

碩士學位論文

제주 연안에서의 입자상 물질의  
건성침적 플럭스의 추정에 관한 연구



濟州大學校 大學院

環境工學科

梁喜隼

2002 年 12 月

# 제주 연안에서의 입자상 물질의 건성침적 플럭스의 추정에 관한 연구

指導教授 李 起 浩

梁 喜 隼

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함



2002 年 12 月  
제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

梁喜隼의 工學碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 許 喆 九 印

委 員 甘 相 奎 印

委 員 李 起 浩 印

濟州大學校 大學院

2002 年 12 月

# Estimation of Dry deposition Flux of Particulate Matter over Coastal Area in Jeju Island, Korea

Hee-Jun Yang

(Supervised by professor Ki-Ho Lee)

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

2002 . 12 .

This thesis has been examined and approved.

December, 2002

Department of Environmental Engineering  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

Summery .....	v
I. 서론 .....	1
II. 이론적 배경 .....	4
1. 해수면에 대한 건성침적의 국내외 연구동향 .....	4
2. 건성침적플럭스의 산정 .....	6
1) 상부층(Constant flux layer)에서의 난류 전달 속도( $V_h$ ) .....	8
2) 하부층(Deposition layer)에서의 전달 속도( $V_\delta$ ) .....	12
3. 질량입경분포(MSDs)를 고려한 침적플럭스의 산정 .....	15
1) 1-step method .....	16
2) 100-step method .....	17
3) 8-step method .....	18
III. 재료 및 방법 .....	21
1. 현장 측정 .....	19
1) 시료 채취 지점 .....	19
2) 기상관측 및 시료 채취 .....	20
(1) 기상 관측 .....	20
(2) 시료 채취 .....	20
3) 전처리 및 분석 .....	21
(1) 수용성 성분 .....	21
(2) 미량원소 성분 .....	22
2. 건성침적모델 .....	23
IV. 결과 및 고찰 .....	25

1. 입경별 농도 분포 특성 .....	25
1) 질량농도 .....	25
2) 조성 특성 .....	26
(1) 이온 수치 .....	26
(2) 수용성 성분 .....	28
(3) 미량원소 .....	31
3) 질량중양입경(MMD) .....	38
2. 건성침적속도 .....	41
1) 성분별 건성침적속도 .....	41
2) 건성침적속도의 변동 특성 .....	42
3. 건성침적플럭스 .....	49
V. 결론 .....	54
VI. 참고문헌 .....	56



## List of Figures

Fig. 1. Schematic diagram of two-layer model for particle dry deposition to water, including the effects of wave breaking and particle growth at high relative humidity .....	7
Fig. 2. Map of sampling site .....	19
Fig. 3. Size distributions of TSP measured at Hamduk, Jeju Island .....	26
Fig. 4. Correlation of cation with anion .....	27
Fig. 5. Size ditribution of soluble ion concentrations measured at Hamduk, Jeju Island .....	30
Fig. 6. Comparison of size fractional concentrations between $\text{SO}_4^{2-}$ and nss- $\text{SO}_4^{2-}$ .....	32
Fig. 7. Molar ratio of $\text{NH}_4^+$ to $\text{SO}_4^{2-}$ with (a) fine mode and (b) coarse mode particles .....	33
Fig. 8. Windrose of the third sampling period .....	34
Fig. 9. Size distribution of trace elements measured at Hamduk, Jeju Island .....	35~37
Fig. 10. Variation of wind speed, relative humidity and dry deposition velocities for various particles during the first sampling period .....	44
Fig. 11. Variation of wind speed, relative humidity and dry deposition velocities for various particles during the third sampling period .....	45
Fig. 12. Dry deposition velocities of hydrophobic particles with wind speed, for each sampling period .....	47
Fig. 13. Variation of transfer velocity of hygroscopic particle of $0.54 \mu\text{m}$ with the relative humidity at the deposition layer .....	48

## List of Tables

Table 1. The stability correlation is determined based on the Monin-Obukhov stability parameter .....	10
Table 2. The mean free path of air at $1.01325 \times 10^5$ Pa by Jennigs .....	11
Table 3. The ratio of the value of $\sigma$ for various electrolytes to that for a ammonium sulfate .....	14
Table 4. Aerodynamic particle size for a cascade impactor used in this study .....	21
Table 5. Specified parameters introduced in model .....	24
Table 6. Average elemental concentrations for the particle size fractions in Hamduk, Jeju Island .....	38
Table 7. Comparison of concentrations in TSP and MMDs with results of the other researchers .....	40
Table 8. Flux-mean deposition velocities, together with other results ..	42
Table 9. Dry deposition fluxes calculated by 1-step and 8-step methods .....	50
Table 10. Yearly dry deposition fluxes of the each elements with results of the other researchers at other coastal sites .....	53

## Summery

The purpose of this study was to estimate the dry deposition fluxes of the various paticle-bound chemical species at the clean coastal area. For this purpose, the particulate matters were sampled using the 8 stage cascade impactor from April to September, 2002 at Hamduk, Jeju Island. The chemical analyses were also carried out to determine the chemical composition of particulate matter in order to understand the characteristics of size distribution and to calculate the size-segregated dry deposition fluxes, for various components.

In this study, dry deposition velocity was calculated using the two-layer deposition model proposed by Pryor(1999). The model employed in this study included the effects of the enhancement of the transfer due to the bubble burst, the diffusional transfer and the particle growth due to high relative humidity in the laminar surface layer near the water surface.

Dry deposition fluxes for various components were estimated as the product of the atmospheric concentration and the dry deposition velocity calculated the model previously mentioned. The deposition flux was calculated using two approximations; (i) by identifying the MMD(namely 1-step), and (ii) by considering the size distributions given by cut off size of impactor(namely 8-step).

From this study, several conclusions can be obtained.

The soluble species originated from the sea spray were bimodally distributed with two peaks at about 5.25  $\mu\text{m}$  and 2.7  $\mu\text{m}$ . Sulfate and ammonium were concentrated in the fine mode with a peak at about 0.54  $\mu\text{m}$ . Nitrate and  $\text{K}^+$  were evenly distributed in the overall size range.

The elemental species originated from sea spray and/or crust were dominated in the coarse particles beyond the size of 3.3  $\mu\text{m}$ , showing similar distribution pattern

with that of soluble ions originated from sea salts.

However, the elements originated from the anthropogenic sources were concentrated in the submicronic particles.

Comparing the dry deposition fluxes estimated by two approximations, that is, 1-step and 8-step approximations, the difference between the values of two fluxes were very large in the case of the species having the small MMD.

Finally, over coastal area in Jeju Island, yearly dry deposition fluxes of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$ , which were related to the eutrophication, were  $123.0 \text{ kg/km}^2/\text{yr}$  and  $36.4 \text{ kg/km}^2/\text{yr}$ , respectively.



## I. 서론

대기로부터 오염물질이 제거되는 침적현상 가운데 강수에 의하지 않고 직접적으로 수표면이나 지표면에 침강 혹은 흡착되는 과정을 건성침적(dry deposition)이라고 하는데, 이는 대기 중에 존재하는  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $NH_3$  그리고  $NH_4NO_3$  등과 같은 기체상이나 입자상 화합물질을 제거함에 있어서 중요한 역할을 한다(Kramn 등, 1995). 일부 지역에서는 대기로부터 질소성분들과 같은 중요한 영양분의 수송 역할을 제공하기도 한다. 특히 폐쇄만과 같은 일부 해양환경에서는 이와 같은 영양염의 유입량 증가로 인해 조류의 이상 번식(algal bloom)현상이 이제는 아주 일반적인 현상으로 취급되고 있다. 이러한 조류의 이상번식은 생태계의 생산력, 건전성 및 생태학적 다양성 이외에도 수질 및 인간 건강에도 밀접한 관련이 있다고 할 수 있다. 연안으로의 영양염 유입은 주로 하천을 통해 이루어지지만 대기-수표면 교환에 의한 수계로의 영양염 유입도 상당한 비중을 차지한다고 알려져 있다.

Paerl(1995)은 덴마크 연안역에서 질소 부하량의 10~50%가 대기에서 기인한다고 보고했고, Asman 등(1995)은 총질소의 1/3이 대기에서 기인하며 그 중에서 3/5이 입자상 물질의 건성침적에 의한 것이라고 보고하고 있다. 그리고 Chesapeake Bay의 퇴적물 표층에서 관찰되는 과잉의 Cu, Pb, Zn 등은 대기 침적에 기인한다고 보고 되기도 했다. Christophe등(1997)은 유럽의 Ligurian sea에서 대기로부터의 전체 유입량 중에서 Cd는 50%, Pb는 81%가 건성침적에 의한 것이라고 했다. 또한 Jasna 등(1998)은 연안지역, 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 건성침적량이 중요하게 고려할 필요가 있다고 판단된다.

대기 중 입자는 각 종 물질의 건성침적플럭스를 결정하게 되는데, 이는 입자 자체

가 미량물질들의 수송 경로로써의 역할을 할 뿐 아니라 미량기체의 배출원(sources) 또는 흡수원(sinks)으로써 작용하기 때문이다. 즉 입자 그 자체가 영양염이나 독성물질의 생태계로의 수송체로써 작용하게 된다. 이러한 수표면으로의 입자의 건성침적은 기상조건, 대기 중 농도, 표면의 형태와 조건 그리고 입자의 물리·화학적 특성에 의해서 결정된다.

이러한 입자의 건성침적과정을 이해하고 평가하기 위해서는 감응이 빠른 난류 측정 장치와 농도 측정 장치를 이용한 직접 측정이 필요하지만 장비가 고가이고 다루기 힘들며 해면상에서 오염물질의 변동량을 측정하기가 아주 곤란하므로 일반화되지 못하고 있다. 일부에서는 플라스틱 판, 폴리에틸렌 통 등 갖가지 고체 표면을 이용하여 건성침적량을 직접 측정하는 시도를 하여 어느 정도 성과를 얻기도 하였다. 그러나 사용되는 대체 표면의 기하학적 형태가 물질의 채취량에 영향을 크게 미칠 뿐 아니라 자연 상태의 물성을 그대로 재현하기가 사실상 불가능하다는 문제점이 여전히 남아있다. 따라서 일반적으로는 부유분진을 입경별로 분리 포집할 수 있는 장비를 이용하여 질량농도와 입경자료를 확보하고 동시에 기상관측을 실시하여 기상자료를 확보함으로써 건성침적속도를 계산하고 이를 근거로 농도를 곱하여 플럭스를 구하는 방법이 가장 일반화되어 있다.

이처럼 청정한 해양지역에서 건성침적량을 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 청정 해역에서의 배경농도에 관한 자료 등이 부족하기 때문에 많은 제약이 따르게 된다.

제주도는 중국, 한국, 일본이 접하는 동중국해의 한 가운데에 위치하여 인위적 오염원의 영향이 거의 없는 청정한 지역이므로 제주 연안에 대한 각종 대기 오염물질의 침적속도를 평가하면 동북아 지역의 배경 침적속도를 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 입경 분리 포집 장치를 이용하여 부유분진의 농도, 입경 자료

및 기상관측 자료를 수집하고 이를 토대로 건성침적속도를 계산하고 제주 연안지역에  
서의 대기 중 입자상 물질의 건성침적플럭스 수준을 평가해보고자 하였다.



## II. 이론적 배경

### 1. 해수면에 대한 건성침적의 국내외 연구동향

대기 오염 물질들이 환경에 미치는 영향중에서 건성침적의 중요성이 크게 부각되고 있지만, 건성침적과정은 수용체 표면의 특성, 대상지역의 기상 및 국지적인 오염원 등에 의해 상당한 영향을 받으며 아주 미세한 입자에 대한 정보와 지식의 부족 때문에 측정과 평가에 있어서 현재까지도 많은 불확실성을 내포하고 있다. 따라서 건성침적과정을 해석하고 평가하기 위해서는 직접 측정을 필요로 한다. 그 중에서 대기 오염물질의 건성침적량을 산출하기 위한 가장 직접적인 방법으로는 감응속도가 매우 빠른 난류 측정 장치와 농도 측정 장치를 이용하는 것인데, 장비가 고가이고 다루기가 힘들기 때문에 이 방법은 널리 쓰이지 못하고 있다.

그리고 일부 연구자들은 주로 Teflon판, 여러 가지 형태의 여지, 폴리에틸렌 통, 비이커, cylindrical jars, 그리고 페트리 접시와 같은 고체 표면들을 대체 표면으로 사용하여 건성침적량을 직접 측정하고자 하는 시도를 해왔다(박정호 등, 2000). 건성침적량을 측정하기 위해서 대체표면을 사용하면 침적된 물질들을 직접 분석하고 평가할 수 있으므로 측정된 자료와 모델을 통해 예측된 결과 사이의 비교가 가능해져 차츰 그 중요성이 인식되고 있다. 그러나 이러한 대체 표면을 사용한 많은 연구들은 채취 기기의 기하학적 형태로 인해 채취되는 물질의 양이 상당히 큰 영향을 받으며 자연상태의 물성을 그대로 구현하기가 곤란하기 때문에 건성침적을 직접적으로 측정하기 위한 일반적인 방법으로 채택하는 데에는 여전히 많은 문제점을 내포하고 있다(Arimoto 등, 1986). 따라서 보통 Cascade Impactor 와 같이 부유 분진을 입경별로 분리 포집할 수 있는 시료 채취 장비를 사용하여 측정한 질량농도와 입경분포자료 및 기상 측정 장비를 통하여 수집한 기상자료를 이용하여 건성침적모델을 수행함으로써 건성침적속도( $V_d$ )를 산출하고 여기에 대기 중 물질의 농도(C)를 곱하여 건성침적 플럭스(F)를 계산하도록 하는 것이 일반적인 추세이다. 하지만, 이러한 건성침적

모델을 적용함에 있어서 필요한 모델 입력변수들에 대한 구체적인 정보가 부족하기 때문에 모델에 내재된 문제점들의 해결, 모델의 개발 및 발전에 커다란 장애가 되고 있는 실정이다. 따라서 입자상 물질들의 질량입경분포에 대하여 폭넓고 정확한 지식이 필요하다고 할 수 있겠다.

대기-해수면의 경계면을 통과하는 에어로졸 입자의 건성침적은 대상오염물질의 수송에 기여하지만, 수표면에서 입자의 건성침적속도를 산출하기 위해 가장 객관적으로 채택될 수 있는 표준화된 측정법은 아직까지 만들어지지 않았다. Wesely(1981), Williams(1981) 그리고 Sievering(1982) 등은 Eddy flux technique 을 사용하여 침적속도의 직접 측정을 시도하였지만, 수표면 근처에서의 에어로졸 입자 크기에 관한 상대습도 구배의 부분적인 영향 때문에 연구의 결과를 일반화시키는 데는 많은 불확실성을 내재하고 있었다. 따라서 침적속도의 직접 측정에 내재된 어려움을 피하기 위해 Mcdonald(1982), Meszaros(1982), Arimoto(1985) 등은 해염과 미량원소들의 질량입경분포(MSDs)에 관한 정보와 함께 그것들의 대기-해수면간의 교환율을 추정하기 위하여 입자의 건성침적모델을 사용해왔다(Arimoto 등, 1988).

대기로부터 수표면으로의 입자상 물질의 건성침적플럭스를 예측함에 있어서 기본이 되는 이론적인 접근방식은 Slinn and Slinn(1980)에 의해서 제시되었고, Arimoto(1985), Dulac(1989), Steiger(1989) 등에 의해서 응용되어 왔다. 이들 대부분은 해양 표면으로의 건성침적을 대략 10 m 이하의 하부 대기를 두 개의 층으로 구분해서 해석하고 있다(Fig. 1). 상부층(constant flux layer)에서는 입자의 수송이 주로 대기 난류(turbulence)와 중력침강(gravitational settling)에 의해서 이루어지는 반면에, 대기-해면 경계면에 인접한 하부층(deposition layer)에서는 브라운 확산과 흡습성 입자의 성장, sea spray, whitecap 등에 의한 충돌, 차단이 지배적인 요인으로 작용한다. 이와 관련해서 대기-해면 경계층은 준 라미나 (quasi-laminar) 층으로 간주되기 때문에 대기 난류는 입자의 수송에 관해서 직접적인 영향을 가하지 않는 것으로 간주한다. 이러한 모델에서는 침적층에서의 입자 전달속도를 계산함에 있어서 수표면을 평탄한 면(smooth surface)으로 간주하였기 때문에 바람에 의해 발생하는 파도에 의한 영향들을 고려하지 않았다. 그 후 Williams(1982)는 수표면은 풍속에 따라서 평탄한 면(smooth surface)과 거치른 면(broken surface)이 혼합된 형태로 존재하는 것으로 간주하여, 이에 대한 제반 영향 즉, wave breaking에 의해 발생하는 bubble 또는

spray에 의한 입자의 세정을 고려하여 주었다. 또한 기온과 수온의 차이를 이용하여 대기 안정도를 안정(stable)과 불안정(unstable)으로 구분하여 침적속도를 계산하였다. Hummelshoj(1992)와 Pryor 등(1999)은 Williams(1982)에 의해 제시된 침적속도모형을 더욱 발전시켜서 bubble burst, spray formation, wave breaking에 의한 대기 중 입자의 세정과 대기 안정도에 의한 침적속도에 미치는 영향 등을 더욱 구체적으로 설명할 수 있게 하였다. 따라서 본 연구에서는 Pryor 등(1999)에 의해서 제시된 침적속도모형을 근간으로 하여 입자상 물질의 침적속도를 계산하고자 하였다.

## 2. 건성침적플럭스의 산정

본 연구에 적용하고자 하는 모델은 수학적으로 입자의 건성침적속도를 계산함에 있어서 다음과 같이 표현할 수가 있다.

참조고도  $z=h$ 인 상부층에서의 건성침적 플럭스는,

$$F_{z=h} = V_h(\chi_h - \chi_\delta) + V_{g,d} \cdot \chi_h \quad (1)$$

여기서,  $V_h$ 는 대기 난류에 의해 물질이 전달되는 속도를 나타내며,  $V_{g,d}$ 는 건조한 상태의 입자 직경에 관한 중력침강속도이다.

수표면 경계층 인근의 하부 침적층, 즉 점성 저층(viscous sublayer)에서의 플럭스는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$F_{z=\delta} = V_\delta(\chi_\delta - \chi_i) + V_{g,w} \cdot \chi_\delta \quad (2)$$

여기서,  $V_\delta$ 는 침적 층에서의 물질의 전달속도,  $V_{g,w}$ 는 습윤한 상태의 입자 직경에 관한 중력침강속도이다.  $V_h$ 와  $V_\delta$ 에 대해서는 이후에 기술하기로 한다. 그리고  $\chi_h$ 와  $\chi_\delta$ 는 상부층과 하부층에서 대상 물질의 농도를 나타내며  $\chi_i$ 는 경계면(interface)에서의 농도를 나타낸다.

