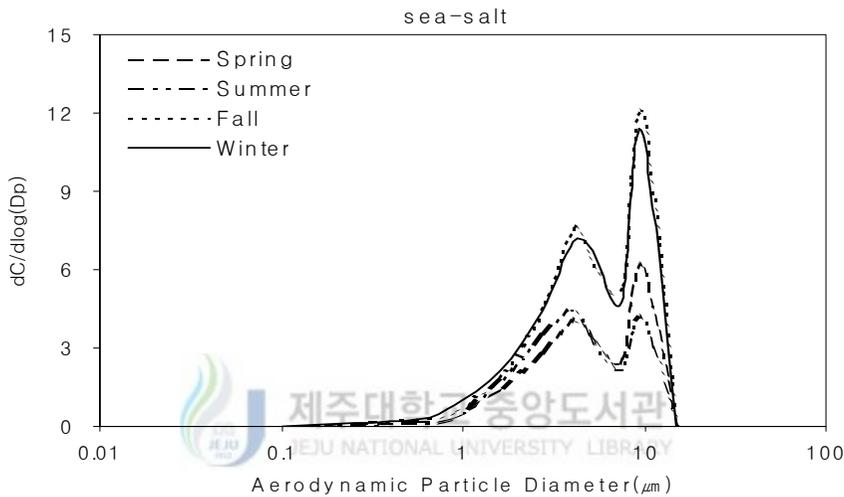


Fig. 15. Size distribution of sea salt in PM10 at Site-C.

해안으로부터의 거리에 따른 해염입자의 입경별 농도분포의 특성을 알아보기 위해 Site-A, B, C에서 2005년 8월에 측정된 SC-16에서 입경별로 측정된 $10\mu\text{m}$ 이하의 먼지인 PM10과 해염입자의 지표성분인 Na^+ 의 농도를 사용하여 계산한 해염입자의 농도의 입경분포를 Fig. 16에 나타냈다.

Fig. 16의 PM10의 입경분포를 보면 SC-1에서 SC-15까지의 결과와 유사하게 미세한 영역에서는 완만한 하나의 peak가 나타나고 조대입자 영역에서는 폭이 좁은 2개의 peak가 나타나는 삼산형분포를 나타내는 질량농도의 입경분포 특성을 보이고 있음을 알 수 있다. PM10의 입경별 농도분포를 살펴보면 Site-A, B, C에서 모두 비슷한 분포를 보이나 Site-A에서 Site-B, C로 갈수록 농도가 낮아지는 경향을 보였다.

SC-16의 PM10 중 해염입자의 농도도 SC-1에서 SC-15까지의 결과와 유사하게 미세입자영역에서는 완만한 변화를 보이고 조대입자 영역에서 2개의 peak를 보이는 이산형분포를 나타내었다.

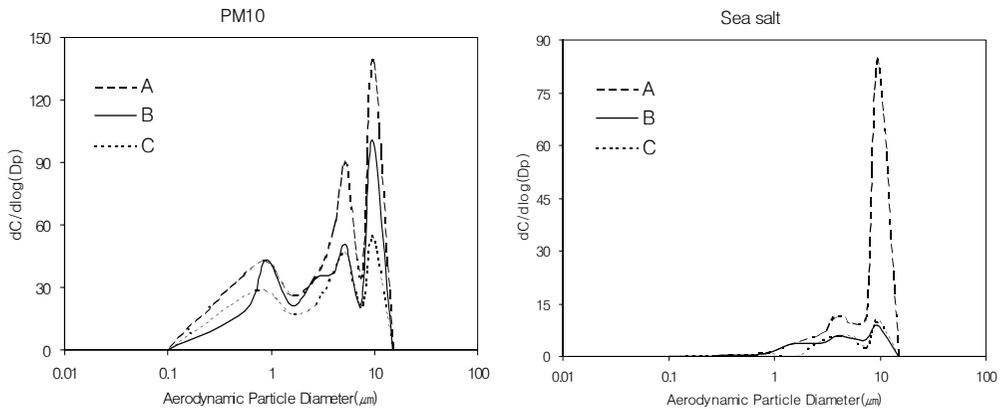


Fig. 16. Size distribution of PM10 concentration and sea salt concentration in PM10 at jeju city.

해염입자의 입경별 농도를 Site별로 구분하여 살펴본 결과 Site-A, B, C 모두 비슷한 분포를 보이는데 Site-A에서 높은 농도를 보이고 Site-B, C로 갈수록 낮은 농도가 나타났다. 이는 Site-A에 비하여 Site-B, C가 내륙에 위치하므로 해염입자가 수송과정에서 제거되면서 나타나는 현상으로 사료된다.

특히, 조대입자 영역인 $10\mu\text{m}$ 부근의 peak가 Site-A에서 아주 높게 나타났는데 이는 바다에서 생성되는 해염입자의 대부분이 조대입자 영역에 존재함을 의미한다. 그리고 Site-A에서 나타나는 조대입자 영역인 $10\mu\text{m}$ 부근의 peak가 해안으로부터의 거리가 0.4km인 Site-B에서는 아주 낮게 나타나 해안으로부터의 거리가 얼마 되지 않는 범위에서 조대입자 영역의 해염입자가 제거되어 나타나는 현상으로 사료된다.

해안으로부터의 거리에 따른 PM10 중 해염입자의 농도분포의 특성을 알아보기 위해 Site-A, B, C에서 측정된 SC-16의 해염입자 질량농도를 $2.1\mu\text{m}$ 을 기준으로 조대입자와 미세입자로 구분하여 Table 13에 나타내었다.

SC-16의 해염입자 중 $2.1\mu\text{m}$ 이상의 조대입자 평균농도는 $5.53\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 해염입자농도의 약 84%를 차지하고 $2.1\mu\text{m}$ 미만의 미세입자는 $1.09\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 약 16%를 차지하고 있어 해염입자의 성분이 미세입자보다 조대입자 영역에 많이 존재함을 나타내 준다. 그리고 해염입자의 농도는 해안에서의 거리가 증가됨에 따라 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 해염입자가 내륙으로 수송되면서 제거되어 나타나는 현상이다.

Table 13. Mass concentration of sea salt in PM10 at Jeju city. (unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Particle mode	Mean	A	B	C
Coarse particle	5.53 (84%)	9.84 (87%)	3.45 (72%)	3.31 (89%)
Fine particle	1.09 (16%)	1.48 (13%)	1.36 (28%)	0.42 (11%)
Total	6.62	11.32	4.81	3.73

조대입자 영역의 해염입자 농도가 Site-A($9.84\mu\text{g}/\text{m}^3$)에서 Site-B($3.45\mu\text{g}/\text{m}^3$), Site-C($3.31\mu\text{g}/\text{m}^3$)로 낮아져 조대입자의 해염입자는 수송과정에서 해안으로부터의 거리가 가까운 범위에서 제거됨을 알 수 있었다. 그러나 미세입자 영역의 해염입자 농도가 Site-A($1.48\mu\text{g}/\text{m}^3$)에서 Site-B($1.36\mu\text{g}/\text{m}^3$), Site-C($0.42\mu\text{g}/\text{m}^3$)로 낮아져 미세입자의 해염입자는 수송과정에서 해안으로부터 내륙으로 수송되어 가면서 조대입자보다 후에 제거되는 것으로 사료된다.

2) PM10의 조성에 대한 해염입자의 영향

PM10 중에 포함된 수용성 이온성분의 함량을 알아보기 위하여 2005년 8월에 Site-C에서 측정된 SC-16의 수용성 이온성분들의 질량농도를 입결별로 구분하여 평균조성비를 Fig. 17에 나타내었다.

각 단별 수용성 이온성분의 합은 조대입자 영역보다 미세입자 영역에서 높은

값을 보였다. SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ 성분은 조대입자의 영역에서보다 미세입자의 영역에서 높은 농도를 보였으나 Cl^- , Na^+ , NO_3^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} 성분은 미세입자 영역보다 조대입자 영역에서 높은 농도를 보였다.

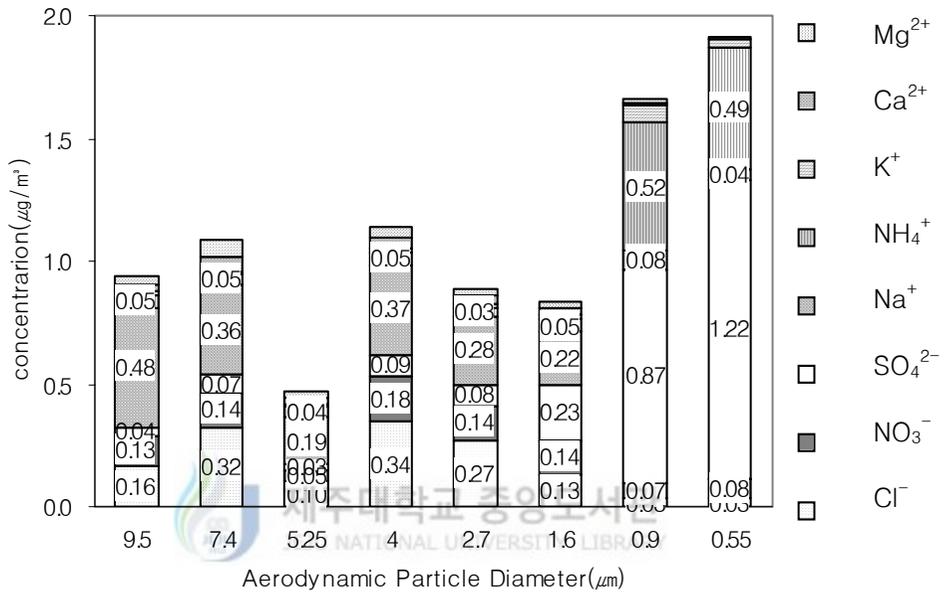


Fig. 17. Size distribution of mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 at Jeju city.

SC-16의 수용성 이온성분 중에 대표경이 $9.5\mu\text{m}$ 에서는 Na^+ 성분이 51%를 차지하였고 Cl^- (17%), NO_3^- (13%) 순으로 높게 나타났으며 대표경이 7.4, 5.25, 4, 2.7 μm 에서는 Na^+ 성분이 32~41%를 차지하였고 Cl^- (22~30%), NO_3^- (10~16%) 순으로 높게 나타났다. 그리고 대표경이 $1.6\mu\text{m}$ 에서는 SO_4^{2-} (28%) > Na^+ (26%) > NO_3^- (17%) > Cl^- (15%)의 순으로 높게 나타났고 대표경이 0.9, $0.55\mu\text{m}$ 에서는 SO_4^{2-} (53~64%)과 NH_4^+ (26~32%)이 대부분을 차지하여 인위적인 오염물이 미세입자영역에 많은 영향을 주는 것으로 사료된다.

해염입자의 주성분인 Cl^- 과 Na^+ 의 성분의 합은 대표경이 $2.7\mu\text{m}$ 이상에서는 62~

69%로 아주 높게 나타나 PM10 중 조대입자 영역의 수용성 이온성분은 해염입자의 영향을 아주 강하게 받는 것으로 사료된다. 그러나 해염입자의 주성분인 Cl^- 과 Na^+ 의 성분의 합이 대표경이 $0.9\mu\text{m}$ 이하에서는 4~6%로 아주 낮게 나타나 PM10 중 미세입자 영역의 수용성 이온성분은 해염입자의 영향을 거의 받지 않는 것으로 사료된다.

Site-C에서 측정된 SC-16에 대하여 PM10 중에 포함된 수용성 이온성분들의 질량농도를 Site별로 구분하여 조성비를 Fig. 18에 나타내었다.

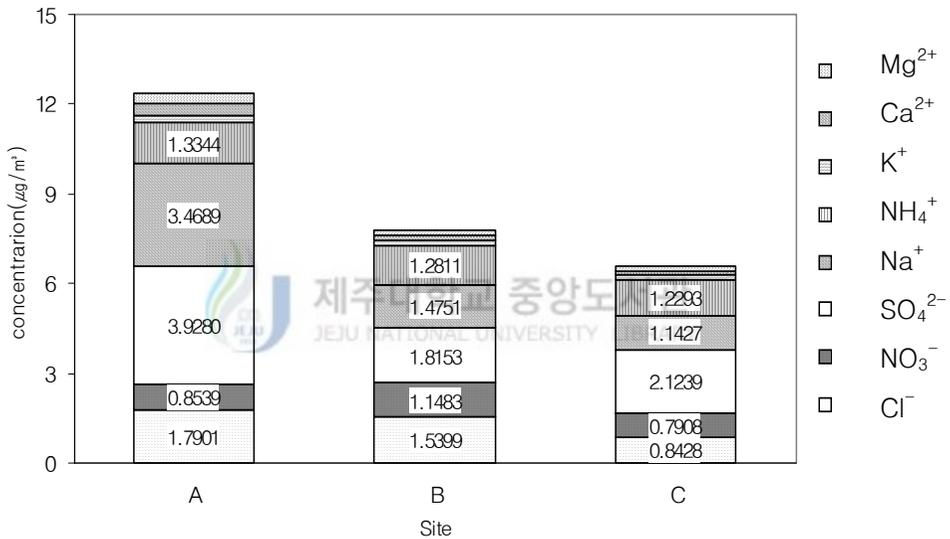


Fig. 18. Mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 at Jeju city.

각 Site별 수용성 이온성분의 합이 PM10과 PM10중의 해염입자 농도와 같이 해안으로부터의 거리가 증가함에 따라 감소하는 형태를 보였으며 양이온에서는 Na^+ 성분과 음이온에서는 Cl^- 성분이 Site-A에서 Site-B, C로 갈수록 농도가 감소하는 경향을 보였는데 이는 Site-A에서 Site-B, C로 갈수록 해염입자의 발생원인 해안으로부터의 거리가 멀어짐에 따라 나타나는 현상으로 사료된다.

수용성 이온성분 중 양이온 성분에서는 Na^+ (17~28%)이 NH_4^+ (11~18%)보다 높게 나타났으며 Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} 은 낮은 농도를 나타내었는데 이는 도서지역에서 종종 관찰되는 현상이며(양 등, 1999) 음이온에서는 SO_4^{2-} (23~32%) > Cl^- (13~20%) > NO_3^- (7~15%)순으로 나타났다.

각 Site별 PM10에 대한 각 수용성 이온성분의 기여율은 해안으로부터의 거리가 멀어짐에 따라 Na^+ 와 Cl^- 성분이 낮아지므로 다르게 나타났다. 수용성 이온성분은 Site-A에서 SO_4^{2-} > Na^+ > Cl^- > NH_4^+ > NO_3^- > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ 의 순으로 나타났고 Site-B에서 SO_4^{2-} > Cl^- > Na^+ > NH_4^+ > NO_3^- > Mg^{2+} > K^+ , Ca^{2+} 의 순으로 나타났으며 Site-C에서 SO_4^{2-} > NH_4^+ > Na^+ > Cl^- > NO_3^- > K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} 의 순으로 나타났다.

Table 14는 SC-1에서 SC-15까지의 PM10에 대한 해염입자의 계절별 평균 분율과 SC-16의 PM10에 대한 해염입자의 Site별 분율을 나타내었다.

Table 14. Mass fraction of sea salt in PM10 at Jeju city.