일반적으로 침적 플럭스는 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$F_{z=h} = V_d(\chi_h - \chi_i) \quad (3)$$

해수면이라는 수용체 표면의 특성상 입자의 재비산을 무시할 수 있으므로  $\chi_i=0$ 으로 하여 식(1), (2), (3)을 연립하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{V_d} = \frac{1}{(V_h + V_{g,d})} + \frac{1}{(V_\delta + V_{g,w})} - \frac{V_{g,d}}{(V_h + V_{g,d})(V_\delta + V_{g,w})} \quad (4)$$

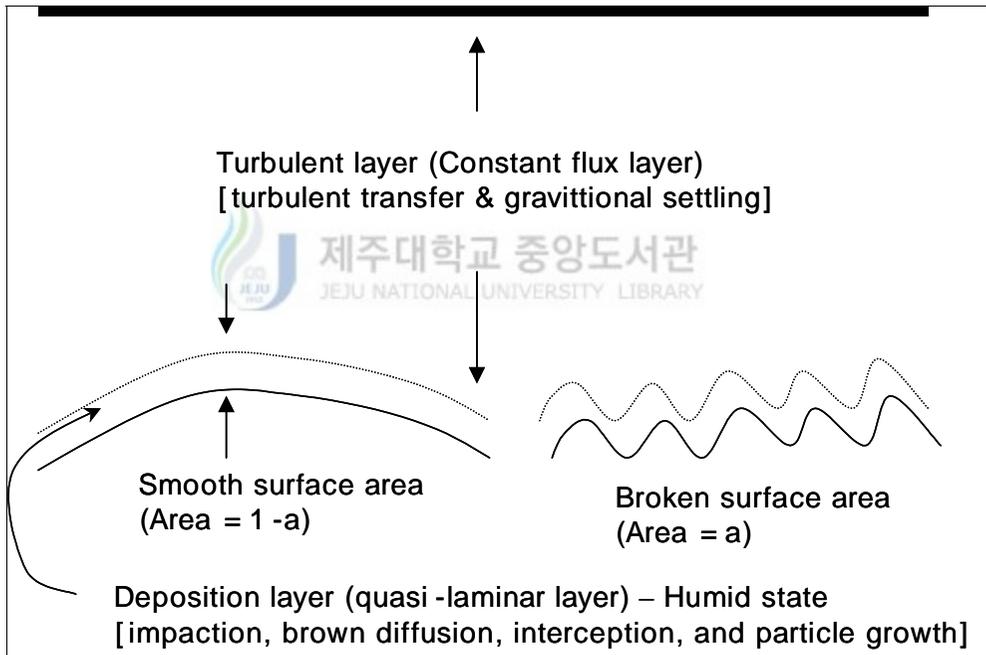


Fig. 1. Schematic diagram of two-layer model for particle dry deposition to water, including the effects of wave breaking and particle growth at high relative humidity(Slinn and Williams, 1982).

식 (4)의 우변 첫 번째 항은 상층에서의 물질의 전달에 따른 저항, 두 번째 항은 침적 층이라 불리는 하층에서의 전달 저항을 나타낸다. 따라서 대상 물질의 침적속도의 역수는 상층과 하층의 직렬 전달 저항의 총괄적인 합과 같다. 하지만, 이러한 직

렬 전달저항의 총괄적인 합은 식 (4)에서와 같이 중력침강에 의해서 감소된다. 그리고 입자의 수송과정이 단순히 중력침강에만 의존한다면 식 (4)는  $V_d = V_{g,d}$ 가 되어 건설침적은 상층과 하층의 여러 가지 관련한 인자에 관계없이 중력침강에만 의존한다는 것을 알 수 있다.

앞에서의 과정들을 통하여 최종적으로는 식 (5)와 같이 유도될 수 있다.

$$V_d = \frac{(V_h + V_{g,d})(V_\delta + V_{g,w})}{V_h + V_\delta + V_{g,d}} \quad (5)$$

식(5)에 나타난 각각의 항들에 대해서 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

1) 상부층(Constant flux layer)에서의 난류 전달 속도( $V_h$ )

Fig. 1에서처럼 대기를 두 개의 층으로 구분하여 고려할 경우, 그 중 상부층에서의 난류 전달 속도는 다음과 같이 주어진다.

$$V_h = \frac{1}{ku_* [\ln(z/z_0) - \Psi_h(z/L) + \Psi_h(z_0/L)]} \quad (6)$$

여기서  $k$  는 von Karman 상수를 의미한다. 이러한 관계식을 볼 때  $V_h$  를 예측하기 위해서는 사전에 공기역학적 표면 거칠기 고도( $z_0$ )와 공기의 마찰속도( $u_*$ )에 관한 정보가 먼저 파악되어야 한다. 마찰속도( $u_*$ )는 난류의 강도를 측정하는 데에 편리하고 유용하게 사용되며, 풍속이 직접 측정되는 경우에 마찰속도를 해양에서의 전형적인 조건에 대한 항력계수  $C_D$ 로써 추정할 수 있다(Wu, 1988). 풍속과 직접 측정하기가 어려운 바람 응력(Wind stress)사이의 연관성으로 인하여 항력계수는 대기 와 해양간의 운동량 전달을 결정함에 있어서 중요한 변수이다. Wu(1980)는 바람과 항력계수와의 관계를 실험을 통하여 다음과 같이 나타내었다.

$$C_D = (0.8 + 0.065U) \times 10^{-3} \quad (7)$$

이를 마찰속도에 관하여 정리하면 다음과 같은 관계식을 유도할 수 있다.

$$u_* = \sqrt{C_D} U \quad (8)$$

여기서,  $U$ 는 측정 고도에서의 평균 풍속을 나타낸다.

표면의 공기역학적 거칠기 길이( $z_0$ )는 지면에서는 거칠기 요소의 평균고도에 관련되지만 바다위에서는 거칠기 요소가 움직이며 긴 파도 위에 걸쳐서 분포되기 때문에 지면에서와 같이 확대 해석하는 데에는 상당한 어려움이 따른다(Karl, 1996). 바다위에서의 공기역학적 거칠기 길이는 파도를 발생시키고 지속시키는 바람 응력에 비례하며, Charnock과 Businger의 관계식을 결합하여 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} z_c &= au_*^2/g \\ z_s &= 0.11 \nu/u_* \\ z_0 &= z_c + z_s \end{aligned} \quad (9)$$

$z_s$ 는 평탄한 표면에 대한 거칠기 길이를 나타낸다(Businger, 1973). 풍속이 5m/s 이상에서는  $z_c$ 가 지배적이며 3m/s 이하의 풍속에서는  $z_s$ 로 인하여  $C_D$ 가 약간 증가한다. 하지만 대체로 3m/s 이하의 풍속에서 항력계수( $C_D$ )의 변동에 관하여 객관적으로 뒷받침할만한 실험 결과가 거의 없기 때문에 공기역학적으로 평탄한 표면에 대한 거칠기 길이의 사용은 거친 면과 평탄한 면이 연속적으로 전환하는 것으로써 고려되어 식(9)의 형태로 나타난다(Smith, 1988). 또한 이 식은 Hicks와 Liss(1977)가 수표면에 대해서 모수화한 관계식과 유사한 모양을 하고 있다.

Janssen(1997)은 HEXMAX 프로젝트를 통하여 얻은 결과를 이용하여 풍속과 Charnock상수( $a$ )간의 관계를 다음과 같이 나타내었다.

$$\ln a = \ln(gz/u_*^2) - k/C_D^{1/2} \quad (10)$$

그리고 식 (10)을 이용하여 구해지는 모든 Charnock 상수( $a$ ) 자료에 대하여 산술 평균을 함으로써 추정치를 최적화시킨다고 하였다(Janssen, 1997). Janssen(1997)은 약한 풍속의 경우(약 3m/s 이하)에 나타나는 Charnock 상수( $a$ )의 이상치(異常值)를

제외하면 문헌에 보고 되어있는 연안지역에서 통용되는 0.0185에 근접한 값을 나타내었다고 보고하고 있다.

따라서  $a=0.0185$ 라는 값은 주로 공기역학적으로 더 높은 거칠기를 가지며 가파른 파도가 나타나는 연안지역에 대한 바람응력 및 프로파일(Profile)을 모델링 하는데 적절한 값으로 제시되었다(Smith 등, 1975).

안정도 보정함수 ( $\Psi_h$ )는 Monin-Obukhov 안정도 파라미터라고 부르는  $z/L$ 에 기초해서 계산되었으며 양의 값은 안정조건, 음의 값은 불안정조건을 나타낸다. 본 연구에서 Monin-Obukhov 안정도 파라미터인  $z/L$ 은 기온과 수표면 온도의 차이를 이용하여 나타내었다(Williams, 1982).

$$z/L \approx g \cdot (T_a - T_w) \cdot z \cdot \ln(z/z_0) / (T_a \cdot U^2) \quad (11)$$

$|z/L| < 0.05$ 인 경우를 중립 조건으로 간주하였다(Karl, 1996).

안정도 보정함수 ( $\Psi_h$ )는 Pryor 등(1999)에 의해서 제시된 것으로써 Table 1에 나타내었다.

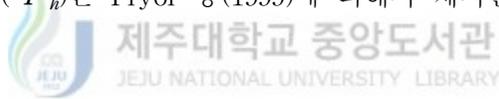


Table 1. The stability correction is determined based on the Monin-Obukhov stability parameter

Monin-Obukhov stability parameter	Stability correction
$z/L > 0.05$	$\Psi_h = -5z/L$
$z/L < -0.05$	$\Psi_h = 2 \ln[(1 + x^2)/2]$ $x = (1 - 15z/L)^{1/4}$
$ z/L  < 0.05$	$\Psi_h = 0$

입자의 건성침적속도의 크기는 브라운 확산, 소용돌이(eddy)확산과 중력침강의 함수로써 중력침강으로 인한 입자의 전달속도는 다음과 같이 주어지며,

$$V_g = \left[ \frac{g}{18\mu} (\rho_p - \rho_{air}) d^2 \right] C \quad (12)$$

큰 입자에 있어서 주요 저항원은 매질의 점성인 반면, 작은 입자나 입자가 아주 희박한 매질에서는 점성이 더 이상 중요하지 않게 되고, 지배적인 저항 메커니즘은 입자에 부딪히는 기체분자의 관성이다(Parker, 1995).

Stokes 법칙에서는 입자크기에는 최저한계가 있는데 입자의 직경이 매우 작아서 매질의 평균 자유 행로(mean free path)에 근접할 때, 매질이 완전한 연속체가 아니기 때문에 입자가 받는 저항력이 Stokes 법칙에 의해 예측된 것보다 작다는 것이 밝혀져 있으며, 반면에 입자 직경이 평균 자유 행로와 비슷하게 되면 입자는 더 이상 연속체로서 유체를 감지하지 못하고 분산분자로서 감지한다. 따라서 입자는 기체분자 사이를 미끄러져 통과할 수 있고, 이 미끄러지는 정도가 Stokes 법칙에 영향을 주어 입자의 실제 항력을 감소시킨다.

Cunningham 보정계수는 이러한 영향에 대해 Stokes의 항력계수를 보정하는 것이며 입자 직경이  $1\mu\text{m}$ 보다 작은 입자에 대해서는 항상 적용하여야 한다. Cunningham 보정계수는 다음과 같이 계산되어진다(Wark and Warner, 1991, Reist, 1995).

$$C = 1 + \frac{\lambda}{d} [2.514 + 0.8 \exp(-0.55 \frac{d}{\lambda})] \quad (13)$$

여기서  $\lambda$ 는 기체의 평균 자유 행로로써  $0^\circ\text{C}$ 에서 약  $0.064\mu\text{m}$ 의 크기를 갖으며 다음과 같이 보정될 수 있다.

$$\frac{\lambda}{\lambda_o} = \left(\frac{\mu}{\mu_o}\right) \left(\frac{P_o}{P}\right) \left(\frac{T}{T_o}\right)^{1/2} \quad (14)$$

여기서 첨자 “o”는 표준 상태에서의 기압, 습도, 온도, 점도를 의미한다.

Table 2. The mean free path of air at  $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$  by Jennings(1988)

Temp.(K)	Relative Humidity(%)		
	0	50	100
288.15	0.06391	0.06389	0.06386
293.15	0.06543	0.06544	0.06548
296.15	0.06635	0.06538	0.06647
298.15	0.06691	0.06701	0.06714

unit ;  $\mu\text{m}$

2) 하부층(Deposition layer)에서의 전달 속도(  $V_\delta$  )

약  $0.1\mu\text{m}$  이하의 매우 작은 입자들의 경우에 침적속도는 입경이 감소함에 따라서 증가하게 되는데, 이는 브라운 확산에 기인한 것이다. 이러한 브라운 확산은 다음과 같이 표현 될 수 있다(Dulac 등, 1989; Arimoto and Duce, 1986; Williams, 1982).

$$D_B = (2.38 \times 10^{-7} / d_w)(1 + 0.163/d_w + 0.0548 \frac{\exp(-6.66d_w)}{d_w}) \quad (15)$$

$d_w$ 는 대기와 해수 경계면의 습한 표면 부근에서 입자의 평형입경(equilibrium size) 즉, 습윤 입경( $d_w$ )을 나타낸다.

하부층(deposition layer)을 통과하는 전달속도는,

$$V_\delta = (1 - \alpha_{bub})(cu_* S_c^{-0.5} Re^{-0.5} + u_* 10^{-3/S_c}) + \alpha_{bub} \left( \frac{u_*^2}{U} + Eff(2\pi r_{drop}^2)(2z_{drop}) \frac{q_{drop}}{\alpha} \right) \quad (16)$$

식 (16)에서 우변의 첫째 항은 확산 전달에 관련된 부분이며, 둘째 항은 bubble burst 활동에 의한 하향 입자 운동량의 증가에 관련된 것이다. 첫째 항에서 상수  $c$ 는 분자 확산 층의 두께, 공기역학적 거칠기 길이와 거칠기 요소의 물리적인 고도에 대한 비율의 함수로써 Hummelshoj 등(1992)은 1/3, Pryor(1999)의 연구에서는 1/9 등으로 상수로써 적용하였지만 본 연구에서는 측정된 기상자료와 문헌에 보고된 관계식을 이용하여 공기역학적 거칠기 길이, 거칠기 요소의 물리적인 고도 및 분자확산 층의 두께를 구함으로써  $c$  값의 평균을 산출하여 적용하였다. 분자 확산 층( $\Delta\delta$ )의 크기는 Kudryavtsev 등(2001)에 의해서 주어진 점성과 마찰속도와의 관계를 이용하였다.

$$\Delta\delta = 10 \nu / u_* \quad (17)$$

확산층의 점성저층 내부에서는 풍속의 구배는 직선적이며, 그 바로 위에서는 대수적인 형상을 나타내는 것으로 알려져 있다. 바다위에서 거칠기 요소의 물리적 고도  $H = 0.167U$ 로써 유추할 수 있다(Andreas 등, 2001). 따라서  $c = 1/(\Delta\delta\sqrt{H/z_o})$ 로

서 구해질 수가 있다.

$\alpha_{bub}$ 은 bubble의 파열에 따른 비표면적이다.  $S_c$ 는 Schmidt Number로써  $S_c = \nu/D_B$ 와 같이 주어지며,  $Re$ 는 Reynold Number로서  $Re = u_* z_0/\nu$ 와 같이 주어진다. 여기서  $D_B$ 는 Brownian diffusivity로써 표면 가까이의 층류층에 대하여 계산되기 때문에 상대적으로 습도가 높아지는 해수면 근처에서의 평형입경을 계산하여야만 한다. 그에 대한 평형입경은 식 (18)과 같이 주어진다.

$$d_w = \sigma_\epsilon d_d^\beta \quad (18)$$

여기서  $\sigma_\epsilon$ 와  $\beta$ 는 상대습도와 에어로졸 조성의 함수로써 Fitzgerald(1975)에 의해서 다음과 같이 주어졌다.

$$\beta = \exp\left(\frac{-0.00077S}{1.009 - S}\right) \quad \text{for} \quad 0.81 \leq S \leq 0.995 \quad (19)$$

여기서  $\beta$ 값은 입자 중의 수용성물질의 질량 비율과 화학조성에는 크게 영향을 받지 않는다. 식 (18)을 가정함에 의해서 유도된 최대오차는 3% 이하로 알려져 있다 (Fitzgerald, 1975).

순수한  $(NH_4)_2SO_4$  입자에 대하여 상대습도에 대한  $\sigma_\epsilon$ 의 의존성은 다음과 같이 표현되어진다.

$$\sigma_1[(NH_4)_2SO_4] = 1.2 \exp\left(\frac{-0.066S}{\phi - S}\right) \quad (20)$$

여기서  $\phi$ 는,

$$\phi = \begin{cases} 1.058 & , S \leq 0.97 \\ 1.058 - \frac{0.0155(S-0.97)}{1.02 - S^{1.4}} & , 0.97 \leq S \leq 0.995 \end{cases}$$

$\sigma_\epsilon$ 는 각각의 입경 구간에 대해서 질량이 지배적인 성분(예: NaCl,  $(NH_4)_2SO_4$  등)

에 대하여 Fitzgerald(1975)에 의해서 사용된 값들을 사용하여 보정되며, 시료 분석 자료를 해석함으로써 추정된 불용성 물질에 대하여 보정한다. Fitzgerald(1975)에 의해서 제시된 값들을 여러 가지 성분에 대하여 Table 2에 다시 나타내었다. 불용성 물질에 대한 보정은 Fitzgerald(1975)에 의해서 제시된 다음과 같은 관계식에 의해서 행해질 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_\epsilon}{\sigma_1} &= 1 - k_1(1 - \epsilon) - k_2(1 - \epsilon^2) \\ k_1 &= 10.2 - 23.7S + 14.5S^2 \\ k_2 &= -6.7 + 15.5S - 9.2S^2 \end{aligned} \quad (21)$$

$\epsilon$ 는 물을 흡수하지 않는 물질의 분율, 즉 불용성 물질의 질량 분율을 나타내며, 전체 시료에 대하여 계산된 평균값을 사용하였다.  $\sigma_1$ 에서 아래첨자 “1”은  $\epsilon=1$ 을 나타내고 있다.