Size Range (μm)	sea salt/PM10 (SC-1~SC-15)				sea salt/PM10 (SC-16)		
	Spring	Summer	Fall	Winter	Site-A	Site-B	Site-C
9.0~10.0	0.05	0.12	0.19	0.14	0.61	0.09	0.18
5.8~9.0	0.08	0.22	0.27	0.12	0.32	0.22	0.13
4.7~5.8	0.07	0.21	0.22	0.15	0.11	0.10	0.12
3.3~4.7	0.09	0.26	0.26	0.16	0.20	0.16	0.17
2.1~3.3	0.09	0.24	0.24	0.15	0.18	0.11	0.21
1.1~2.1	0.07	0.15	0.13	0.08	0.15	0.17	0.00
0.7~1.1	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04
0.4~0.7	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02
total	0.06	0.13	0.15	0.10	0.18	0.11	0.10

SC-1에서 SC-15까지의 계절별 분율을 살펴본 결과 가을(0.15) > 여름(0.13) > 겨울(0.10) > 봄(0.06) 순으로 나타나 PM10에 대한 해염입자의 기여도가 가을에 가장 많이 나타났으며 봄이 가장 적게 나타났다. 이처럼 봄철에 PM10에 대한 해염입자의 분율이 낮은 것은 해염입자의 농도가 낮을 뿐만 아니라 PM10이 높게 나타났기 때문이다. 그리고 해염입자 농도가 가장 높게 나타난 겨울이 가을이나 여름보다 낮은 분율을 보인 것은 해염입자의 농도는 높을 뿐더러 다른 계절에 비해 PM10이 높았기 때문으로 사료된다.(천 등, 1994)

또 계절별로 구분하여 PM10에 대한 해염입자의 입경별 분율을 살펴본 결과 최저 1%에서 최고 27%까지 분율을 보였고 조대입자 영역에서 높은 분율을 보였으며, 입경범위가 3.3~4.7 μm 부근에서 각 계절별로 높은 분율을 보였다.

Site별 PM10에 대한 해염입자의 분율은 Site-A에서 18%로 높게 나타났으며 Site-B, C에서는 11, 10%로 비교적 낮게 나타났다. 이러한 결과는 Site-A가 해안선에 위치하므로 PM10중의 해양에서 배출되는 해염입자의 양도 많은 뿐만 아니라 PM10의 다른 생성인자들이 적은 것으로 사료된다.

또 Site별로 구분하여 PM10에 대한 해염입자의 입경별 분율을 살펴본 결과 최고 61%까지의 높은 분율을 보였는데 Site-A, C에서는 입경범위가 9.0~10.0 μm 부근에서의 분율이 가장 높게 나타났고 Site-B에서는 입경범위가 5.8~9.0 μm 부근에서의 분율이 가장 높게 나타났다.

3) PM10 중의 입경별 Cl^-/Na^+ 비 변화

Fig. 19는 Site-C에서 측정된 SC-1에서 SC-15까지의 PM10 중 입경별 Cl^-/Na^+ 비를 계절별로 구분하여 나타내었다.

해수중의 Cl^-/Na^+ 비는 1.8이고 해양에어로졸중의 Cl^-/Na^+ 비는 1.3으로 대기분진중의 Cl^-/Na^+ 비를 조사하여 그 값이 1.3에 가까우면 Na와 Cl의 발생원이 해양이라 생각할 수 있다. 대기분진 중 Na는 거의 대부분 해양기원으로 해염입자의 지표원소로 사용된다. 그리고 인위적인 오염이 있을 경우는 대부분이 염소화합물에 의한 오염이므로 Cl^-/Na^+ 비는 1.3보다 크게 되고 염화물의 손실이 일어나는 경우에는 Cl^-/Na^+ 비는 1.3보다 작게 된다.(Peter, 1988; 강, 1988)

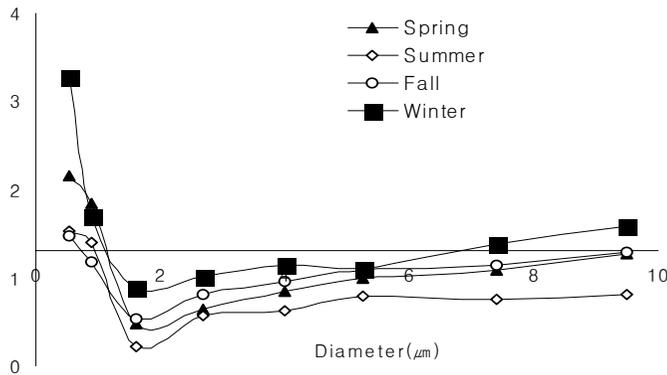


Fig. 19. Concentration ratio of Cl^- to Na^+ at Jeju city.

Fig. 19를 통해 Cl^-/Na^+ 비를 살펴보면 미세입자 영역에서는 대표경이 $0.9\mu\text{m}$ 이하의 입자에서 4계절이 모두 1.3이상으로 나타나 Cl^- 의 인위적인 오염이 일어난 것으로 사료된다. 그리고 미세입자 영역에서 대표경이 $0.9\mu\text{m}$ 이상과 조대입자 영역에서의 거의 대부분의 Cl^-/Na^+ 비가 1.3이하로 나타나 염화물이 손실되는 것으로 사료된다. 그러나 조대입자 영역에서 대표경이 $7.4\mu\text{m}$ 이상이고 겨울철일 때는 Cl^-/Na^+ 비가 1.3이상으로 나타나 Cl^- 의 인위적인 오염이 일어난 것으로 사료된다.

이렇게 대기 중에 존재하는 해염입자의 손실 여부는 Cl^-/Na^+ 비의 변화를 통해 확인할 수 있으며 이러한 해염입자의 손실량은 실험에 의해 측정된 Na^+ 와 Cl^- 성분의 농도로 계산할 수 있다.

Table 15는 Site-C에서 측정된 SC-1에서 SC-15까지에 대하여 계산된 염화물 손실량을 나타내었다.

계산된 염화물 손실량은 가을($1.203\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 여름($1.027\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 겨울($0.851\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 봄($0.757\mu\text{g}/\text{m}^3$) 순으로 나타나 PM10에 대한 해염입자의 평균 분율과 같은 순서로 높게 나타났다. 이는 PM10 중에 해염입자의 분율이 높아 해염입자가 많이 존재하는 경우에 손실될 수 있는 해염입자량도 많아지는 것으로 사료된다.

그리고 계산된 염화물 손실량을 입경별로 살펴본 결과 염화물 손실량이 최저 $-0.026\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 최고 $0.294\mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 나타났고, 봄이면서 대표경이 $1.1\mu\text{m}$ 이하일 때와 겨울이면서 대표경이 $0.7\mu\text{m}$ 이하일 때 염화물 손실량이 음수가 나타났다. 이

는 CI의 인위적인 오염이 일어난 것으로 생각되며 입경범위가 1.1~4.7 μm 일 때가 계절에 상관없이 많은 염화물의 손실이 있었음을 알 수 있었다.

Table 15. Seasonal average value of Cl_{loss} at Jeju city.

Size Range (μm)	Cl_{loss} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Spring	Summer	Fall	Winter
9.0~10.0	0.045	0.057	0.087	0.033
5.8~9.0	0.107	0.135	0.201	0.115
4.7~5.8	0.075	0.090	0.122	0.131
3.3~4.7	0.184	0.245	0.294	0.216
2.1~3.3	0.192	0.257	0.267	0.208
1.1~2.1	0.159	0.235	0.203	0.168
0.7~1.1	-0.001	0.006	0.021	0.005
0.4~0.7	-0.005	0.003	0.006	-0.026
total	0.757	1.027	1.203	0.851

3. TSP에 미치는 해염입자의 영향

1) TSP 중 해염입자의 질량농도

TSP에 미치는 해염입자의 영향을 알아보기 위해 Site-A, B, C, D에서 2005년 7월부터 8월까지 측정한 SH-1에서 SH-28까지의 TSP의 농도를 Fig. 20에 나타내었다.

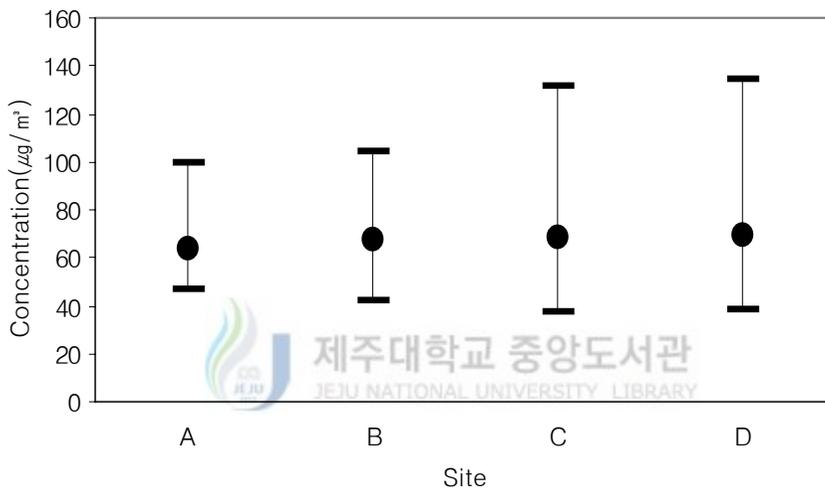


Fig. 20. Mass concentration of atmospheric TSP at Jeju city.

측정기간 중의 제주도 지역 대기부유분진의 농도범위는 $38.17 \sim 134.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 변동폭이 아주 크게 나타났으며 SH-1에서 SH-20까지의 일평균농도는 $67.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타나 서해안에 위치하는 태안의 연평균 TSP 농도인 $67.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 유사하게 나타났다(이 등, 2002). 각 Site별 부유분진의 평균농도를 살펴보면 Site-A는 $63.97(47.26 \sim 99.68) \mu\text{g}/\text{m}^3$, Site-B는 $67.65(42.56 \sim 104.02) \mu\text{g}/\text{m}^3$, Site-C는 $68.49(37.33 \sim 132.06) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 그리고 Site-D는 $69.81(38.17 \sim 134.99) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타나 각 Site의 평균농도는 큰 차이를 보이지는 않았지만 Site-C, D의 최대농도는 Site-A, B의 최대농도보다 약 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 정도 더 높게 나타났다.

TSP 중 해염입자의 일별 농도분포의 특성을 알아보기 위해 Site-A, B, C, D

에서 2005년 7월부터 8월까지 측정된 SH-1에서 SH-28까지의 TSP 중 해염입자의 지표물질인 Na^+ 로 계산한 해염입자의 질량농도를 Fig. 21에 나타내었다.

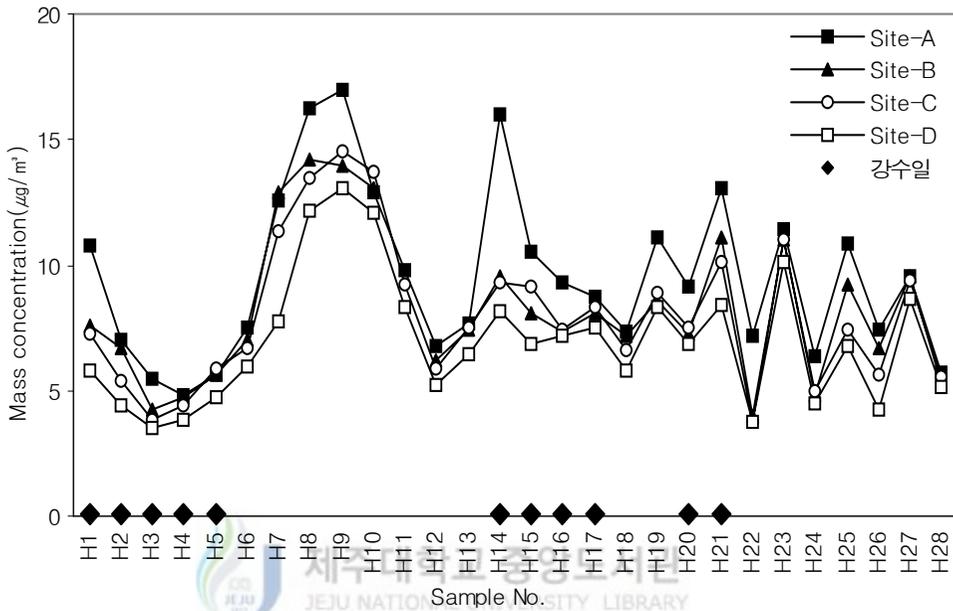


Fig. 21. Mass concentration of sea salt in atmospheric TSP at Jeju city.

측정기간 중의 제주도 지역 해염입자의 농도범위는 $3.53 \sim 16.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 변화 폭이 아주 크게 나타났으며 서울에서 측정되었던 TSP중 해염입자의 농도인 $4.8 \sim 13.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 높게 나타났다.(강, 1988)

SH-1에서 SH-20까지의 일평균농도는 $8.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며 SH-1에서 SH-20까지 중 강수량이 있었던 날의 평균농도($7.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$)가 강수가 없었던 날의 평균농도($9.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 낮은 농도를 보였는데 이는 강수에 의한 제거효과의 영향으로 사료된다.

그리고 주간과 야간을 구분하여 시료를 채취한 SH-21에서 SH-28까지 중 SH-21, 23, 25, 27의 주간($9.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$)이 SH-22, 24, 26, 28의 야간($5.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 높은 농도를 보였는데 이는 풍속의 주, 야간의 변동이 있으며 낮에는 바다에서

육지로 바람이 부는 해풍이 불고 밤에는 육지에서 바다로 바람이 부는 육풍이 불기 때문에 생각된다.

Site-A, B, C, D에서 2005년 7월부터 8월까지 측정된 SH-1에서 SH-28까지의 TSP에 대한 해염입자의 기여율을 Fig. 22에 나타내었다.

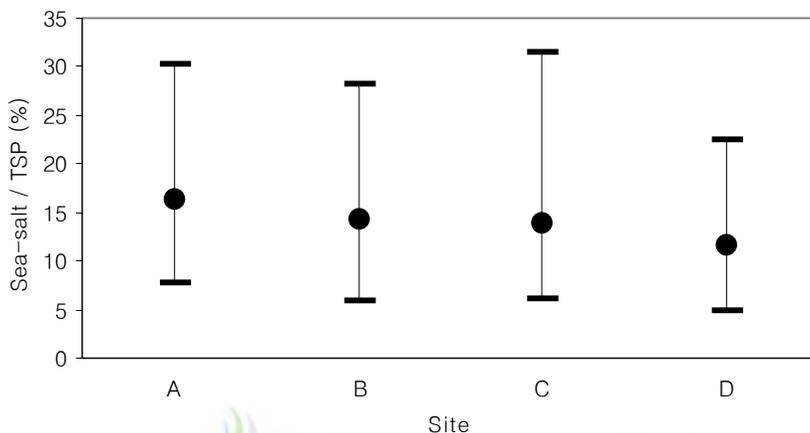


Fig. 22. Mass fraction of sea salt in TSP at Jeju city.

TSP에 대한 해염입자의 기여율은 해안으로부터의 거리가 가까운 Site-A에서 Site-B, C, D에서보다 높은 기여율을 나타냈다. Site-A에서는 16.45(7.73~30.31)%, Site-B에서는 14.34(5.98~28.20)%, Site-C에서는 13.90(6.06~31.53)% 그리고 Site-D에서는 11.62(5.00~22.49)%로 나타나 강(1988)이 서울에서 연구하였던 TSP에 대한 해염입자의 평균 기여율인 6.83%보다 상당히 높게 나타났는데 이는 제주도가 4면이 바다로 둘러싸여 있어 해염입자의 영향이 강할 뿐만 아니라 TSP의 농도가 서울보다 낮기 때문에 사료된다.

SH-1에서 SH-28까지의 TSP 중 해염입자 농도를 각 Site별로 구분하여 Table 16에 나타내었다.