Table 3. The ratio of the value of  $\sigma$  for various electrolytes to that for a ammonium sulfate(Fitzgerald, 1975)

	$(NH_4)_2SO_4$	$NH_4NO_3$	$NaNO_3$	$NH_4Cl$	$CaCl_2$	$NaBr$	$NaCl$	$MgCl_2$	$LiCl$
$\frac{\sigma[\text{electrolyte}]}{\sigma[(NH_4)_2SO_4]}$	1.00	1.06	1.17	1.23	1.29	1.32	1.35	1.41	1.54

이러한 분석을 함에 있어서의 가정은 준 라미나 층(quasi-laminar layer)의 두께가 매우 작음에도 불구하고 흡습성 입자들은 그 안에서 열역학적인 평형을 이룬다는 것이다. 이것은 상대습도가 변화한 이후의 평형에 도달하기 위한 특성시간이 약  $10^{-7}$ s 정도로 매우 빠르기 때문에 합리적인 것으로 평가되고 있다(Pilinis 등, 1989). 그리고 Fitzgerald의 관계식을 적용함에 있어서 주의할 점은  $0.05 \sim 5\mu\text{m}$ 의 입자에 대해서 가장 명확하다는 것이다.

Eff는 입자들이 spray drops에 의해서 포집되는 효율이다. Hummelshoj 등(1992)은 그들의 연구에서 spray drops의 도달거리( $z_{\text{drop}}$ )를 0.1m로 설정하였다.  $\alpha$ 는 whitecap에 의해서 뒤덮여진 면적을 의미하는데 이는 Wu(1988)의 경험식을 사용하여 계산할

수 있다. 그리고 whitecap의 모든 면에서 bubble의 파열이 쉽게 이루어진다고 가정하여  $\alpha_{bub} = \alpha$ 로 두게 된다.

Bubble burst로 인해서 두 가지 유형의 droplet이 생성된다. 첫 번째는 수면아래에서 상승하는 기체 bubble이 자유 표면에 도달하게 되므로 bubble의 cap과 인접한 기체 사이에서 형성된 film은 빠르게 흘러나가게 되고 결국 작게 파열된다. 이때 분출된 얇은 film 파편들을 “film droplets”이라고 나타낸다. 두 번째는 움푹 패여서 갈라진 bubble cavity가 붕괴되는 것이다; 이 때 표면파는 수렴하고 위쪽으로 높은 속도로 liquid jet을 발생시키며, 이렇게 생성되는 jet의 연속적인 파편들을 “jet drops”이라고 한다(Georgescu 등, 2002). Jet drop은 수표면의 수력회복에 의해서 형성되어서 비교적 크기 때문에 수표면으로 빠르게 떨어진다. Film droplet은 그보다 훨씬 작기 때문에 대기 중에서 긴 체류시간을 갖는다(Pryor 등, 2000). Jet drop의 개수는 한 번 파열에 10개를 초과하지 않으며 직경이 증가할수록 그 개수는 줄어 든다. 처음 배출된 jet drop은 원래의 bubble크기의 약 1/10 정도이다(Georgescu 등, 2002). 한 개의 bubble에서 10개의 jet drop이 발생한다고 가정하면 spray drop의 플럭스는  $q = 10(100\alpha)$ 로써 계산할 수 있다. Sea spray의 입경은 질량 최빈치값으로 볼 때 약  $50\mu\text{m}$  정도인 것으로 알려져 있다(Fairall 등, 1999).

Whitecap coverage는 안정도의 영향과 결합된 바람 응력과 관련되기 보다는 오히려 주로 풍속과 관련된다. 그러나 Wu(1988)는 자신의 연구에서 whitecap coverage를 바람의 마찰속도와 관련시켜서 재분석하여 다음과 같이 제시하였다.

$$\alpha = 0.2 \times 10^{-6} u_*^3 \quad (22)$$

### 3. 질량입경분포(MSDs)를 고려한 침적플럭스 산정

이전에 건성침적은 대상 원소를 운반하는 입자의 질량중양입경(MMD)에 해당하는 침적속도만을 사용하여 계산되곤 하였다. 하지만 침적플럭스를 계산하기 위하여 대상 원소들의 전체 질량입경분포(MSDs)를 고려하는 것이 필수적인 것으로 인식되고 있

다.

입자의 입경분포도는 입경 간격으로 정규화시킨 각각의 질량농도의 누적확률(y축)과 cascade impactor 각 단별 공기역학적 입경을 대수확률지상에 나타내어서 질량 중앙입경(MMD)과 기하표준편차를 구한다.

건성침적플럭스의 계산에 있어서 질량입경분포(MSDs)를 고려하고 결과에 대한 그들의 영향을 검토하기 위하여 여러 가지 접근 방식을 사용할 수 있다. 이 중에서 가장 간단한 방식은 cascade impactor에서의 분리된 입경별 분포를 그대로 고려하는 것이다(McDonald 등, 1982). 그리고 cascade impactor로 실측된 입경 분포 자료를 토대로 하여 하나의 질량 중앙 입경(MMD)만을 파악하여 입경 분포를 표현하거나 실측된 입경 분포 자료를 연속적인 입경 분포로 간주하여 입경구간을 실측에 의한 것보다 세분화하여 설명하는 방식을 이용할 수 있다. 후자의 경우 입경구간의 수는  $(100\%/x\%)$ 이며 분포는 각 입경구간의 중앙입경으로써 나타내어진다.

#### 1) 1-step method



1-step 방식은 cascade impactor로 실측된 입경 분포 자료에서 추정된 하나의 대표 입경인 MMD에 대한 단일 침적속도를 산출하고 각 원소 성분의 전체 농도와 곱함으로써 플럭스를 산출한다.

$$F_1 = CK(\sigma) V_d(MMD) \quad (23)$$

여기서,  $\sigma$ 는 누적 대수 확률 분포에서의 질량중앙입경(MMD)에 해당하는  $D_{50\%}$ 와 누적 확률이 84.13%인  $D_{84.13\%}$ 와의 비( $D_{84.13\%}/D_{50\%}$ )를 나타내는 기하표준편차이다. 그리고  $V_d(MMD)$ 는 대상 물질의 질량중앙입경(MMD)에 대한 침적속도를 나타내며 C는 대기 중의 농도를 나타낸다.

$K(\sigma) = \sigma^{2 \ln \sigma}$ , 항상  $K(\sigma) \geq 1$  이며  $K(\sigma) V_d(MMD)$ 는 대수 정규 입경분포에 대한 플럭스 평균 침적속도(Flux-mean deposition velocity)이다(Slinn, 1983). 이것은 질량 중앙입경, MMD와 기하표준편차,  $\sigma$ 를 가지는 대수 정규 분포에서의 입경분포에 의해서 크게 영향을 받는다. 그러므로 이러한 방식의 계산에서는 조대입자(coarse

particles)의 침적속도가 미세입자(fine particles)의 침적속도보다 압도적으로 크기 때문에 질량중양입경(MMD)에 대한 단일 침적속도에 대수 정규 분포에서의 기하표준편차( $\sigma$ )에 대하여 산출한  $K(\sigma)$ 를 가중시킴으로서 전체 질량 입경 분포를 고려해주는 것이다.

따라서 대수 정규 분포에서의 기하표준편차( $\sigma$ )에 의해서 침적플럭스가 상당한 편차를 나타낼 수 있다.

## 2) 100-step method

100-step method는 각 성분의 입경구간을 전체 질량농도의 1%를 포함하는 100개의 구간으로 통계기법을 사용하여 나누어서 각각의 구간에 대하여 침적속도를 산출하여 다음과 같은 방식에 의해서 플럭스를 계산하는 방식이다.

$$F_{100} = C/100 \sum_{i=1}^{100} V_d(D_i) \quad (24)$$

Cascade impactor로서 실측된 입경 분포 자료를 연속적인 입경 분포라고 가정하고 총 질량의 x%에 해당하도록 입경구간을 나누어 처리하는 방식 중의 한 가지로써 100 step으로 입경구간을 나누게 되면 각 입경구간에 대해 총 질량의 1%씩 할당된다. 각각의 구간에 대한 중앙입경은  $D_{0.5}$ ,  $D_{1.5}$ ,  $D_{2.5}$ ,  $\dots$ ,  $D_{99.5}$ 로써 주어지게 된다. 여기서  $D_{0.5}$ 과  $D_{99.5}$ 는 각각 0.5%와 99.5%의 누적 질량 분율에 해당되는 입경구간의 중앙입경을 나타낸다.

100-step method는 전체를 100개의 구간으로 나누어서 계산함으로써 1-step method, 8-step method보다 침적플럭스를 산출함에 있어서 더욱 상세한 방식이라 할 수 있다. 하지만, 100-step method를 이용함에 있어서 입경구간을 통계기법을 사용하여 구분함으로써 이에 따른 통계기법 상의 차이가 발생할 수 있다는 단점이 있다.

### 3) 8-step method

시료 채취 장치가 몇 개의 단(stage)로 입경 분리하는가에 따라서 그 분리 입경을 그대로 적용하는 방법을 보면, 본 연구에서와 같이 입경 분리가 8단으로 이루어지는 경우에 대해서는 8-step 방식이라고 할 수 있다. 8-step method의 경우에는 Impactor 각 단에서의 질량농도와 각 단에서의 각각의 분리입경에 대해 산출한 침적 속도를 결합시켜서 각 단의 부분 플럭스를 구하고, 각 단별 부분 플럭스의 합계를 계산함으로써 전체 침적플럭스를 구한다.

$$F_8 = \sum_{i=1}^8 C_i V_d(D_i), \quad (25)$$

여기서,  $C_i$ 는  $i$  번째 단(stage)에서의 질량농도를 나타내며,  $V_d(D_i)$ 는  $i$  번째 단(stage)에서의 중앙입경에 대한 침적속도를 나타낸다.

이러한 방식으로 계산하는 것은 분진 분리 포집장치로부터 직접적으로 주어지는 입경분포를 고려한다는 점에서 단순하다고 할 수 있지만, 각각의 입경구간별로 침적 플럭스를 산출함으로써 1-step method의 방식보다는 더욱 상세하게 각 성분들의 질량입경분포 특성을 반영시킬 수 있다는 장점이 있다.

### III. 재료 및 실험방법

#### 1. 현장 측정

##### 1) 시료 채취 지점

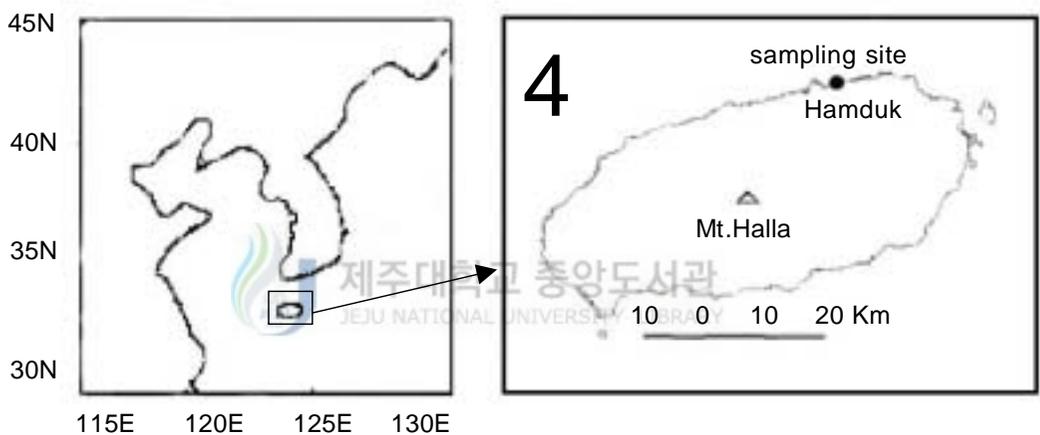


Fig. 2. Map of sampling site.

대기 중에서 제주도 연안으로 침적되는 입자상 물질의 화학적 조성과 건성침적플릭스를 평가하기 위해서는 해상에서 측정이 이루어져야 하지만 측정의 어려움과 고가의 장비를 필요로 하기 때문에 현실적으로 불가능하다고 여겨진다. 또한 해수면 상에 장비를 설치하여 분석 가능한 시료양을 확보할 수 있을 동안 측정하기가 현실적으로 어렵고, 고가의 장비가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 최대한 바다와 인접한 해안가에서 측정이 이루어졌다.

시료 채취 지점은 동경 126~127°, 북위 33~34°에 위치한 제주도 북제주군 조천읍 함덕리 소재 해양과 환경연구소 부지 내의 해안과 가장 인접한 건물 옥상에 대기 중 부유분진을 입경 구간별로 포집하기 위하여 cascade impactor를 설치하였으며, 국지

기상을 측정하기 위하여 기상 측정 장치를 같은 장소에 설치하였다. 설치 장소는 밑물과 썰물을 평균하여 해안가로부터 약 15m정도, 대략적으로 평균 해수면으로부터 4m정도 높은 곳에 위치하고 있다. 또한 시료 포집 장치의 전방 270°~90° 방향이 바다를 향하고 있으며 연안 해역으로부터 매우 가까운 곳에 위치하고 있기 때문에 연안 해역의 정보를 얻는데 용이하다고 할 수 있겠다.

주변에 위치한 건물은 모두 시료 채취 지점보다 낮은 곳에 위치하고 있으며 오염 물질을 배출할 수 있는 특정 발생원이 주변에 위치하지 않고 있다.

## 2) 기상관측 및 시료 채취

### (1) 기상 관측

해수면 상에서의 기상자료를 수집하기 위해서 분진 시료 채취지점과 동일한 위치에 기상관측 장비(Rainwise corporation, model; wireless WS-2000)를 설치하여 풍속, 풍향, 상대습도, 기온을 직접 측정하였으며 수온은 제주 검조소에서 제주시 앞바다에 대해서 측정한 일평균 자료를 수집해서 이용하였다. 기상관측은 매5분간의 자료를 시료채취기간 동안 계속하여 PC로 수집하였으며 이 저장된 자료를 이용하여 1시간 평균 자료로 전환시켜서 침적속도의 산출에 이용하였다.

### (2) 시료 채취

본 연구에 사용된 부유 분진의 포집장치는 다단계 분진 포집기(8 stage non viable cascade impactor)를 사용하였으며 포집기간 동안의 평균 공기유량은 공기역학적 입경범위를 유지하기 위해서 1CFM(약 28.8 L/min)이 유지되도록 조절하였으며, 강우, 바람 및 주변 환경으로부터의 직접적인 영향을 배제하기 위하여 PVC(Polyvinyl Chloride)재질로 제작된 Shelter내에 고정시켰다. Shelter의 지붕은 사방으로부터 공기의 유입이 방해 받지 않도록 충분한 여유 공간을 두고 설치하였으며, vaccum pump와 cascade impactor 사이는 약 1 M 정도 이격시켜 시료 채취에 대한 배기의 영향이 최소화되도록 하였다.

본 입경분리 장치의 각 단별 분리입경 범위는 Table 4와 같다.

Table 4. Aerodynamic particle size for a cascade impactor used in this study

Stage	1	2	3	4	5	6	7	backup
Size range, $\mu\text{m}$	>5.8	4.7-5.8	3.3-4.7	2.1-3.3	1.1-2.1	0.65-1.1	0.43-0.65	<0.43
$\overline{D}_p, \mu\text{m}$	10	5.25	4.0	2.7	1.6	0.88	0.54	0.25

시료의 포집을 위하여 사용된 여지는 미량원소와 이온성분을 분석할 때 여지 자체의 blank 농도가 낮은 장점을 가지고 있는 membrane filter (Whatman 사의  $\phi=80\text{mm}$ , pore size= $1.0 \mu\text{m}$ )를 각 단별로 사용하였다.

포집된 시료는 현장에서의 오염을 최소화하기 위하여 파라필름으로 밀봉하여 회수하였다. 회수된 시료 Filter는 즉시 실험실로 운반하여 데시케이터에서 항량하여 무게를 측정하였으며, 시료채취 전·후의 무게차이로써 각 단별로 포집된 분진량을 구하였다.

시료는 분석을 위하여 전처리 하기 전까지 페트리 디쉬에 넣어 파라필름으로 밀봉한 후  $4^\circ\text{C}$ 로 냉장 보관하였다.

입자가 포함된 여지는 전처리 하기 전에 시료 성분이 떨어져 나가지 않도록 주의하면서 filter를 약 절반으로 자른 후 절반은 수용성 성분 분석, 나머지 절반은 미량원소 성분 분석에 사용하였다.

시료를 전처리 함에 있어서 사용되는 핀셋, 가위 등의 도구는 사용하기 전에 항상 에탄올을 적신 거즈(gauze)로 닦아내어 이물질 제거시켰으며 분석에 사용되는 용기는 세척용 브러쉬를 가지고 물로 씻은 후 약 24시간 정도 물에 담가둔 후 다시 3차 증류수( $18\text{M}\Omega \text{ DI water}$ )로 세척하는 과정을 2회 이상 반복한 후 사용하였다.

### 3) 전처리 및 분석

#### (1) 수용성 성분

분진 중 수용성 성분을 분석하기 위해서 절단된 여지를 Test tube에 넣고 3차 증류수( $18\text{M}\Omega \text{ DI water}$ ) 30ml를 가한 후 약 2분간 Vortex 발생기를 이용하여 vortex가

시험관 뚜껑 내부에 닿지 않도록 주의하면서 흔들어 주었다. 이후에 수욕상에서 Sonicator를 사용하여 30분간 초음파 추출하였다. 반복하여 약 2분간 Vortex기를 이용하여 Shaking한 후에 Whatman사의 직경 13mm, Pore size 0.45 $\mu$ m PVDF syringe filter를 사용하여 여과한 후 여액을 분석 시료로 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> 양이온과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> 음이온은 Ion Chromatography법으로 동시에 분석하였고, 이 때 사용된 eluent는 음이온의 경우에는 1.8mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/1.7mM NaHCO<sub>3</sub> 이며, 양이온의 경우에는 4mM Tartaric acid/0.75mM PDCA 이다. 표준용액은 Aldrich사의 1급 표준시약과 초순수(17.8M $\Omega$ )를 사용하여 실험실에서 조제하였다.

## (2) 미량원소 성분

미량원소 성분을 분석하기 위한 여지는 분진 시료가 묻어있는 부분이 하방향으로 향하게 하여 건조시킨 상태의 추출용 Vessel에 넣고 질산(HNO<sub>3</sub>)과 염산(HCl)이 3:1의 비율로 조제된 혼합용액을 12ml가하였다.