TSP 중 해염입자 농도는 Site-A에서 $9.57(4.79\sim 16.99)\mu\text{g}/\text{m}^3$, Site-B에서 $8.21(3.96\sim 14.23)\mu\text{g}/\text{m}^3$, Site-C에서 $8.01(3.75\sim 14.56)\mu\text{g}/\text{m}^3$ 그리고 Site-D에서 $7.00(3.53\sim 13.10)\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 각 Site의 해염입자의 평균농도와 최저농도는

해안으로부터의 거리가 증가함에 따라 감소하였고 최고농도도 비슷한 분포를 나타냈지만 Site-C에서의 최고농도가 Site-B에서의 최고농도보다 조금 높게 나타났다. 표준편차도 Site-A에서 Site-D로 갈수록 감소하였는데 이는 해안으로부터의 거리가 멀수록 해염입자가 수송과 제거에 의하여 해염입자의 농도 변화폭이 좁아져서 나타나는 현상으로 사료된다.

Table 16. Mass concentration of sea salt in TSP at Jeju city.

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

	Site-A	Site-B	Site-C	Site-D
Mean	9.57	8.21	8.01	7.00
Maximum	4.79	3.96	3.75	3.53
Minimum	16.99	14.23	14.56	13.10
Standard Deviation	3.35	2.92	2.90	2.57

2) 해염입자가 TSP의 조성에 미치는 영향

Fig. 23에는 부유분진에 함유된 수용성 이온성분들의 질량농도를 기준으로 계산한 평균조성비를 나타냈다.

수용성 이온성분 중 양이온에서는 Na^+ (15~18%)과 NH_4^+ (8~12%)이 높게 나타났으며 음이온에서는 SO_4^{2-} (35~50%)이 높은 농도를 나타내었다. 이는 앞에서 언급하였던 PM10 중의 해염입자의 기여도와 비슷한 경향을 보였다.

대기부유분진에 대한 각 수용성 이온성분의 기여율은 Site-A에서는 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ 의 순으로 나타났고 Site-B, C에서는 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$ 의 순으로 나타났으며 Site-D에서는 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$ 의 순으로 나타났다. 이러한 변화는 PM10의 경우에서 살펴본 경우와 같이 Site-A에서 Site-D로 해안에서 멀어질수록 해염입자에서 기인하는 Na^+ 과 Cl^- 의 농도가 낮아지며 인위적인

오염물로 대표될 수 있는 SO_4^{2-} 의 농도가 높아지면서 나타나는 현상으로 사료된다.

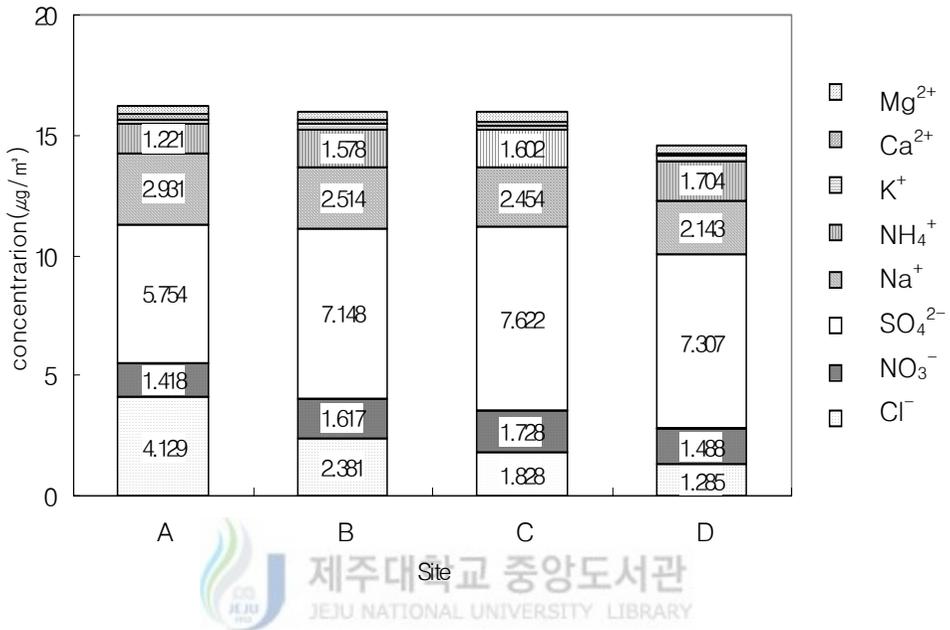


Fig. 23. Mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric TSP at Jeju city.

Site-A, B, C, D에서 2005년 7월부터 8월까지 측정 한 SH-1에서 SH-28까지의 수용성 이온성분에 대하여 해염입자의 기여율을 알아보기 위하여 이온성분에 대하여 해염입자에서 기인한 양을 해염입자의 지표물질인 Na^+ 성분을 기준으로 식(8)과 같이 계산하여 해염입자에서 기인한 이온성분의 합을 식(7)과 같이 계산하였다(문, 1992).

$$\begin{aligned} \text{ss-ion} = & \text{Na}^+ + \text{ss-Cl}^- + \text{ss-SO}_4^{2-} + \text{ss-NO}_3^- \\ & + \text{ss-NH}_4^+ + \text{ss-Mg}^{2+} + \text{ss-Ca}^{2+} + \text{ss-K}^+ \end{aligned} \quad (7)$$

$$\text{ex) ss-Cl}^- = (\text{해수중의 Cl}^-/\text{해수중의 Na}^+) \times \text{입자상물질 중의 Na}^+ \quad (8)$$

총 수용성 이온성분에 대한 계산된 ss-ion의 기여율을 Fig. 24에 나타내었다.

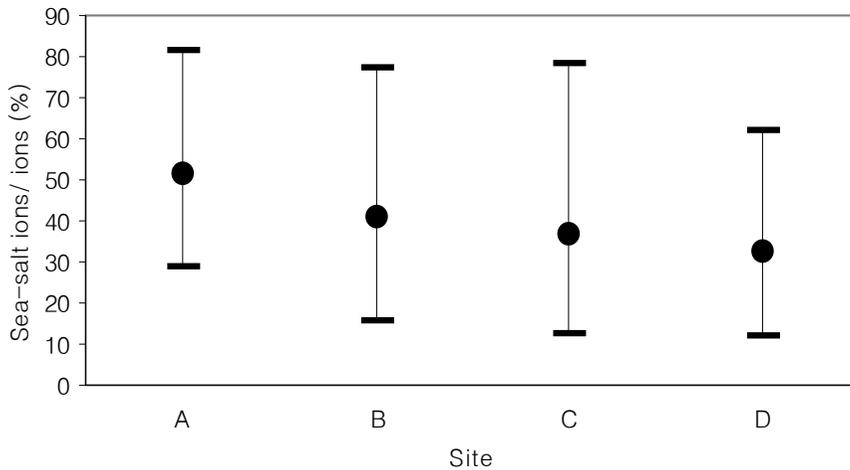


Fig. 24. Mass fraction of sea salt ions in total ions at Jeju city.

총 수용성 이온성분에 대한 계산된 ss-ion의 기여율 1992년 서해안과 동해안에서의 기여율 32.8%, 36.3% 보다 상당히 높은 값을 보였으며(문, 1992) Site-A에서는 51.56(28.83~81.83)%, Site-B에서는 40.87(16.00~77.36)%, Site-C에서는 37.04(12.78~78.43)% 그리고 Site-D에서는 32.49(11.95~62.28)%로 나타나 해안으로부터의 거리가 증가함에 따라 총 이온성분 중에 해염입자에서 기인한 이온성분이 줄어들고 있음을 보였다.

3) 해염입자 농도에 미치는 기상인자의 영향

해염입자의 생성에 가장 큰 영향을 주는 기상인자로 알려진 풍속과 Site-A에서 SH-1에서 SH-28까지의 해염입자의 지표물질인 Na^+ 농도의 로그값의 상관성을 Fig. 25에 나타내었다. Fig. 25에서는 풍속이 증가함에 따라 뚜렷하게 해염입자의 생성량이 증가하는 것으로 나타났으며 SH-1에서 SH-20까지 일별 데이터에서의 풍속의 증가에 따른 해염입자의 생성량의 증가가 SH-21에서 SH-28까지 주·야간별 데이터에서의 풍속의 증가에 따른 해염입자의 생성량의 증가보다 더욱 높게 나타났다.

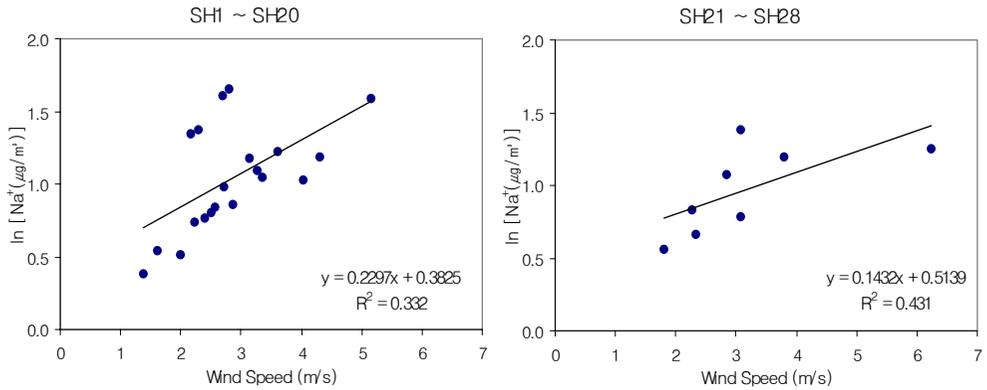


Fig. 25. Correlation between Na⁺ concentration and wind speed at Site-A.

SH-1에서 SH-20까지의 일별 자료 중에 평균풍속 5.2m/s로 풍속이 가장 강한 날(SH-14)과 평균풍속 1.4m/s로 가장 약했던 날(SH-4)의 해안으로부터의 거리에 따라 해염입자의 농도를 Fig. 26에 나타내었다.

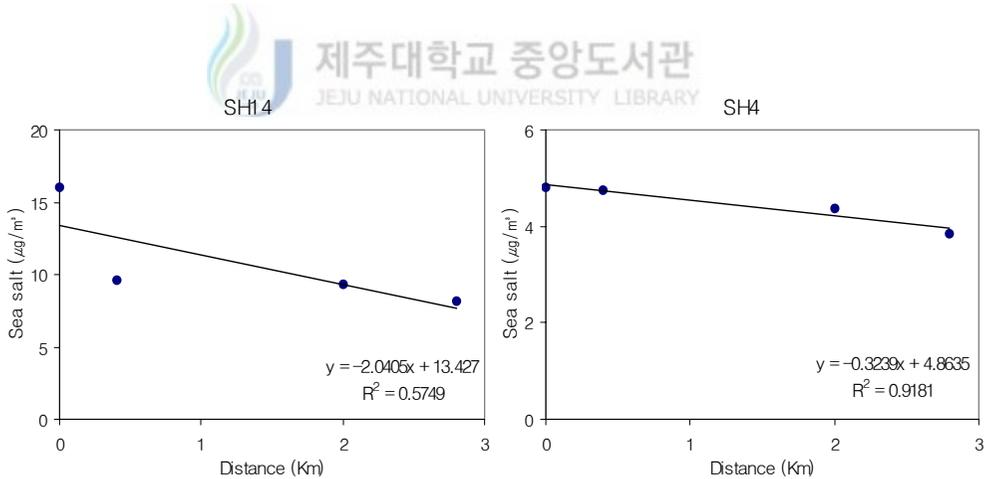


Fig. 26. Sea salt concentration of SH-4 and SH-14 samples.

풍속이 강한 날에는 Site-A에서 해염입자의 농도가 아주 높게 나타났으나 Site-B, C, D에서는 Site-A에 비하여 아주 낮은 농도를 보여 해염입자의 농도가 해안으로부터의 거리가 가까운 곳에서 많은 양의 해염입자가 제거되는 것으로 사료된다. 그러나 풍속이 약한 날에는 Site-A에서부터 낮은 농도를 보였고

Sate-B, C, D로 갈수록 아주 조금씩 낮아지는 경향을 보였다. 그리고 Site-B, C, D에서의 해염입자의 농도도 Site-A와 동일하게 풍속이 강한 날이 풍속이 약한 날보다 높은 값을 나타냈다.

SH-21에서 SH-28까지의 데이터 중에서 주·야간의 평균 풍속이 비슷한 날을 선정하여 해풍이 불어 들어오는 주간(SH-21)과 육풍이 부는 야간(SH-22)의 바람장미를 Fig. 27에 나타내었다.

그리고 해풍이 불어 들어오는 주간(SH-21)과 육풍이 부는 야간(SH-22)의 해안으로부터의 거리에 따라 해염입자의 농도를 Fig. 28에 나타내었다.

SH-21과 SH-22의 평균풍속은 3.1m/s로 비교적 높은 값을 보였으나 해풍이 불어 들어오는 SH-21에서는 Site-A에서의 높은 농도가 Site-B, C, D로 갈수록 점차적으로 낮아지는 경향을 보였다.

그러나 SH-22에서는 Site-A에서의 높은 농도가 Site-B, C, D에서 낮은 값을 보였는데 이는 Site-A는 북쪽해안에서 생성되는 해염입자의 영향을 받는 것으로 사료되며 Site-B, C, D에서는 육풍이 불어오는 방향인 남동쪽 해안에서 생성된 해염입자의 영향을 받는 것으로 사료된다.

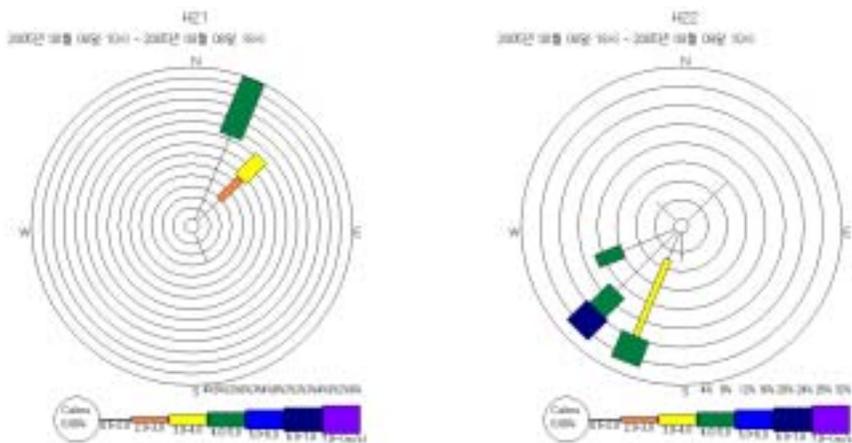


Fig. 27. Wind rose during sampling period of SH21 and SH22 samples.

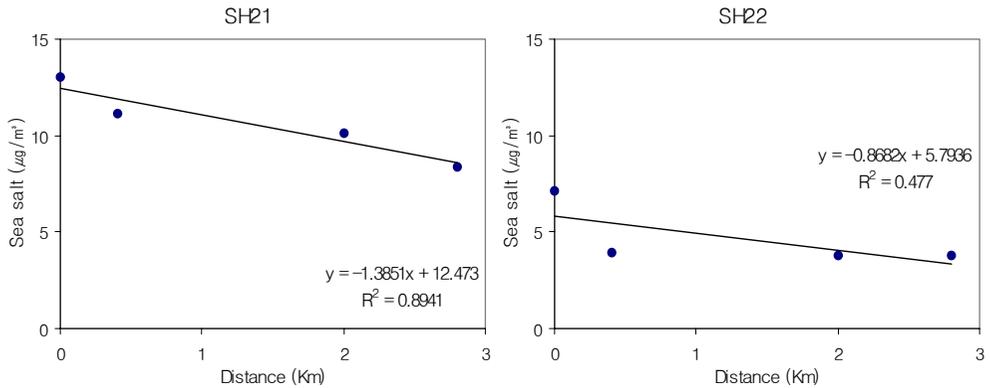


Fig. 28. Sea salt concentration of SH-21 and SH-22 samples.