Vessel에 혼합용액을 가한 후 Vessel cap을 닫고서 CUP(contents under pressure)에 Vessel을 연결한다. 다음으로 전체 CUP에 대한 Control Vessel로써 1번 CUP에만 압력감지 도관과 온도감지 장치를 연결한다.

Vessel Number순서대로 추출기내에 삽입하여 추출기를 작동시킨다. 추출기의 운전 조건을 10분간 추출기내의 온도를 175 $^{\circ}$ C까지 가열시킨 후 약 4분 30초 동안 175 $^{\circ}$ C의 온도를 유지시키도록 하며 이후에 8분간 상온까지 냉각시키도록 조작한다. 이때 추출기내의 최대압력이 350psi 이하로 유지되어야 하며 수시로 온도와 압력을 체크해야 한다.

시료의 추출에 사용된 열분해 장치는 CEM사의 MARS 5 (Microwave Accelerated Reaction System)를 사용하였다.

분석시에는 미량원소에 따라 농도에 차이가 크기 때문에 농도가 상대적으로 높게 나오는 성분과 낮게 나오는 성분들로 나누어 정량 분석하였다. 분석시에 사용된 혼합 표준액은 농도가 높은 원소들에 0.1, 1.0, 5.0 mg/ $\ell$  수준으로 농도가 낮은 원소들에 대해서는 0.01, 0.1, 1.0 mg/ $\ell$  수준으로 조제하였다. 농도가 높은 성분들로는 Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, S의 성분들이 해당되었고, 기타 Ba, Pb, Ti, Cu, V, Mn, Zn, Cr, Ni, Cd,

Mo, Sr, Co의 성분들은 농도가 상대적으로 낮은 성분들이다. 분석조건은 Auxiliary flow = 0.5 L/min, Nebulizer flow = 28.06 psi, Pump rate = 130 rpm 이며 아르곤 가스를 사용하였다.

시료를 분석함에 있어서 검출한계(Detection Limits)는 시료의 추출에 사용되었던 질산/염산 혼합용액을 5번 반복 분석한 표준편차( $\sigma$ )의 3배( $3*\sigma$ )를 이용하였다. 미량원소 측정을 위하여 검량선 작성 후 표준액(STD)의 농도를 측정하여 검량을 실시하였으며 매 시료수의 약 1/3을 측정된 후에 표준액을 다시 측정하여 기기의 안정성을 주기적으로 확인하였다. 이 연구에서는 field blank를 사용하여 배경 오염에 의한 영향을 고려하였으며 시료의 분석에 있어서 blank보다 낮은 값을 나타낸 시료에 대해서는 검출한계 이하로 가정하여 나타내지 않았다.

## 2. 건성침적모델의 입력자료



본 연구에서 시간별 평균 자료인 풍속, 상대습도, 기온과 수온의 기상 인자와 해수면에서의 bubble burst, wave breaking, spray formation 등과 관련된 모델입력변수들을 Table 5에 요약하여 나타내었다. 이 중에서 TSP에서 불용성 성분의 비율을 나타내는  $\epsilon$ 값은 총 5회의 분진 시료에 대해서 구해진 불용성 성분의 비율을 산술평균한 0.534를 사용하였다. 모델 입력자료 중에서 기온, 상대습도, 수온, 풍속과 같은 기상관련 변수들과  $\epsilon$ 값은 본 연구에서 실측된 값을 모델 입력 자료로써 사용하였다. 그리고 입자의 밀도와  $r_{drop}$ ,  $z_{drop}$ ,  $q_{drop}$ ,  $u_*$ ,  $\alpha$ , Eff 는 문헌(Wu, 1988; Pryor, 1999)에서 제시된 수치와 방정식을 이용하여 구해진 수치를 입력 자료로써 사용하였다.

Table 5. Specified parameters introduced in model

Parameter	Specified parameter
Size of particle	8 classes
Wind speed(U)	use the hourly measured data
Relative humidity	use the hourly measured data
Sea surface temperature(°C)	use the daily measured data
Frictional velocity( $u_*$ )	$\sqrt{C_D U}$
Surface roughness length( $z_0$ )	use Charnock eq. ( $au_*^2/g + 0.11\nu/ u_*$ )
Particle density(g/cm <sup>3</sup> )	
dry state	2.1
wet state	1.1
Eff	
-capture efficiency of particles by spray drops	0.5
$r_{\text{drop}}$ (cm)	
-average radius of the spray drop	0.005
$z_{\text{drop}}$ (cm)	
-average height the spray drops reach	10
$Q_{\text{drop}}$	
-flux of spray drop from surface	10(100 $\alpha$ )
$\alpha$	
-sea surface area covered by whitecaps	$0.2 \times 10^{-6} u_*^3$ ; $u_*$ (cm/s)
$\epsilon$	
-the fraction of non-water absorbing mass	use the measured data

## IV. 결과 및 고찰

### 1. 입경별 농도분포 특성

일반적으로 대기 중 부유분진의 생체에 미치는 영향을 평가함에 있어서 에어로졸 입자의 분포는  $2.5\mu\text{m}$ 이하의 미세입자(fine particles)와 그 이상의 공기 역학적 입경을 가지는 조대입자(Coarse particles)로 나누어서 분류하고 있다. 그렇지만 주요한 무기 성분에는 황산염, 질산염이나 암모늄염 등과 같은 2차 화합물들이 포함되어 있으므로 최근에는  $2\mu\text{m}$ 이하의 입경을 보다 세분화하여 대략  $0.2\mu\text{m}$ 의 MMD를 지나는 가장 작은 mode를 응축 mode(condensation mode),  $0.7\mu\text{m}$ 에서 최고 농도를 나타내는 보다 더 큰 mode인 droplet mode로서 구분하고, 통상  $3\sim 5\mu\text{m}$ 에서 peak를 지나는 입자에 대해서는 coarse mode라고 구분하기도 한다(Zhaung 등, 1999).

#### 1) 질량농도

Fig.3 은 제주도 함덕 해안가에서 채취된 대기 중 입자(TSP)의 입경별 질량농도분포를 나타낸 것이다. 그림에서 입경별 입자의 농도분포를 보면, 미세입자영역(fine mode)과 조대입자영역(coarse mode)에서 각각 peak를 나타내는 전형적인 bimodal distribution을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 본 조사가 이루어진 제주도 함덕 해안가의 경우 채취 지점 주위에 오염원이 거의 위치하지 않는 바닷가의 청정한 지역이므로 미세입자가 적고 해염에 기인한 조대입자가 비교적 많이 생성될 것으로 보이며, 이로 인하여 coarse mode에서의 농도가 fine mode에 비해서 비교적 높게 나타난 것으로 판단된다.

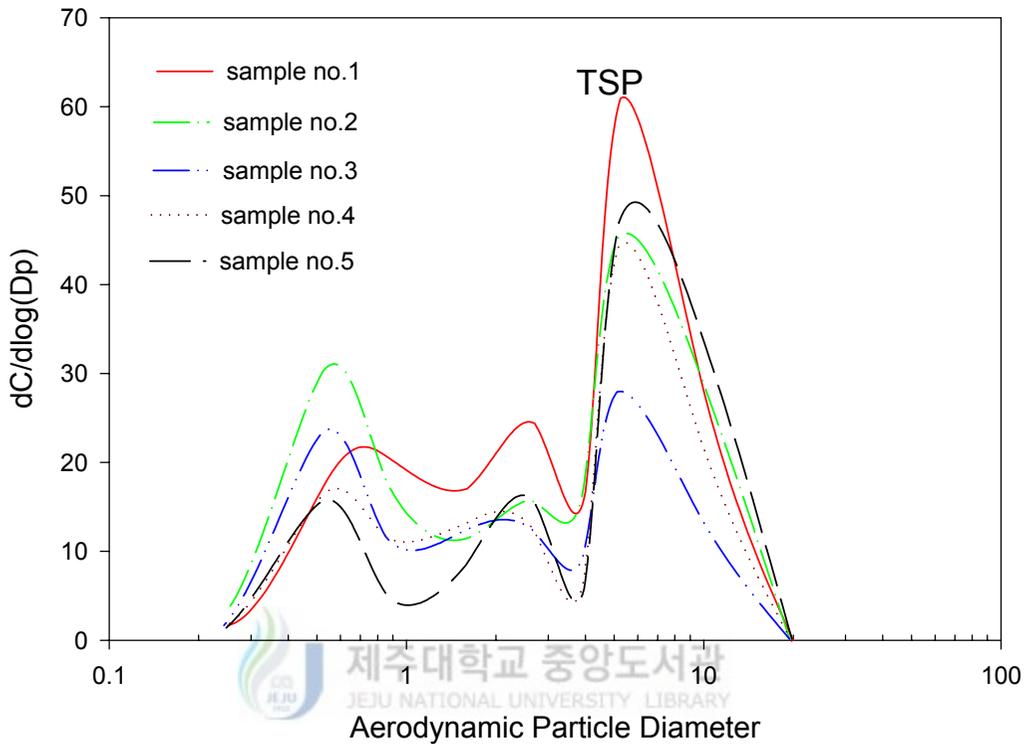


Fig. 3. Size distributions of TSP measured at Hamduk, Jeju Island.

제주도 함덕 해안가에서 채취된 대기 중 입자의 질량중양입경(mass median diameter)은 약  $1.5\mu\text{m}$  정도인 것으로 나타났다. 이는 제주도의 고산 해안가에서 봄철에 조사된 질량중양입경( $2.0\mu\text{m}$ )보다 약간 작게 나타났다(김용표 등, 1999).

Fig.3을 보면 분진 채취 장치의 3단(stage)에 해당하는 입경범위( $3.3\sim 4.7\mu\text{m}$ )에서 농도가 낮아지고 있으며 농도분포 곡선에서 깊은 골을 형성함을 알 수 있다. 이의 원인에 대한 보다 구체적인 검토가 필요하겠다.

## 2) 조성 특성

### (1) 이온 수치

각 성분의 입경별 농도분포에 대한 분석 자료의 신뢰성 및 전반적인 특성을 검토

하기 위하여 음이온과 양이온간의 상관관계를 먼저 분석할 필요가 있다.

입자에 함유된 수용성 이온 성분들의 당량 농도간 상관관계를 각각의 시료 채취 기간에 대하여 Fig. 9에 나타냈다. Fig. 4는 시료 채취 기간별 시료 채취 장치의 각 단(stage)에 대하여 분석된 양이온과 음이온의 총합에 대해서 나타낸 것으로서, 수용성 성분들을 모두 분석할 경우 이온수지 즉 양이온 당량 농도의 합과 음이온 당량 농도의 합은 일치할 것이지만 실제로는 다소간의 차이를 보이게 된다. 본 연구에서도 대체로 양이온의 당량 농도의 합이 음이온의 경우보다 다소 크게 나타나는 경향을 보였다. 이는  $\text{CO}_3^-$  등과 같은 음이온 성분들을 분석하지 않았기 때문에 나타나는 것으로 보인다.

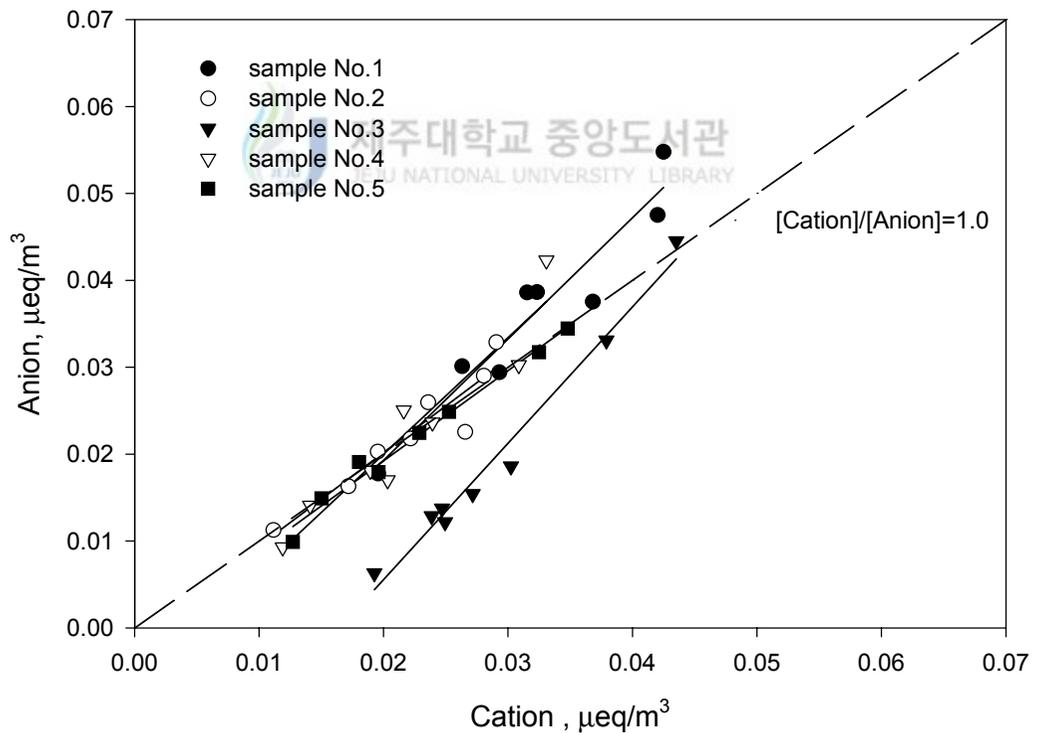


Fig. 4. Correlation of cation with anion.

그림에서 보면, 1차 시료 채취 시기에 포집된 입자의 경우에는 다소 음이온의 비율

이 높게 나타나고 있으며 3차 시료 채취 시기에는 양이온의 비율이 높은 경향을 보였으나 전반적으로 양이온과 음이온의 상관관계를 보았을 때  $r^2$  값이 0.9 이상으로 나타남에 따라 본 연구에서 얻어진 분석 자료는 대체로 신뢰할 수 있는 것으로 판단된다.

## (2) 수용성 성분

Fig. 5 는 제주도 함덕 해안가에서 채취된 입자에 함유된 수용성 성분들의 입경별 질량농도분포를 나타낸 것이다.

그림에서 보면, 입자를 구성하고 있는 성분들 중에 수용성 성분들의 입경별 농도분포를 살펴보면,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  와 같이 주로 해염에 기인하는 것으로 알려져 있는 이온 성분들은  $5.25\mu\text{m}$  와  $2.7\mu\text{m}$  부근에서 높은 농도(peak)를 나타내고 있다. 따라서 이들 성분들은 coarse mode의 입자에 주로 함유된 성분인 것으로 판단된다.

$\text{NH}_4^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 경우에는 약  $5.25\mu\text{m}$ 에서 peak를 보이기는 하지만  $0.54\mu\text{m}$  부근에서 최고 농도를 보이는 것으로 보아서 fine mode의 입자에 주로 함유된 성분임을 알 수 있다. 또한 이들 성분은 주로 인위적인 기원에 의해 나타나는 성분인 것으로 알려져 있다.

$\text{NO}_3^-$ 와  $\text{K}^+$  성분의 경우에 약  $5.25\mu\text{m}$ 에서 최고 peak를 보이는 것은  $\text{Na}^+$  등 해염기원으로 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.6 은  $\text{SO}_4^{2-}$ 와 nss- $\text{SO}_4^{2-}$ 의 입경별 농도분포를 계절별로 나타낸 것이다. 앞에서 이미 언급한 바와 같이  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 fine mode에서 최고 peak를 나타내고 있으며, coarse mode에서도 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 mode에서 보다는 coarse mode에서 peak가 크게 낮아지고 있음을 볼 수 있다. 이로써 보면, 해염기원인  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 대부분 조대 입자에 집중되어 있음을 알 수 있다. 제주도 함덕에서 측정된 입자의  $\text{SO}_4^{2-}$  중 nss- $\text{SO}_4^{2-}$ 가 평균 88%(83~94%범위)정도 수준으로 황산염의 대부분이 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 연

구 결과에서 토양입자에 기인한 Calcium과 Magnesium의 농도가 대략  $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  정도로 아주 낮으므로 토양입자에 기인한  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 거의 미미한 수준일 것으로 판단된다.

$\text{NO}_3^-$ 의 경우에는 인위적인 성분으로 주로 조대 입자 영역에 분포된다고 알려져 있다. Fig. 6 에서 본 바와 같이 대부분 약  $5.25\mu\text{m}$ 에서 최고 peak를 보이지만  $1\mu\text{m}$  근처에서도 상당한 농도를 보이는 특징을 나타냈다.

일반적으로  $\text{NO}_3^-$ 는 조대 입자 영역에 많이 존재하게 되지만, 인위적인 기원에 의한 오염물질의 농도가 높을 때에는  $\text{NO}_3^-$ 가 미세입자 영역에도 존재할 수가 있다.

미세 영역에서의  $\text{NO}_3^-$ 는 인위적인 영향에 의한  $\text{NH}_3$ 에 의한 생성으로 설명되는데, Fig. 6 에서보면  $\text{NH}_4^+$ 의 경우에 fine mode에서의 농도가 높게 나타남을 볼 수 있으며, Wolff 등(1986)은 대서양의 Bermuda 섬에서  $\text{NO}_3^-$ 는 미세입자 영역에 1/3, 조대입자 영역에 2/3로 분포한다고 보고한 바 있다. 그렇지만 본 연구에서는 조대입자와 미세입자영역에서의  $\text{NO}_3^-$ 의 분포비율이 50:50 수준으로 나타나면서 일반적인 해양 청정지역에서의 입경별 농도분포 결과와는 다소 다른 양상을 보였다.

Fig. 7 은 입자 중에 함유된  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$  사이의 몰비에 관한 상관성을  $1\mu\text{m}$ 이하의 fine mode 입경과  $1\mu\text{m}$ 보다 큰 coarse mode 입경별로 구분하여 나타낸 것이다.