강수에 의한 해염입자의 제거효과를 알아보기 위해 SH-1에서 SH-20까지의 일별 자료 중에 강수량이 가장 많았던 날(SH-2)과 SH-2의 평균 풍속인 2.4m/s 와 평균 풍속(2.5m/s)이 비슷하여 Site-A에서 해염입자의 생성량이 비슷한 날 (SH-18)를 선정하여 해안으로부터의 거리에 따라 해염입자의 농도를 Fig. 29에 나타내었다.

강수가 있었던 날은 강수가 없었던 날보다 해안으로부터의 거리가 증가함에 따라 해염입자의 농도가 감소하는 정도가 2배로 나타났다.

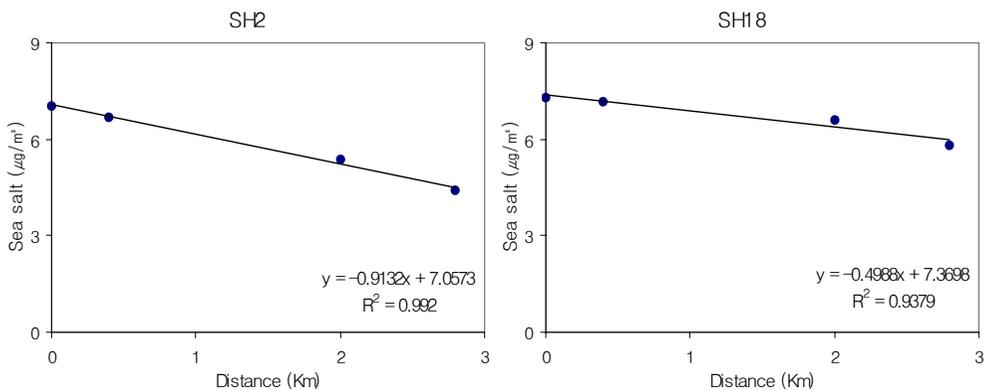


Fig. 29. Sea salt concentration of SH-2 and SH-18 samples.

V. 결 론

우리나라의 대표적인 청정지역으로 자체 오염물질의 배출량이 적으며 4면이 바다로 둘러싸인 제주도에서 건식거즈법을 이용하여 전 제주지역에서의 해염입자 침착농도의 시, 공간적 농도분포 특성을 알아보고 High Volume air sampler와 다단계 분진 포집기(8-stage non viable cascade impactor)를 이용하여 채취한 부유분진의 화학적 조성분석을 통해 TSP와 PM10의 조성에 미치는 영향과 기상인자가 해염입자 농도에 미치는 영향을 파악한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제주도 5개 지점에서 측정된 해염입자 침착농도의 평균값은 Site-C, D, E, F, G에서 각각 0.0133, 0.0037, 0.1239, 0.0154, 0.0398mgNaCl/d/100cm²로 나타났으며 해안으로부터의 거리가 가까운 범위에서만 계절별 평균농도의 뚜렷한 변화를 나타냈다.

2. 해염입자 침착농도는 바람의 풍상방향이 바다이며 평균 풍속이 강하고 강수량이 적은 기상조건일 때 해염입자의 농도가 높으며, 공간적으로는 해안으로부터의 거리가 가까운 곳에서 해염입자의 농도가 높게 나타났다.

3. PM10의 평균농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 48.73, 21.69, 31.71, 49.28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났고 입경별 농도분포는 0.9, 4, 9.5 μm 에서 peak를 보이는 삼산형분포를 보였으며 PM10 중의 해염입자의 평균농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 2.74, 2.83, 4.83, 4.79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났고 입경별 농도분포는 4, 9.5 μm 에서 peak를 보이는 이산형분포를 보였다.

4. PM10 중의 해염입자는 평균 84%정도가 입경이 2.1 μm 이상인 조대입자 영역에 존재하며 16%는 미세입자 영역에 존재하였다. 그리고 PM10에 대한 해염입자

의 질량분율은 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 0.06, 0.13, 0.15, 0.10으로 나타났으며 입경별로는 최대 61%까지 나타났고 해안으로부터의 거리가 가까울수록 기여도가 높게 나타났다.

5. TSP의 일별 평균농도는 $67.70\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났고 TSP 중의 해염입자의 일평균농도는 $8.45\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. TSP에 대한 해염입자의 기여율은 Site-A, B, C, D에서 각각 16.45, 14.34, 13.90, 11.62%로 나타났다. TSP 중의 해염입자의 농도와 TSP에 대한 해염입자의 기여율이 해안으로부터의 거리가 멀어질수록 낮게 나타났으며 TSP 중 수용성 이온성분에 대한 해염입자의 기여율도 해안으로부터의 거리가 증가함에 따라 감소하였다.

6. 해염입자의 생성량은 풍속이 강할수록 많아지며 풍속이 강하여 많이 생성된 해염입자는 수송과정에서의 침강현상으로 인해 해안으로부터의 거리에 따라 감소하는 정도가 크게 나타나며 육풍이 불 때보다 해풍이 불 때가 해염입자가 멀리까지 수송되며 강수가 있는 날이 강수가 없는 날보다 해안으로부터의 거리가 증가함에 따라 해염입자의 농도가 많이 감소함을 보였다.

VI. 참고문헌

- 강공언, 강병욱, 김희강, 1992, 해안지역과 도시지역 강수의 화학적 성상에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(3), 191-197.
- 강공언, 이상윤, 강병욱, 김희강, 1994, 해안지역 대기부유입자상 물질의 특성에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 20(4), 1-9.
- 강병욱, 1988, 도시대기중 해염입자의 부하에 관한 연구, 건국대학교 대학원, 석사학위논문.
- 김기현, 이강웅, 1998, 해양환경의 에어로졸 화학-농도와 함량비를 이용한 이온성 분간의 관계에 대한 추론, 한국대기보전학회지, 14(2), 143-152.
- 김용표, 2000, 해염성분에 의한 에어로졸 물성변화 모사 연구, 한국대기환경학회지, 16(2), 113-120.
- 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선, 2003, 제주도 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
- 대기환경보전법, 2005.
- 문승탁, 1992, 부유입자상물질에 대한 해염입자의 기여도에 대한 연구, 건국대학교 대학원, 석사학위논문.
- 송정화, 2005, 제주도 대기부유분진의 입경별 조성특성, 제주대학교 대학원, 석사학위논문.
- 신훈중, 1995, 대기부유분진 중 입경에 의한 미량금속원소의 농도분포에 관한 연구, 경희대학교 대학원, 석사학위 논문.
- 양한섭, 전은주, 김영일, 옥근, 1999, 대기에어로졸의 체류시간과 화학조성, 한국환경과학회지, 8(1),51-59.
- 양희준, 2002, 제주 연안에서의 입자상 물질의 건성침적 플럭스의 추정에 관한 연구, 제주대학교 대학원, 석사학위논문.
- 이승복, 배귀남, 김용표, 진현철, 윤용석, 문길주, 2002, 황해도 덕적도의 대기 에어로졸 특성, 한국대기환경학회지, 18(4), 305-316.

- 이영재, 1994, 도시대기중 해염입자에 의한 Nitrate의 추정, 건국대학교 대학원, 석사학위 논문.
- 천만영, 이영재, 김희강, 1994, 서울시 부유분진 중 해염입자에 의한 입자상 nitrate농도, 한국대기보전학회지, 10(3), 191-196.
- Blanchard. D. C., 1963, The electrification of the atmosphere by particles from bubbles in the sea, *Progress in Oceanography*, 1, 73-112.
- Butler. J. D., 1979, *Air Pollution Chemistry*, Academic Press.
- Christian E. Junge, 1963, *Air Chemistry and Radioactivity*, Academic Press.
- Christopher, S. Martens, Jerome J. Wesolowski, Robert C. Harriss and Robert Kaifer, 1973, Chlorineloss from Puerto-Rican and Sanfrancisco bay area marine aerosols, *Journal of Geophysical Research*, 78, 8778-8792.
- Erickson, E., 1959, The yearly circulation of chloride and sulfate in nature, *Tellus*, I (11), 317-403.
- Erickson, E., 1960, The yearly circulation of chloride and sulfate in nature, Meteorological, Geochemical and Pedecological implications, *Tellus*, II (12), 63-109.
- Exton, H. J., Latham, J. and Park. P. M., 1985, The production and dispersal of marine aerosol. *Journal of the Royal Meteorological Society*, 111, 817-837.
- Godish, T., 1985, *Air Quality*, Lewis Publishers Inc., pp.39-44.
- Gras, J. L. and Ayers, G. P., 1983, Marine aerosol at southern mid-latitudes, *Journal of Geophysical Research*, 88, 10661-10666.
- Green, W. D., 1972, Maritime and mixed maritime continental aerosols along the coast of Southern California, *Journal of Geophysical Research*, 77, 5152-5160.
- 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.