$\text{NH}_4^+$ 는 인위기원에 의해서 발생되어 fine mode에 주로 존재하는 것으로 알려져 있다. Fine mode에 존재하는  $\text{NH}_4^+$ 는 암모니아 가스가 산성입자 표면에서 반응하거나 혹은 응축되면서 droplet mode(약 $0.7\mu\text{m}$ 입경)로 축적이 된다. 때로는 암모니아 가스가 일부 산성가스들과의 비균질 핵화 (heteromolecular nucleation) 과정에 의해 condensation mode (약  $0.2\mu\text{m}$ 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. 그러므로 fine mode에서  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$  농도간의 상관관계를 보면 입자내에서의 그들의 공존 여부를 쉽게 파악할 수 있다. 따라서 fine mode내 condensation 및 droplet mode에 대해서  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NH}_4^+$ 의 입경이 거의 동일하다면 이 양자의 절대농도 사이의 상관성은 아주 좋을 것이다. Fig.7에서 보면 fine mode에서 이 양자간에 나타나는 평균 몰 농도비 ( $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ )는  $1.75\pm 0.54$  정도로써 이론적

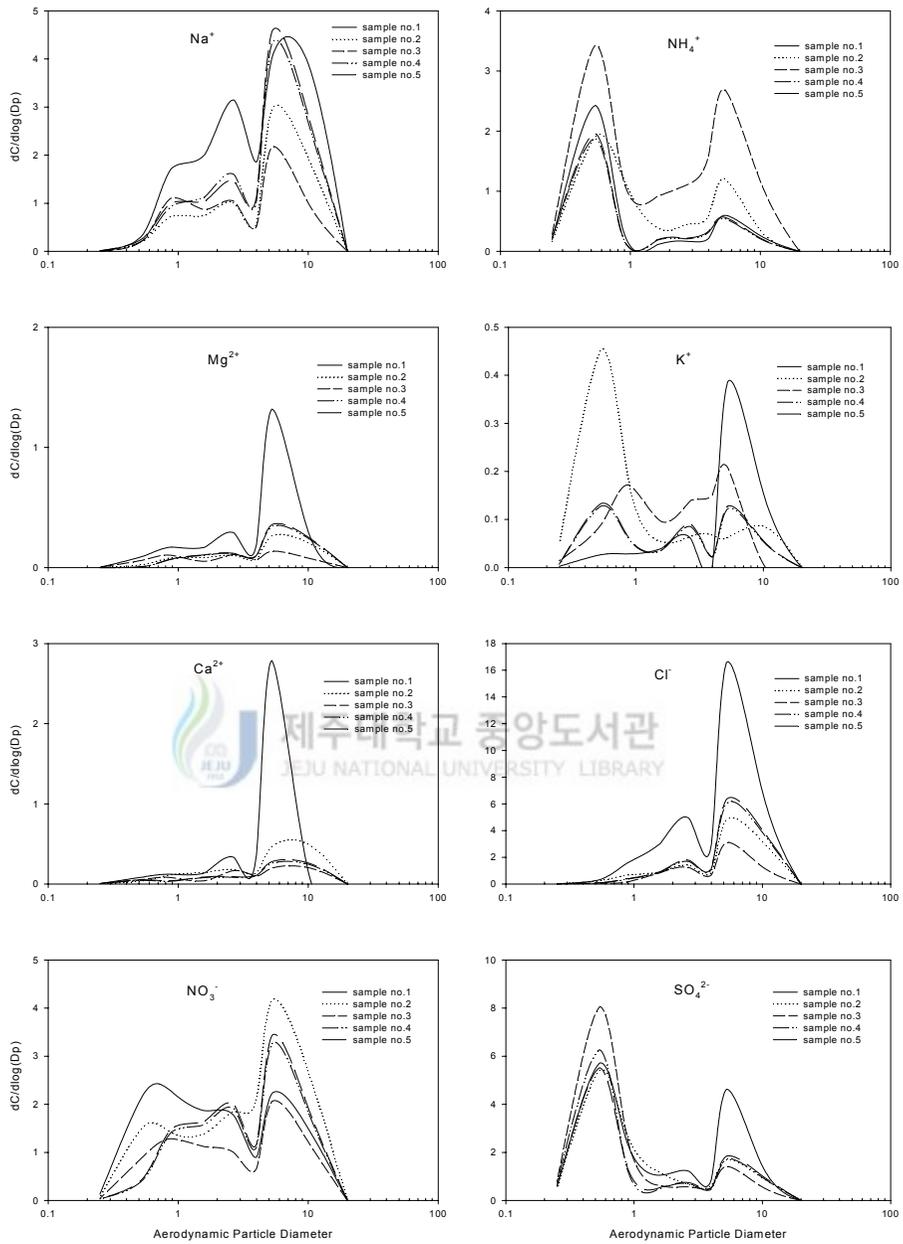


Fig. 5. Size distribution of soluble ion concentrations measured at Hamduk, Jeju Island.

인 화학양론비에 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다.

Coarse mode에 존재하는  $\text{NH}_4^+$ 의 배출원은 정확하게 파악할 수가 없는데, 일반적으로 fine mode의 ammonium 입자가 agglomeration 되므로 coarse mode에 존재하거나 아니면 과잉의 암모니아 가스가 조대입자상에서 황산 혹은 질산과 반응하여 생성되는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 coarse mode의  $\text{NH}_4^+$ 의 농도가 총  $\text{NH}_4^+$  질량의 16~42% 정도로 비교적 많은 양을 차지함은 앞서 언급한 두 과정이 모두 중요하게 작용하고 있기 때문인 것으로 판단된다. 특히 Fig. 4에서 sample No.3의 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. 8에 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. 9).

### (3) 미량원소



Fig. 9 는 제주도 함덕 해안가에서 채취된 대기 중 입자에 함유된 미량원소 성분들의 입경별 질량농도분포를 나타낸 것이다. 그림에서 보면, 전반적으로 미량원소 성분의 입경별 농도분포 형태가 수용성 이온 성분들의 입경별 농도분포 형태에 비해 multi-modal distribution을 보이는 것을 알 수 있다. 즉 수용성 이온 성분에서는 대부분 peak가 둘 정도 나타나는 반면, 대부분의 미량원소 성분들에서는 여러 개의 peak를 보이는 경우도 있었다. 대체로 해염 또는 토양이나 지각기원으로 알려진 성분들에서는 수용성 성분에서 해염기원 성분의 입경분포형태와 유사하게 비교적 단순한 분포 형태를 나타내고 있으나 인위적 기원으로 알려진 원소들에서는 bimodal distribution의 형태를 보이는 경우와 multimodal distribution의 형태를 보이는 경우도 있었다.

Fig. 9 에서 보면, 해염 또는 지각 기원으로 알려진 Al, Ca, Fe, Mg, Na 및 Ti는 최대 농도가 약 5  $\mu\text{m}$  부근에서 나타나고 있다. 그리고 농도의 대부분이 coarse mode에 분포하고 있으며 거의 unimodal coarse distribution을 보이고 있다. 반면에 S와 Pb는 0.5  $\mu\text{m}$ 에서 최고 농도를 보이고 다음으로 5  $\mu\text{m}$ 부근에서 또 다른 peak를 나타내

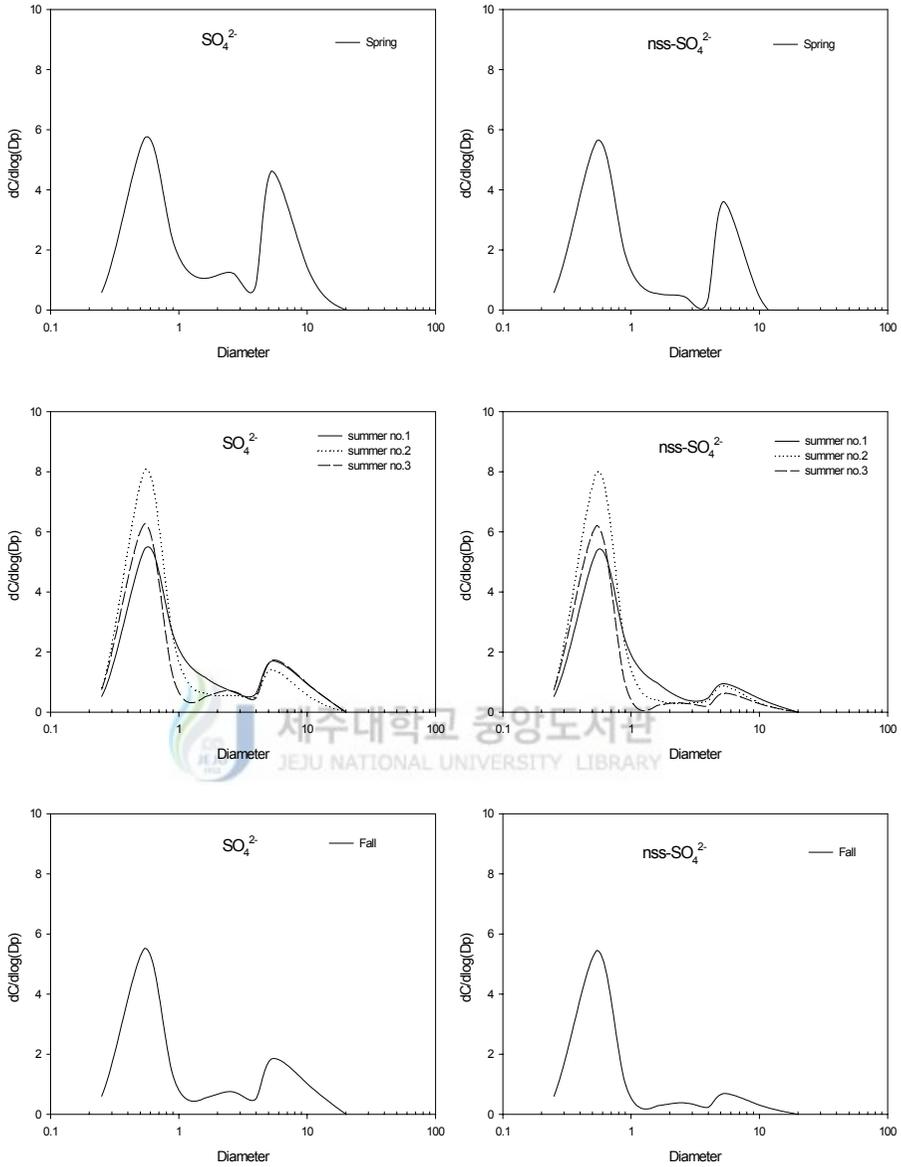


Fig. 6. Comparison of size fractional concentrations between  $SO_4^{2-}$  and  $nss-SO_4^{2-}$ .

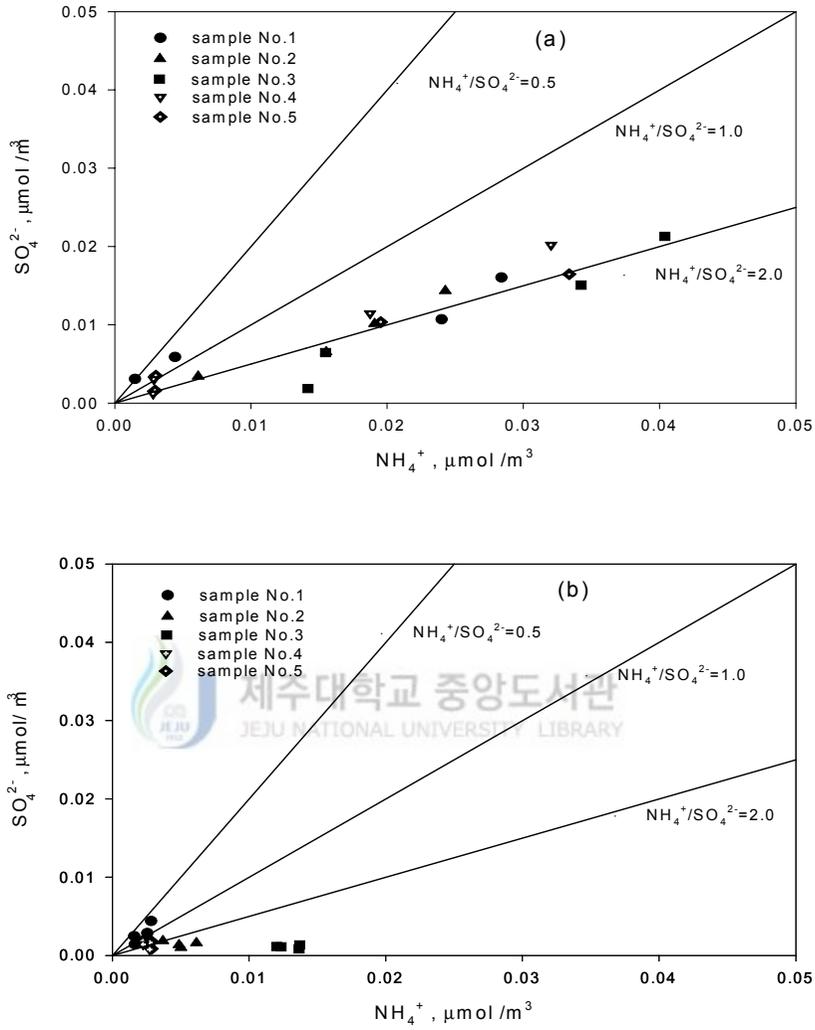


Fig. 7. Molar ratio of  $\text{NH}_4^+$  to  $\text{SO}_4^{2-}$  with (a) fine mode and (b) coarse mode particles.

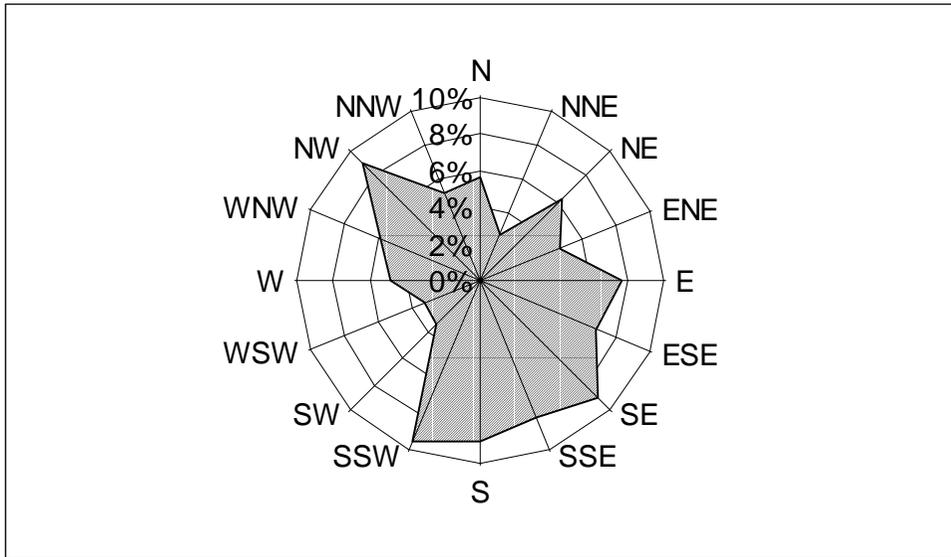


Fig. 8. Windrose of the third sampling period (2002/07/11~2002/08/05).

는 bimodal distribution을 보였다. 그 외 Cu, Sr, Mn 그리고 V는 coarse mode와 fine mode에 걸쳐 비교적 넓은 범위에서 농도분포가 나타나고 있다. K는 일반적으로 bimodal 분포형태를 나타내는 것으로 알려져 있으며, 주로 fine mode에서 농도가 분포하고 있다. 이는 biomass와 폐기물 소각에서의 배출에 기인한다고 알려져 있다 (Maenhaut 등, 2002).

Table 6은 각 원소 성분의 농도를 세 가지 입경별로 구분하여 요약한 것이다. 표에서 보면, 전반적으로 인위 기원으로 알려진 S, Pb, Zn이 다른 인위 기원의 원소들에 비해 훨씬 높은 농도를 보였으며 그 외 Cr, Cu, Ni, V도 비교적 높은 농도를 보였다. 그리고 이들 원소들은 1.1 $\mu$ m이하의 입경에서의 농도가 다른 입경에 비해 높은 것으로 나타났다. 반면에 해양 또는 지각 기원 원소로 알려진 Al, Ca, Fe, Mg, Na 및 Ti의 농도는 아주 높을 뿐 아니라 작은 입자에서보다는 큰 입자에서 농도가 더욱 높게 나타남을 알 수 있다. 또한 Ba, Mo, Sr도 작은 입자에서보다는 큰 입자에서 농도가 높음을 알 수 있다. 하지만 Mn, V, Ni는 작은 입자와 큰 입자에 비교적 골고루 분포하고 있으며 작은 입자에서 농도가 높은 경향을 나타내었다.

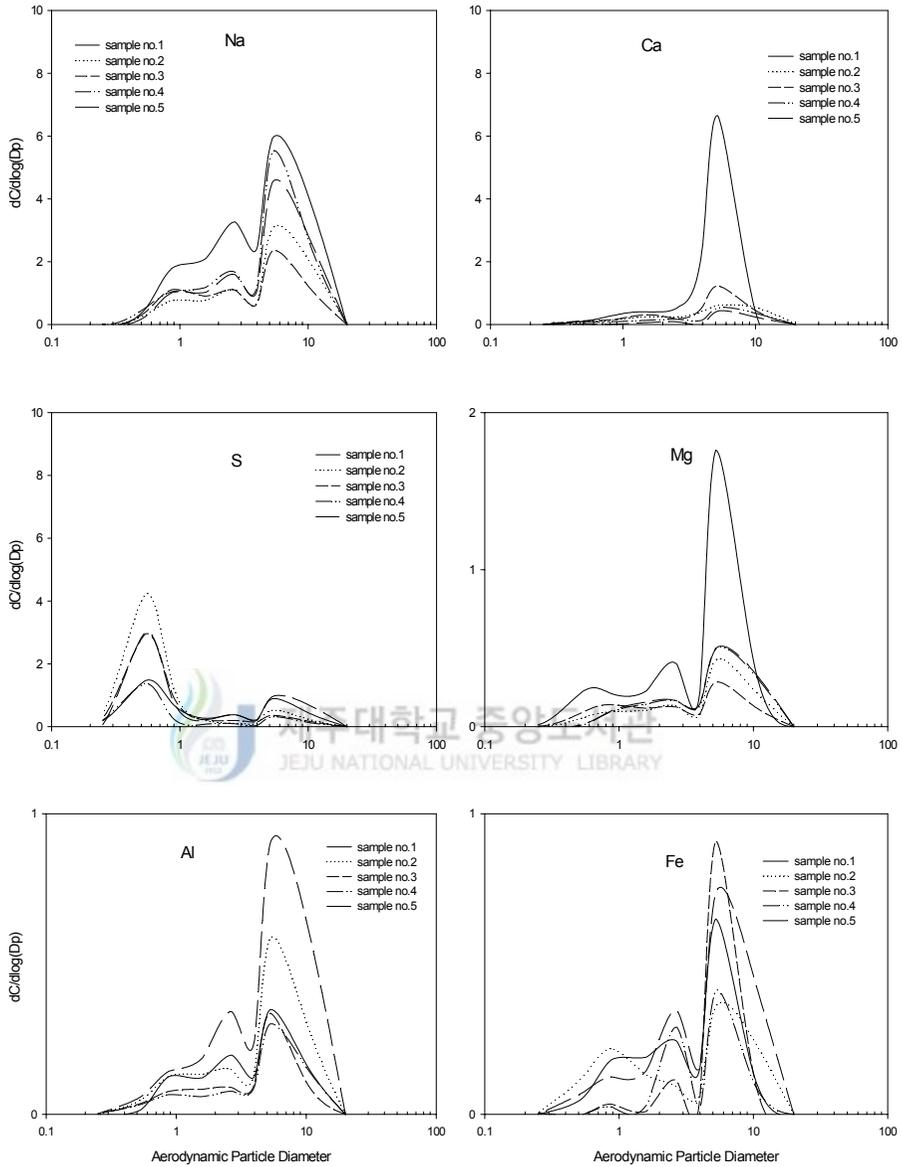


Fig. 9. Size distribution of trace elements measured at Hamduk, Jeju Island.

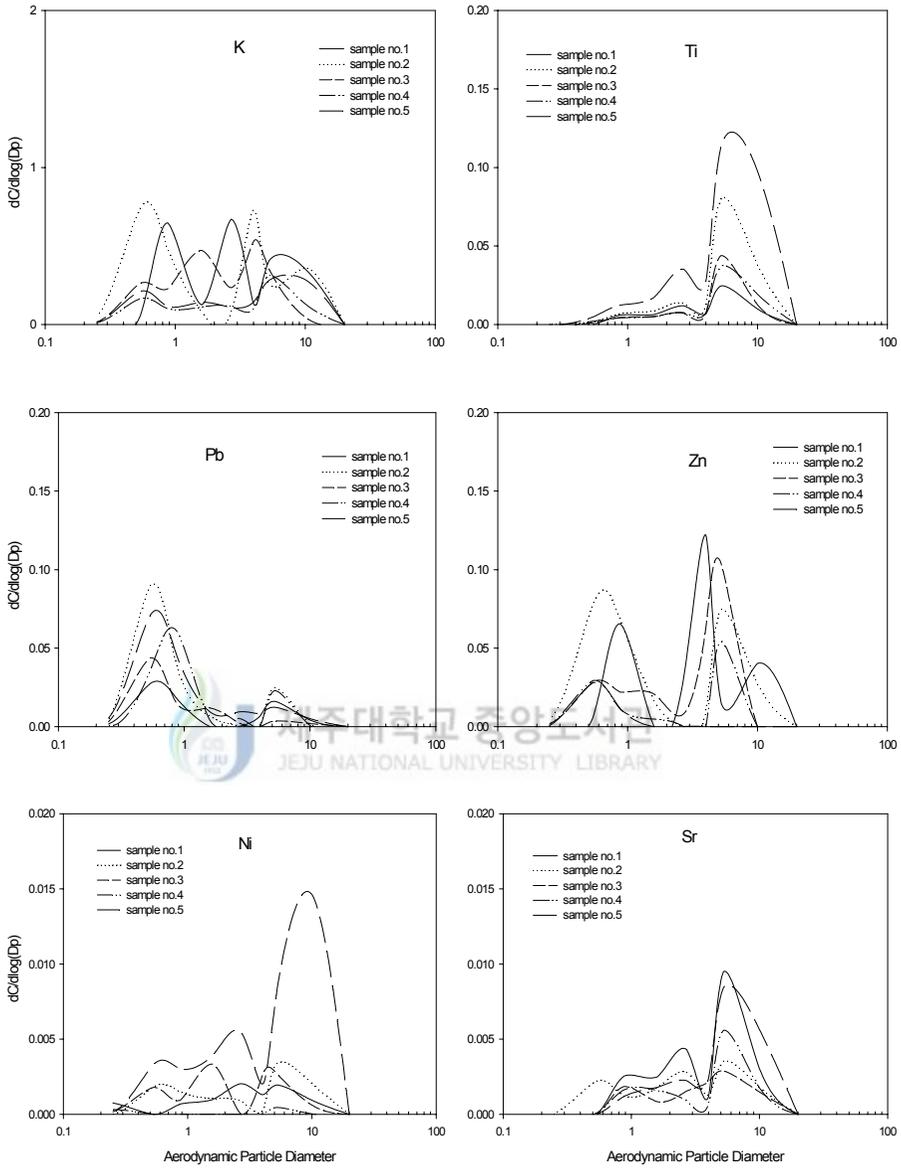


Fig. 9. Continue.

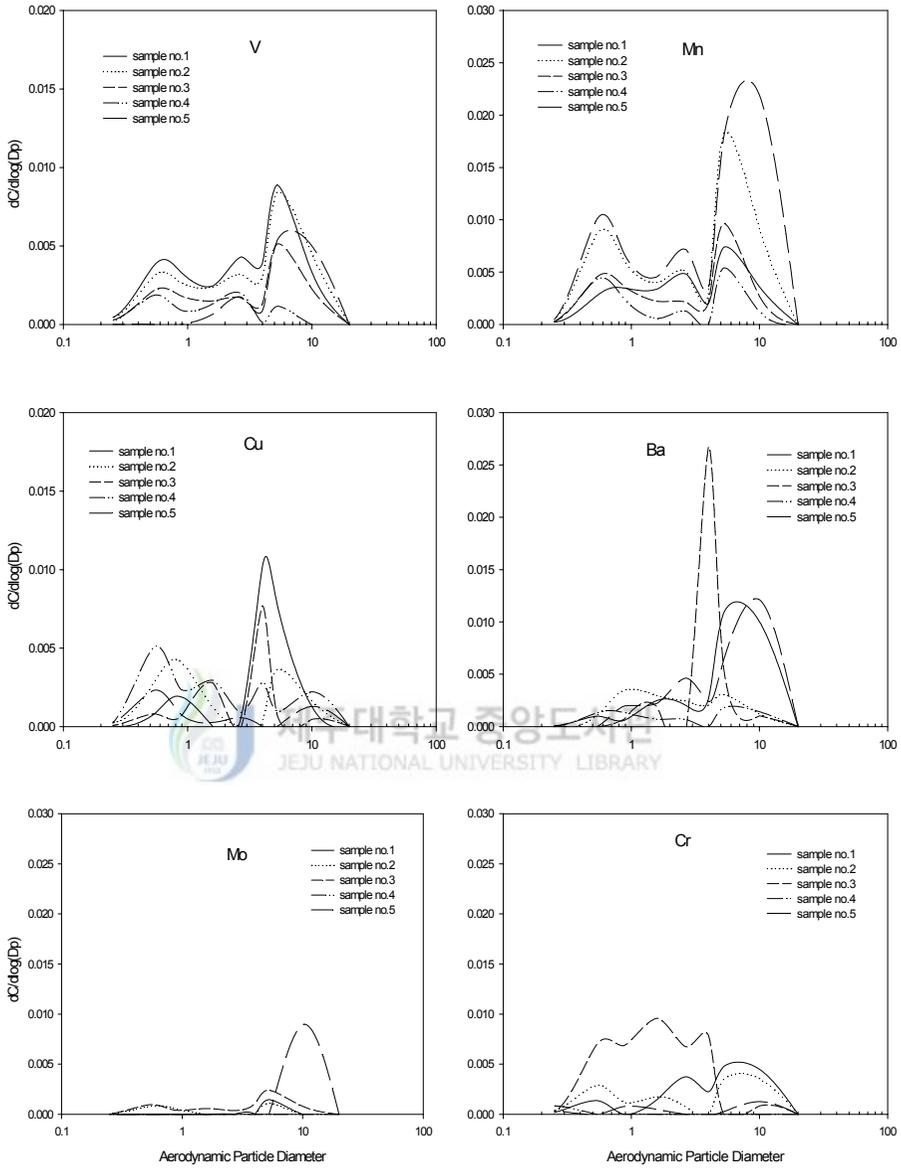


Fig. 9. Continue.

Table 6. Average elemental concentrations for the particle size fractions in Hamduk, Jeju Island

	dp>3.3 $\mu$ m		1.1 $\mu$ m<dp<3.3 $\mu$ m		dp<1.1 $\mu$ m	
	AVE.	SD	AVE.	SD	AVE.	SD
Al	119.76	74.02	66.15	34.49	34.69	9.84
Ca	361.56	405.82	114.20	73.98	58.36	38.83
Fe	111.61	43.85	70.85	34.60	42.34	30.46
K	124.45	50.30	99.62	67.09	172.49	120.49
Mg	140.33	80.80	80.29	35.48	53.80	40.48
Na	1072.84	439.37	677.67	323.40	357.91	117.75
S	141.67	80.39	99.29	44.11	1241.27	544.75
Ba	2.53	1.85	0.96	0.51	0.56	0.28
Cd	0.31	0.47	0.05	0.10	0.13	0.21
Co	0.42	0.80	0.08	0.10	0.10	0.12
Cr	1.10	0.66	1.25	1.60	1.85	1.12
Cu	1.15	0.87	0.48	0.39	1.34	0.79
Mn	2.87	2.26	1.62	0.90	3.02	1.29
Mo	0.50	0.71	0.05	0.10	0.15	0.21
Ni	1.19	1.52	0.85	0.81	1.27	0.63
Pb	2.43	1.09	2.48	1.75	25.73	10.51
Sr	1.30	0.60	0.94	0.40	0.50	0.22
Ti	14.14	11.53	5.31	3.71	1.96	1.10
V	1.39	0.81	0.97	0.42	1.52	1.04
Zn	13.08	11.07	3.90	3.15	18.77	13.09

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

### 3) 질량중양입경(MMD)

Table 7에는 본 연구에서 대수 정규 분포에 의해 산출한 MMD와 열대 적도 부근의 태평양상에 위치한 Enewetak Atoll에서 측정된 자료 및 지중해에서 측정된 자료를 일부의 주요 성분에 대해서 비교하여 나타내었다. 그리고 본 연구에서 측정된 농도의 최소, 최대 범위 및 총 5회에 걸쳐서 이루어진 측정에서의 평균 MMD와 표준편차를 각각의 성분에 대해서 나타내었다. 표에서 보면 이러한 성분 중에 Na, Mg, Ca에 대한 MMD를 보면 본 연구결과보다는 Enewetak Atoll과 지중해에서가 모두 높은 수치를 나타내었으며, Pb는 세 지역 모두 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 해염 입자에 포함된 Na, Mg, Ca의 MMD가 자연스럽게 증가하게 될 것이다. 실질적으로도 Enewetak Atoll에서의 측정기간 동안의 평균 풍속은 9~10m/s 이었으며 본 연구에서는 3m/s이었다. 지중해에서의 측정 자료와 비교해 보았을 때도 이와 같은 현상이 나타남으로써 Table 7에 나타낸 주요 성분들의 MMD의 현저한 차이는 Enewetak Atoll과 본 연구의 수행지역에서의 풍속의 차이로 인한 것으로 판단되어진다.



Table 7. Comparison of concentration in TSP and MMDs with results of the other researchers

Item	This study		Mediterranean <sup>a</sup>	Enewetak <sup>b</sup>
	Conc.	MMD( $\mu\text{m}$ )	MMD( $\mu\text{m}$ )	MMD( $\mu\text{m}$ )
Na <sup>+</sup>	1.21 ~ 3.07	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.78±0.38	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.20 ~ 2.81	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.37±0.23	
K <sup>+</sup>	0.11 ~ 0.32	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.36±1.37	
Mg <sup>2+</sup>	0.12 ~ 0.37	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.69±0.74	
Ca <sup>2+</sup>	0.15 ~ 0.50	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.93±0.65	
Cl <sup>-</sup>	1.16 ~ 5.54	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.77±0.56	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.60 ~ 2.79	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.73±0.38	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.64 ~ 4.49	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.29±0.11	
Al	130 ~ 410	ng/m <sup>3</sup>	2.77±0.44	2.8
Ba	1.47 ~ 5.73	ng/m <sup>3</sup>	2.85±1.58	
Ca	120 ~ 1410	ng/m <sup>3</sup>	3.26±0.99	4.5±3.2
Cr	2.22 ~ 8.95	ng/m <sup>3</sup>	1.43±0.84	
Cu	1.85 ~ 4.03	ng/m <sup>3</sup>	1.14±0.80	0.3±0.4
Fe	140 ~ 330	ng/m <sup>3</sup>	2.75±0.88	1.1±2.3
K	200 ~ 620	ng/m <sup>3</sup>	1.44±0.43	4.9±4.3
Mg	0.18 ~ 0.54	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.66±0.67	3.9±2.8
Mn	3.21 ~ 13.62	ng/m <sup>3</sup>	1.43±0.58	1.3±2.5
Na	1.35 ~ 3.49	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.73±0.35	6.5
Ni	0.88 ~ 7.75	ng/m <sup>3</sup>	1.12±0.54	
Pb	16.57 ~ 42.75	ng/m <sup>3</sup>	0.46±0.14	0.66
S	0.94 ~ 2.29	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.32±0.25	
Sr	1.83 ~ 3.75	ng/m <sup>3</sup>	2.48±0.80	
Ti	10.64 ~ 48.86	ng/m <sup>3</sup>	3.66±0.70	
V	2.03 ~ 6.23	ng/m <sup>3</sup>	1.88±1.88	0.97±2.7
Zn	9.05 ~ 59.71	ng/m <sup>3</sup>	1.09±0.74	0.5±1

<sup>a</sup> The Western Mediterranean sea ; Dulac et al.(1988)

<sup>b</sup> Tropical North Pacific Ocean ; Arimoto et al.(1985)

## 2. 건성 침적 속도

### 1) 성분별 건성침적속도

Table 8 에는 입자에 함유된 각 성분들의 질량중양입경에 근거한 침적속도를 외국 연안의 자료와 비교하여 나타냈다. 그리고 시료 채취 기간별로 계산된 침적속도( $V_d$ )를 전체적으로 평균한 수치와 그에 대한 표준편차를 나타내었다. 본 연구의 경우 침적속도는 대수 정규 분포에서 산출된 기하표준편차에 근거한 flux-mean dry deposition velocity로써 식(23)에서 표현된  $K(\sigma)V_d(MMD)$  를 의미한다. Lake Chicago에서 산출된 침적속도( $V_d$ )는 본 연구에서의 침적속도 산출 방식과 유사한 Mass-weighted dry deposition velocity를 나타내고 있다. 표에서 보면, 해염이나 지각성분으로 알려진 MMD가 비교적 크게 나타나는 성분들( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Na, Sr, Ti)에서는 건성침적속도의 표준편차가 작았으나, 그 외에 인위기원으로 알려진 성분들에서는 표준편차가 크게 나타남을 알 수 있었다. 이는 이들 인위적인 성분들의 경우 대부분 대기 중에 아주 미량으로 분포하고 있으며, 제주도 함덕 연안에서는 이런 성분들의 배출원이 거의 전무하다. 따라서 분진 시료 채취 기간별, 입경별 농도 변동이 심하게 나타나는 것으로 판단된다.

해염이나 지각에서 유래되는 것으로 알려진 성분들에서는  $\text{Cl}^-$ 을 제외하고는 0.21~0.74 cm/s 범위의 침적속도를 보였다. 그러나 인위기원으로 알려진  $\text{NH}_4^+$ 나  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 경우 MMD가  $0.3\mu\text{m}$  수준으로 작게 나타났지만 침적속도는 7.0~8.7cm/s로 아주 큰 값을 보였다. 그리고 대표적인 인위기원 성분으로 알려진 Pb의 경우에는 침적속도가 0.22cm/s 정도로서 타 원소들에 비해 비교적 낮은 수준을 나타냈다.

제주도 함덕 연안에서 산출된 성분별 침적속도는 북해(North Sea) 연안에서 산출된 침적속도에 비해서는 대부분의 원소들에서 다소 크게 평가되었으나 북미 지역 호수나 연안에서 산출된 침적속도에 비하면 다소 낮은 경향을 보였다. 그러나 전반적으로는 본 연구에서 계산된 성분별 침적속도가 각 지역에서의 기상조건이 다를 수 있음에도 불구하고 이들 연구들과 유사한 범위의 침적속도를 나타내었다.

Table 8. Flux-mean deposition velocities, together with other results

	This study		Lake <sup>1)</sup> Chicago	Southern <sup>2)</sup> Lake Michigan	Chesapeake Bay <sup>3)</sup>	North sea <sup>4)</sup> (summer)
	MMD( $\mu\text{m}$ )	Vd(cm/s)	Vd(cm/s)	Vd(cm/s)	Vd(cm/s)	Vd(cm/s)
Na <sup>+</sup>	2.8±0.38	0.50±0.27				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.4±0.25	7.00±5.81				
Cl <sup>-</sup>	3.8±0.56	1.02±0.53				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.7±0.38	0.61±0.53				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.3±0.11	8.72±9.08				
Al	2.8±0.45	0.39±0.24	2.5	2.0	1.9~4.0	
Ba	2.9±1.60	0.74±0.64	0.5	1.1		
Ca	3.3±1.00	0.74±0.53		4.0		0.5
Cu	1.1±0.77	0.41±0.46	2.0	1.1	0.28~0.78	0.32
Fe	2.8±0.89	0.39±0.31			0.85~2.43	0.44
K	1.4±0.42	0.77±0.95		1.0		0.43
Mg	2.7±0.68	0.40±0.23	12.0	2.2		
Mn	1.4±0.57	3.23±5.15	2.5		0.76~2.15	0.42
Na	2.7±0.34	0.27±0.12				
Ni	1.1±0.54	0.36±0.51			0.28~0.80	0.19
Pb	0.5±0.15	0.22±0.29	1.3		0.27~0.74	0.07
S	0.3±0.23	4.01±4.56			0.26~0.72	0.33
Sr	2.5±0.80	0.21±0.13				0.62
Ti	3.7±0.70	0.52±0.42		2.2		0.42
V	1.9±1.90	1.36±1.34	0.5	1.5	0.31~0.87	0.24
Zn	1.1±0.74	0.57±0.70	2.0		0.27~0.75	0.32

1) Yi et al., 2001., Mass-weighted dry deposition velocities

2) approximation (Zufall et al.,1998)

3) Zhong et al., 1994

4) Injunk et al., 1993

## 2) 건성침적속도의 변동 특성

Fig. 10과 Fig. 11에는 해면 부근에서 수증기에 의한 입자의 성장이 없는 소수성 입자와 높은 상대습도에 의해 입자 성장이 나타나는 친수성 입자에 대해 계산된 침

적속도의 변화를 풍속과 상대습도의 변화 형태와 비교하여 나타낸 그림이다. Fig. 10은 본 연구에서 첫 번째 시료 채취 기간(2002/04/23~2002/05/15)에 대해서 나타낸 것이고 Fig. 11은 세 번째 시료 채취 기간(2002/07/11~2002/08/05)에 대해서 나타낸 것이다.