- Junge, C. E., 1972, The cycle of atmospheric gases—natural and man-made, *Quart, Journal of the Royal Meteorological Society*, 98, 711-729.
- Peter A and Ka-ming Wai, Tanner, 2004, Wind-dependent sea salt aerosol in a Western Pacific coastal area, *Atmospheric Environment*, 37(7), 911-919.
- Keene, W. C., A. A. P. Pszenny, D. J. Jaco, R. A. Duce, J. N. Galloway, J. J. Schultz-Tokos, H. Sievering, and J. F. Boatman, 1990, The geochemical cycling of reactive chlorine through the marine troposphere, *Global Biochemistry Cycles*, 4, 407-430.
- Keisuke Suzuki, 1987, Spatial distribution of chloride and sulfate in the snow cover in Sapporo, Japan, *Atmospheric Environment*, 21, 1773-1778.
- Kulkarni, M.R., Adiga, B.B., Kapoor, R.K. and Shirvaikar, V.V., 1982, Sea salt in coastal air and its deposition on porcelain insulators, *Journal of Applied Meteorology*, 21, 350-355.
- Levaggi D. A., 1976, Total anthropogenic suspended particulate as derived from chemical analysis of chloride and Silicate on high volume samples, *Journal of Air Pollution Control Association*, 26, 554-558.
- Lovett, R.F., 1978, Quantitative measurement of air borne sea salt in north Atlantic, *Tellus*, 30, 358-364.
- Marianne G., and William B. Z., 2001, Microhydrodynamics of flotation processes in the sea surface layer, *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 34, 327-348.
- Marks, R., 1990, Preliminary investigations on the influence of rain on the production, concentration, and vertical distribution of sea salt aerosol, *Journal of Geophysical Research*, 95C, 22299-22304.
- Mats E. R. and Gustafsson, Lars G., 2000, Inland transport of marine aerosols in southern Sweden, *Atmospheric Environment*, 34(2), 313-325.
- Perkins Henry C, 1974, *Air Pollution*, N. Y. Mcgraw-Hill Inc.

- Peter Warneck, 1988, Chemistry of the Natural Atmosphere, Academic Press. Inc.
- Roman Marks, Krystyna Kruczalok, Katarzyna Jankowska and Malgorzata Michalska, 2001, Bacteria and fungi in air over the Gulf of Gdansk and Baltic sea, Journal of Aerosol Science, 32(2), 237-250.
- Roman Valach, 1967, The origin of the gaseous form of natural atmospheric chlorine, Tellus, XIX(3), 509-516.
- Roy M. Harrison and Casimiro A. Pio, 1983, size differentiated composition of inorganic atmospheric aerosols of both marine and polluted continental origin, Atmospheric Environment, 17, 1733-1738.
- Satoshi Kadowaki, 1976, Size distribution of atmospheric total aerosol sulfate, ammonium and nitrate particulates in the Nagoya area, Atmospheric Environment, 10(1), 39-43.
- Sequeira R. and F. Lung, 1995, A critical data analysis and interpretation of the pH, ion loadings and electrical conductivity of rainwater from the Territory of Hong Kong, Atmospheric Environment, 29(18), 2439-2447.
- Stern, A. C., 1977, Air pollution, Volume I, II, N. Y., Academic Press Inc.
- Tsunogai, S., Saito, O., Yamada, K. and Nakaya, S., 1972, Chemical composition of oceanic aerosol, Journal of Geophysical Research, 77, 5283-5292.
- Walter W. Berg and John W. Winchester, 1977, Organic and inorganic gaseous chlorine concentrations in relation to the particle size distribution of chloride in the marine aerosol, Journal of Geophysical Research, 82(37), 5945-5953.
- Willison, M. J., Clarke A. G. and Zeki E. M., 1989, Chloride Aerosols in Central Northern England, Atmospheric Environment, 23(10), 2231-2239.

감사의 글

지난 2년은 제 생애 가장 기억에 남을 소중한 시간이었습니다. 지난 대학원 생활동안 참으로 많은 분들이 저를 지켜봐 주시며 아낌없는 도움을 주셨기에 이렇게 작지만 소중한 결실을 맺을 수 있었습니다.

먼저, 바쁘신 와중에도 부족함이 많은 저를 충고와 격려로 다독여 주시고 논문이 완성되기까지 많은 조언과 지도를 해주신 허철구 교수님께 깊이 감사드리고 존경합니다. 논문심사에 있어 면밀한 검토를 해주시고 자상한 충고와 조언을 해주신 이기호 교수님, 조은일 교수님께 진심으로 감사드리며 많은 가르침과 관심을 주신 오윤근 교수님, 허복 교수님, 감상규 교수님, 이용두 교수님께 깊은 감사드립니다.

시료채취 장비에 도움을 주신 조인숙 선생님, 김형철 선생님, 송영철 선생님, 시료채취 장소에 많은 도움을 주신 한석광 선생님, 강도훈 선생님, 김영수 선생님, 이성선 선생님, 시료분석과정에 도움을 주신 송상택 선생님께도 감사드립니다.

항상 마음 써주신 박용이 교수님, 많은 관심으로 조언해주신 류성필 선생님, 이준호 선생님, 강진영 선생님, 강경호 선생님, 송희경 선생님, 김대경 선생님, 신우석 선생님, 김현석 선생님, 진유경 선생님, 현경자 선생님께도 감사의 마음을 전합니다.

실험실 선배로서 도움을 줘야했던 내게 오히려 많은 관심과 격려로 응원해준 대경오빠, 명선오빠, 일봉오빠, 상민오빠, 재훈오빠, 미영, 지윤 은정, 지향, 혜영, 용하, 순철, 윤미, 안영, 영준, 기호, 형준, 희승 졸업 후에도 후배를 위해 끊임없는 관심과 애정으로 많은 도움을 줬던 송정화 언니, 강옥경 언니, 양수미 언니, 김수미 언니, 희준오빠, 동진오빠, 대준오빠, 태권오빠, 민철오빠 그 외 우리 대기 실험실 가족 모두에게 고맙다는 말을 전합니다.

논문 쓰는 동안 서로 의지하고 격려하며 동고동락했던 홍성민, 허미란 학형과 굵은 일 마다않고 묵묵히 도와준 동명오빠, 상일오빠, 득영오빠, 경필오빠, 수윤, 선영, 경봉 그 외 여러 선·후배님께 감사를 표하며 항상 나의 안부를 물어오며 더불어 용기를 북돋아주었던 소중한 혜숙언니, 정휴언니, 미선언니, 희정언니, 명선언니, 문숙, 유리, 수미, 경림, 미정, 지선, 경희, 민, 지현, 은주! 너무 고맙고 모두에게 항상 좋은 일만 가득하길 바랍니다.

마지막으로 나의 곁에서 든든한 버팀목이 되어 묵묵히 지켜봐주신 존경하는 부모님, 논문 작업으로 셋째 딸의 빈자리를 채워준 소중한 숙언니, 행석오빠 동생 경란, 경빈에게 이 작은 결실을 바칩니다.

새로운 도전을 시작하며...

김 경 연