그림에서 보면, 전반적으로 침적속도의 변화 형태가 소수성 입자와 친수성 입자에 관계없이 풍속의 변화 형태를 잘 따르고 있음을 알 수 있다. 특히  $1\mu\text{m}$ 이하의 미세입자에서 그러한 경향이 더욱 뚜렷하게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 그리고 입자의 입경이 커질수록 침적속도도 증가함을 알 수 있다. 그렇지만 각 입자의 크기별로 볼 때 침적속도의 변동폭은 입경이 커질수록 점차 감소하여 풍속 변동에 따른 영향은 작은 입자에 비해 조대입자에서 상대적으로 적게 나타남을 알 수 있다.

소수성 입자와 친수성 입자에 대한 침적속도 변화 형태의 차이는  $1\mu\text{m}$ 이하의 미세한 입자에서는 거의 보이지 않으나 조대입자에서는 뚜렷하게 나타나고 있다. 즉 그림에서 보듯이 소수성 입자에 비해 친수성 입자의 경우 침적속도에 있어서 예리한 증가가 빈번하게 나타남을 알 수 있다. 이는 해수면 부근 침적층(deposition layer)에서 친수성 조대입자의 수증기에 의한 입자 성장 효과가 뚜렷하게 나타나기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 10과 Fig. 11에서 보면 이로 인해서 아주 큰 입자( $5.25\mu\text{m}$ )에서는 친수성 입자의 성장으로 인해 소수성 입자에 비해 침적속도가 훨씬 크게 나타남을 알 수 있다. 또한 풍속이 대체로  $4\text{m/s}$  이하로 낮은 경우에는 침적속도의 변동이 거의 보이지 않으며 조대입자에서는 침적속도가 거의 일정해짐을 알 수 있었다. 그렇지만 풍속이  $4\text{m/s}$ 를 넘어서면 침적속도의 변동이 점차 뚜렷해지고 풍속이 아주 커서 대략  $10\text{m/s}$ 를 넘어서게 되면 침적속도가 현격하게 증가하는 경향을 보임을 알 수 있다. 풍속의 크기에 따른 침적속도의 변화에 대하여 나타나는 이러한 경향은 세 번째 시료 채취 기간에 대해서 나타낸 Fig. 11에서 분명하게 나타나고 있다. 이러한 풍속의 크기에 따른 침적속도의 변화를 파악하기 위해 시료 채취 기간별로 풍속에 따른 입경별 건성침적속도의 변화를 Fig. 12에 나타냈다.

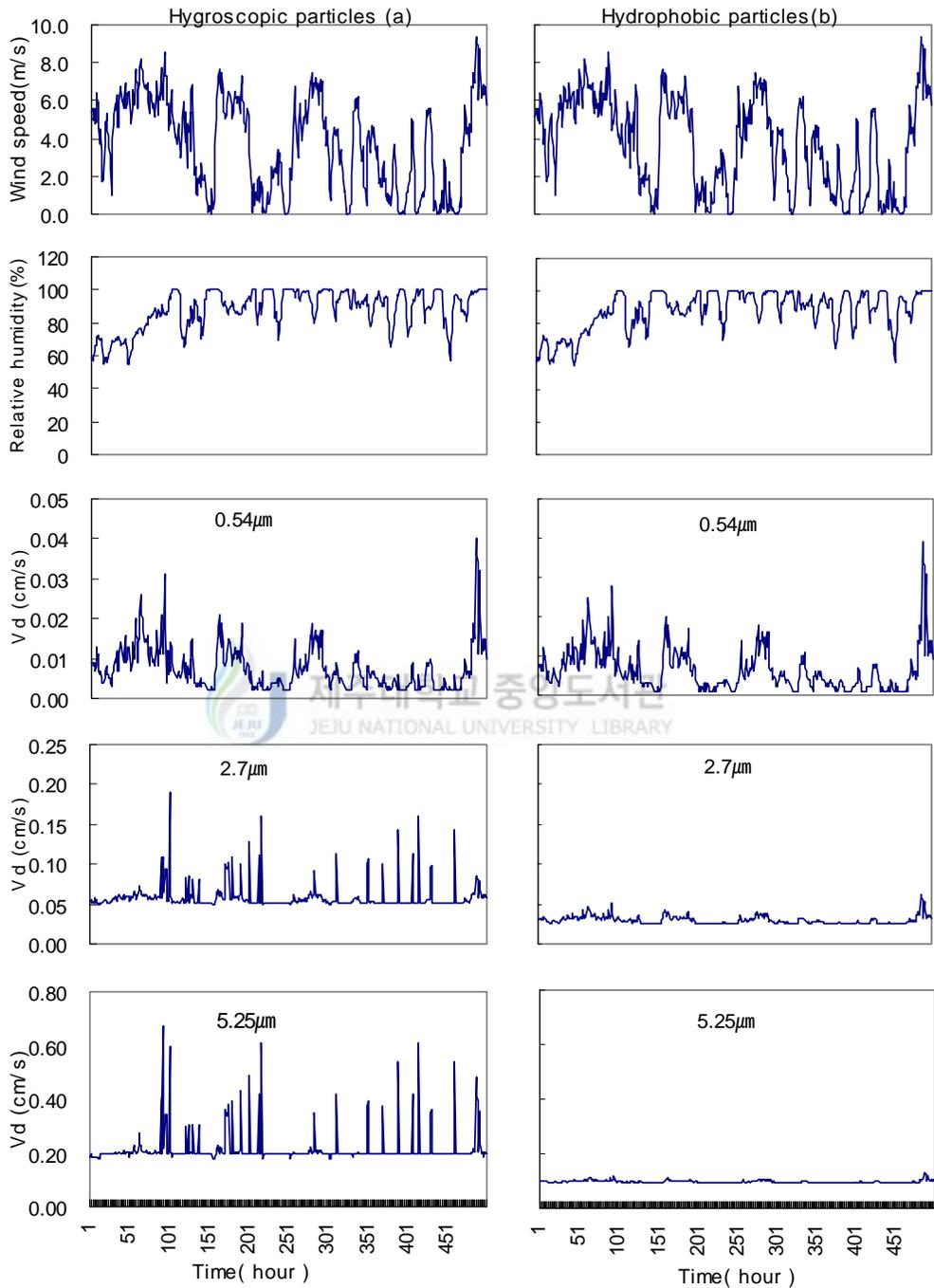


Fig. 10. Variations of wind speed, relative humidity and dry deposition velocities for various particles during the first sampling period( April 2002 ~ May 2002).

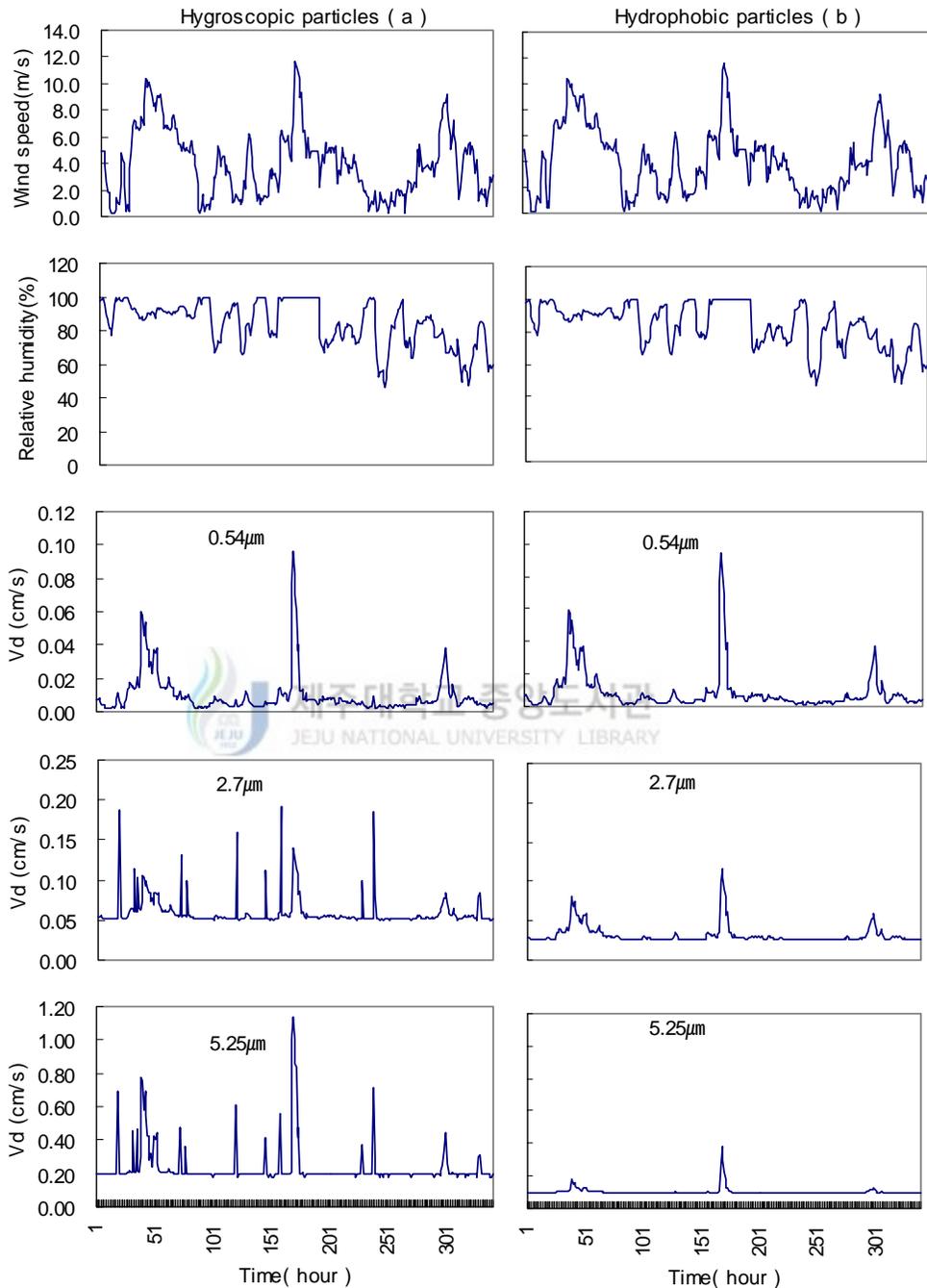


Fig. 11. Variations of wind speed, relative humidity and dry deposition velocities for various particles during the third sampling period( July 2002 ~ August 2002).

Fig. 12에서 보면 풍속이 증가함에 따라 침적속도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 풍속 4m/s 이하에서 침적속도의 증가는 거의 파악되지 않으나 풍속이 4m/s 이상에서는 침적속도의 증가가 비교적 크게 나타나며, 특히 큰 입자일수록 풍속이 10m/s 이상으로 강해짐에 따라 침적속도가 지수적인 증가를 하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 13은 풍속 변화에 따른 해수면 근처의 침적층(deposition layer)내에서 중력에 의한 부분을 제외한 전달속도( $V_8$ )를 나타내고 있다. 그림에서 보면, 상대습도가 약 80%이하에서는 거의 일정한 수준을 보이다가 그 이후로 상대습도가 증가함에 따라 전달속도( $V_8$ )가 작아지는 경향을 보이고 있다. 이것은 상대습도가 80%이상에서 친수성 입자가 성장한다고 간주하여 전달속도( $V_8$ )를 계산하였기 때문에 상대습도가 80%이하에서는 친수성 입자의 성장으로 인한 전달속도( $V_8$ )의 변화는 없는 것으로 나타났다. 그리고 미세입자에서 수증기의 영향을 받아 입자가 성장하는 경우에는 브라운 확산도가 낮아짐으로 인해 상대습도가 증가함에 따라서 전달속도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 습도가 높아짐에 따라서 미세한 입자들도 입경이  $1\mu\text{m}$ 이상으로 크게 성장하는 것에 의해 브라운 확산도가 낮아지기 때문에 나타나는 것으로 판단된다.



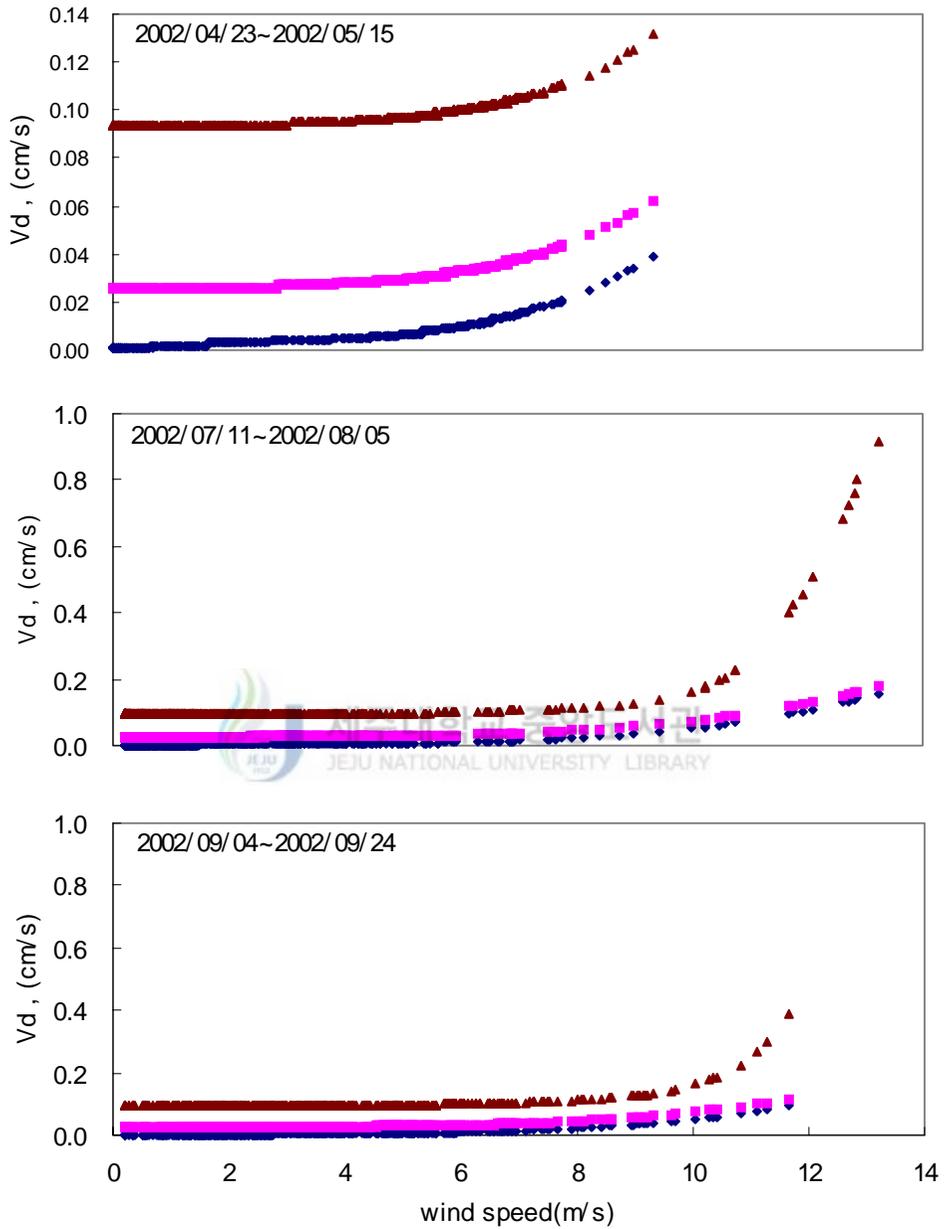


Fig. 12. Dry deposition velocities of hydrophobic particles with wind speed, for each sampling period.

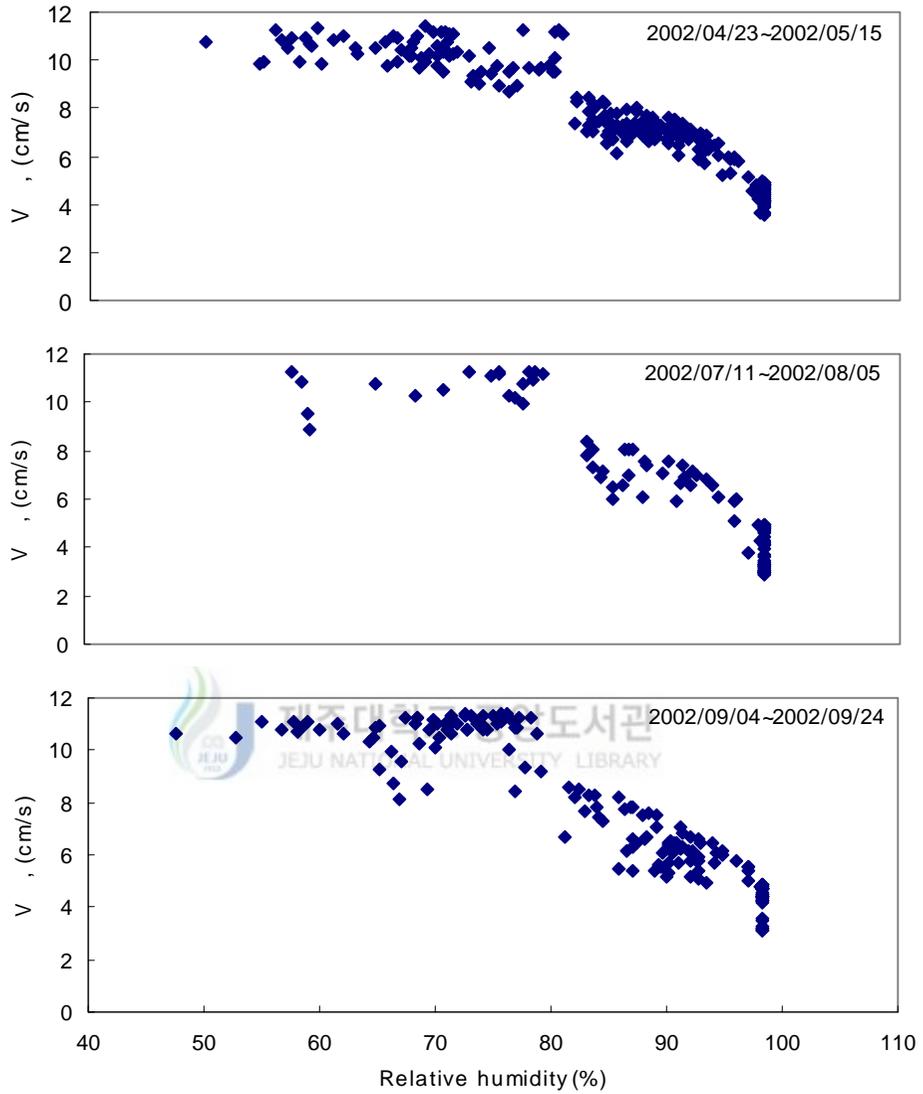


Fig. 13. Variation of transfer velocity of hygroscopic particle of  $0.5 \mu\text{m}$  with the relative humidity at the deposition layer.

### 3. 건성 침적 플럭스

Table 9 는 본 연구에서 두 가지 방식으로 산정한 건성침적플럭스를 입자 구성 성분별로 요약하여 나타낸 것이다. 농도, MMD 및 플럭스는 시료 채취 기간별로 계산된 값을 전체적으로 산술평균한 수치를 나타내었다. 또한 플럭스는 시료 채취 기간내의 최소값과 최대값의 범위를 나타내었다. 표에서 보면, 모든 성분들에서 1-step 방식으로 추정된 플럭스가 8-step 으로 추정된 플럭스에 비해 크게 나타남을 알 수 있다. 이런 결과를 보이는 것은 앞에서 이미 살펴본 바와 같이 (Fig. 5와 Fig. 8), 제주도 함덕 연안에서 측정된 대부분의 성분들이 비교적 넓은 입경범위에 걸쳐 농도분포를 나타내므로 인해 대수 정규 분포 상에서의 기하표준편차( $\sigma$ )값이 대체로 크게 나타났기 때문이다. 즉, 1-step 방식으로 플럭스를 추정함에 있어서  $\sigma^{2hs}$ 의 형태인  $K(\sigma)$ 로써 가중된 단일 입경(MMD)에 의한 침적속도와 단순히 결합되어지므로 성분별 입경분포에 따른 영향이 무시되고 플럭스가 추정되기 때문이다. 이러한 경향은 인위기원에서 유래된 성분들에서 더욱 뚜렷하게 나타나고 있다. Dulac 등(1988)은 이런 경향에 대해서, 건성침적플럭스를 산정함에 있어서 이러한 단일 입경에 의한 침적속도를 사용하게 되면 실제적인 건성침적속도를 계산하기 위해서는 부적합하므로 전반적인 질량 입경 분포(MSDs)가 고려되도록 해야 한다고 제시한 바 있다.

이온 성분들에 대해서 보면, 1-step 방식에 따른 추정에서는 해염에 기인한 성분들( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ )보다는  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  등과 같은 인위기원 성분들의 플럭스가 전반적으로 높게 나타남을 볼 수 있다. 이들 인위기원 성분들의 농도가 비교적 높게 나타났을 뿐 아니라 입경별 농도 분포에 있어서도 표준편차( $\sigma$ )값이 크게 나타났기 때문이다. 그렇지만 MSDs를 고려하는 8-step 방식에 의한 추정에서는 해염기원으로 알려진 성분들, 특히  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Cl}^-$ 의 건성침적플럭스가 가장 크게 나타난 반면 인위기원으로 알려진 성분들은 1-step 방식에 의해 산정된 값보다 건성침적플럭스가 크게 감소함을 볼 수 있다.

Table 9. Dry deposition fluxes (kg/km<sup>2</sup>/yr) calculated by 1-step and 8-step methods (unit ; Conc. μg/m<sup>3</sup>)

Conc.	MMD		1-step(F <sub>1</sub> )		8-step(F <sub>8</sub> )		F <sub>8</sub> /F <sub>1</sub> (%)
	(μm)	Ave.	Ave.	Range	Ave.	Range	
Na <sup>+</sup>	1.92	2.78	297.6	62~410	153.3	71.7~233.5	51.5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.60	0.37	2925.2	273~5862	36.4	17.4~92.7	1.2
K <sup>+</sup>	0.17	1.36	252.9	5.3~929	5.5	3.6~9.9	2.2
Mg <sup>2+</sup>	0.19	2.69	42.1	16.7~78.0	14.6	5.7~24.7	34.7
Ca <sup>2+</sup>	0.25	2.93	360.4	109.7~701.9	19.6	12.4~28.1	5.4
Cl <sup>-</sup>	2.61	3.77	774.7	153.0~1039.6	245.4	92.1~465.4	31.7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.29	1.73	473.1	236.1~1369.0	123.0	82.9~174.7	26.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.16	0.29	10949.0	1075.7~26554.8	75.0	51.7~113.8	0.7
Al	0.221	2.77	28.8	4.4~70.4	8.5	4.1~19.2	29.5
Ba	0.004	2.85	0.9	0.04~2.1	0.2	0.04~0.3	22.2
Ca	0.534	3.26	76.6	33.3~120.2	16.9	6.9~36.3	22.1
Cr	0.004	1.43	31.1	0.1~149.3	0.1	0.01~0.2	0.3
Cu	0.003	1.14	33.1	0.3~163.6	0.1	0.03~0.1	0.3
Fe	0.225	2.75	26.3	5.6~46.9	7.4	3.9~14.2	28.1
K	0.397	1.44	94.4	6.3~264.8	7.9	4.2~11.2	8.4
Mg	0.274	2.66	43.0	14.4~136.3	9.4	4.7~15.9	21.9
Mn	0.008	1.43	12.4	0.6~53.1	0.2	0.04~0.6	1.6
Na	2.108	2.73	178.1	55.1~280.3	76.9	41.0~121.8	43.2
Ni	0.003	1.12	0.4	0.1~1.3	0.1	0.01~0.4	25.0
Pb	0.029	0.46	1.6	0.1~3.8	0.2	0.1~0.3	12.5
S	1.482	0.32	1475.1	244.1~3299.0	12.4	4.9~22.4	0.8
Sr	0.003	2.48	0.2	0.1~0.5	0.1	0.05~0.2	50
Ti	0.021	3.66	4.0	0.5~11.4	1.0	0.3~2.8	25.0
V	0.004	1.88	2.0	0.04~5.9	0.1	0.01~0.1	5.0
Zn	0.036	1.09	8.5	0.03~20.9	0.6	0.02~1.4	7.1

이러한 경향은 미량원소에서도 유사하게 나타났다. 미량원소 성분들 가운데에서도 비교적 농도가 낮은 Ba, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn 과 같은 원소들의 경우에는 분진시료 채취 기간별, 입경별 농도 변동이 비교적 심하여 건성침적플럭스의 표준편차 또한 크게 나타남을 볼 수 있다. 그렇지만 이들 미량원소들의 경우에는 해염이나 지각에 기인한 원소성분들(Na, Ca, Mg, Al, Fe)의 건성침적플럭스에 비해 낮은 값을 나타냈다. 이는 이들 원소들간의 농도 차이가 워낙 크게 나타나기 때문인 것으로 생각된다. 미량원소들 가운데 인위기원으로 알려진 원소들의 경우 8-step 으로 추정된 플럭스가 1-step의 경우에 비해 역시 큰 폭으로 감소함을 알 수 있다.

그리고 1-step 방식과 8-step 방식에 따라 산정된 건성침적플럭스를 각 성분들의 MMD에 대해서 비교해 보면, MMD가 큰 성분들에서 두 방식 사이의 플럭스의 차이가 작아지는 경향을 나타내었다.

건성침적플럭스의 산정은 대상 물질의 대기 중 농도와 침적속도의 곱으로 나타내어지므로 대기 중 농도와 플럭스 사이에 뚜렷한 상관성이 존재할 것으로 판단되나, 전반적으로 각 원소성분의 대기 중 농도와 건성침적플럭스 사이에는 뚜렷한 상관관계를 나타내지 않았다. 이는 이미 앞에서 설명한 바와 같이 대상 성분의 침적플럭스가 대기 중의 농도 뿐만 아니라 대기 안정도, 습도, 풍속, 풍향 등의 기상학적인 조건과 입경분포 등과 같은 물리적인 조건에 따른 변화가 크게 작용하기 때문에 나타나는 것이라고 판단된다.

Table 10에는 주요 수용성 이온성분과 각 미량원소 성분들의 건성침적플럭스를 터키 연안(Izmir), 북해, 적도 부근(Enewetak Atoll), 스웨덴 서부 연안, Lake Chicago 그리고 Chesapeake Bay에서의 연간 건성침적플럭스와 비교하여 나타냈다. 이 중에서 터키의 Izmir, 태평양의 Enewetak Atoll와 스웨덴 서부 연안에서는 Polyethylene bucket, Plastic plate등의 대체표면(surrogate surface)을 사용하여 플럭스를 직접 측정하였다. 표에서 보면,  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NH}_4^+$ 는 주변에 산업지역이 위치한 터키의 Izmir라는 시골 연안 지역과 비교하면 본 연구 결과와는 상당한 차이를 보임을 알 수 있다. 본 연구 대상 지역과 Izmir지역은 기상 조건의 차이에 따른 영향도 포함되어 있겠지만 인위기원으로 알려진  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 에 대한 본 연구에서 1-step으로 계산된 건성침적플럭스가 공업지역인 Izmir지역보다 훨씬 크게 평가되는 것으로 보아 1-step 으로 추정된  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NH}_4^+$ 의 건성침적플럭스는 과대평가된 것으로 판단할 수 있을 것이다.

주로 토양기원으로 알려진 AI의 경우 인위적 배출원으로부터 약 5000km 이상 격리된 곳인 Enewetak Atoll에서 보다는 높은 건성침적플럭스의 수준을 보였으나 미국 동부에 위치한 Chesapeake Bay와 Lake Chicago에서 보다는 낮은 수준을 보이고 있다. 이것은 AI이 주로 토양에 기인한 성분으로써 조대입자영역에 분포하는 것으로 볼 때 Enewetak Atoll은 가장 가까운 육상의 발생원이 약 5000km 정도 떨어져 있기 때문에 장거리 수송 중에 중력침강 등에 의해 상당부분이 제거된 것으로 판단된다 (Dulac 등, 1988). 그렇지만 Chesapeake Bay와 Lake Chicago의 경우에는 내륙이 인접하고 있어 본 연구 결과보다는 높은 수준을 나타낸 것으로 판단된다. 이와 마찬가지로 인위기원인 Pb, Zn 등의 침적플럭스도 내륙과 인접해 있는 지역에서 높은 수준을 나타내고 있음을 알 수 있다.

표에서 보면, 전반적으로 다른 지역에서 예측되거나 측정된 각 성분들의 건성침적플럭스는 본 연구에서 1-step method와 8-step method에 의해 예측된 연간 건성침적플럭스의 범위 내에 대부분이 포함되고 있음을 알 수 있다. 그리고 대체표면 (surrogate surface)을 이용하여 직접 측정된 지역에서의 건성침적플럭스와 비교했을 때 1-step method보다는 전반적으로 8-step method에 의해서 예측된 결과와 비슷한 수준을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 각 원소 성분에 대한 MMD로써 침적속도를 산출하여 플럭스를 계산하는 종래의 1-step method보다는 개별 성분들의 입경 분포 특성을 고려하여 계산된 침적속도로써 플럭스를 산정하는 8-step method가 더 신뢰할 만한 방식이라고 판단된다.

Table 10. Yearly dry deposition fluxes of the each elements with results of the other researchers at other coastal sites (unit ; kg/km<sup>2</sup>/yr)

	This study	Izmir <sup>1)</sup> Turkey	North sea <sup>2)</sup> (summer)	Enewetak Atoll <sup>3)</sup>	West <sup>4)</sup> Sweden (coast)	Lake <sup>5)</sup> Chicago	Chesapeake Bay <sup>6)</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	473.1	611					
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10949.0	1630					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2925.0	237					
Al	28.8			5991.84		379.6	87~180
Ca	76.6		25.00	409.97			
Cu	33.1		0.49		3.4	23.0	0.29~0.81
Fe	26.2		24.00	5045.76	8.0		34~97
K	94.4		16.00	286.98			
Mn	12.4		0.78	63.07	2.5	21.2	0.7~2.0
Ni	0.4		0.42		0.3		0.33~0.91
Pb	1.6		0.44		2.8	138.7	0.37~1.0
S	1475.0		28.00		800.0		230~640
Sr	0.2		0.53				
Ti	4.0		0.74				
V	2.0		0.17	6307.20		1.2	0.39~1.10
Zn	8.5		1.99		9.6	43.8	1.0~2.9

1) Polyethylene bucket ; a rural area near an industrial area (Al-Momani et al., 1995)

2) Injuk et al., 1998

3) measured flux to a plastic plate (Arimoto et al., 1985)

4) two surrogate surfaces four seasons (Foltescu et al., 1996)

5) Yi et al., 2001

6) Wu et al., 1994

## V. 결론

연안 해양 환경에 대한 대기의 영향을 파악하고 광역 대기 오염 물질 수송에 관련된 배경 농도 및 침적량을 규명하는데 필요한 청정한 해안 지역에서의 부유 분진의 침적량을 산출하고자 했다. 이를 위해서 제주도 함덕 해안가에서 부유 분진의 입경별 화학적 조성 특성을 파악하고 해수면에 대한 성분별 침적량을 산정해 본 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 부유 분진에 함유된 수용성 성분 중에서 해염기원 성분들( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ )의 입경별 농도 분포는  $5.25 \mu\text{m}$ 와  $2.7 \mu\text{m}$  부근에서 peak를 보이는 bimodal 분포를 보였다. 그리고  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 경우에는  $0.54 \mu\text{m}$ 에서 peak를 보이면서 fine mode 입경에 농도가 집중되었으며  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{K}^+$ 는 fine mode와 coarse mode의 입경에 비교적 고른 농도 분포를 나타냄을 알 수 있었다.
2. 미량원소들에 있어서 해염이나 토양 또는 지각에서 유래되는 원소들(Al, Ca, Fe, Mg, Na, Ti)은  $3.3 \mu\text{m}$  이상의 큰 입자에 높은 농도를 보이면서 해염기원 수용성 성분의 입경분포 형태와 유사하였으나 인위기원으로 알려진 원소중에서도 S와 Pb와 같이 bimodal 분포를 보이거나, Cu와 V 같이 multimodal 분포를 보이는 경우도 있었으나 이들은 주로  $1.1 \mu\text{m}$  이하의 입자에서 높은 농도를 보이는 것으로 나타났다.
3. 각 성분별로 건성침적플럭스를 산출해 본 결과 MMD가 큰 성분인 경우에는 건성 침적플럭스를 MMD만을 기준으로 산출했을 경우(1-step)와 입자 포집 단별 대표 입경을 기준으로 산출했을 경우(8-step)를 비교해보면 MMD가 큰 성분들에서는 플럭스 사이에 차이가 적은 반면 MMD가 작은 성분들에서는 플럭스사이의 차이가 아주 크게 나타남을 알 수 있었다.

4. 연안 해안의 부영양화와 관련이 있는  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{NO}_3^-$ 의 경우 제주 연안에서의 연간 건성침적플럭스는 각각  $123.0 \text{ kg/km}^2/\text{yr}$ ,  $36.4 \text{ kg/km}^2/\text{yr}$ , Fe, Mn, Zn은  $7.4 \text{ kg/km}^2/\text{yr}$ ,  $0.23 \text{ kg/km}^2/\text{yr}$ ,  $0.6 \text{ kg/km}^2/\text{yr}$  수준인 것으로 평가되었다.



## VI. 참고문헌

- 이화운 박종길, 문승의, 1989, 대기오염물질의 침적속도에 대한 SIMULATION, 한국 기상학회지, 25(3)
- 최민규, 조기철, 임철수, 강충민, 여현구, 김희강, 해안지역에서 입자상 물질의 특성에 관한 연구
- 이호근, 박경운, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구, 1995, 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245~252
- 김기현, 이강웅, 1998, 해양환경의 에어로졸 화학-농도와 함량비를 이용한 이온성분간의 관계에 대한 추론, 14(2), 143~152
- 이종범, 박세영, 김용국, 조창래, 1998, 초음파 풍속 온도계를 이용한 SO<sub>2</sub>건성침착속도의 계절 변화 특징, 한국대기보전학회지, 14(5), 465~478
- 박정호, 최금찬, 2000, 저압 임팩터를 이용한 대기 에어로졸 중 원소 성분의 건성침착속도 추정에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 16(5), 445~451
- 최민규, 여현구, 임종억, 조기철, 김희강, 2000, 강화에서의 PM<sub>2.5</sub> 특성, 한국대기환경학회지, 16(6), 573~583
- 이병규, 이채복, 2000, 새로운 건성 및 습성 채취기의 개발, 한국대기환경학회지, 16(6), 675~684
- 양순미, 2000, CMB 모델을 이용한 제주지역 대기 중 미세분진의 오염원 규명에 관한 연구, 제주대학교 일반대학원 석사학위논문
- 이승복, 배귀남, 김용표, 진현철, 윤용석, 문길주, 2002, 황해상 덕적도의 대기 에어로졸 특성, 한국대기환경학회지, 18(4), 305~316
- Fitzgerald, J. W., 1975, Approximation formulas for the equilibrium size of and aerosol particle as a function of its dry size and composition and the ambient relative humidity, *Journal of Applied Meteorology*, 14,1044~1049
- Nicholson, K. W., 1998, The dry deposition of small particles: A review of

- experimental measurements, *Atmospheric Environment*, 22(12), 625~633
- Pryor, S. C., Barthelmie, Rebecca J., 2000, Particle dry deposition to water surfaces: Processes and consequences, *Marine Pollution Bulletin*, 41, 220~231
- Leiming Zhang, Sunling Gong, Jacob Padro and Len Barrie, 2001, A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module, *Atmospheric Environment*, 35, 549~560
- Zufall, M. J., Weiping Dai and Davidson, Cliff I., 1999, Dry deposition of particles to wave surfaces: II. wind tunnel experiments, *Atmospheric Environment*, 33, 4283~4290
- Christophe Migon, Blandine Journel and Emmanuel Nicolas, 1997, Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian Sea, *Atmospheric Environment*, 31(6), 889~896
- Foltescu, V. L., Selin Lindgren, E., J. Isakson, M. Oblad, R. Tiede, J. Sommar, J. M. Pacyna and K. Toerseth, 1996, Airborne concentrations and deposition fluxes of major and trace species at marine stations in Southern Scandinavia, *Atmospheric Environment*, 30(22), 3857~3872
- Sievering, H., 1984, Small particle dry deposition on natural waters: modeling uncertainty, *Journal of Geophysical Research*, 89(D6), 9679~9681
- Arimoto, R. and Duce, R. A., 1986, Dry deposition models and the air/sea exchange of trace elements, *Journal of Geophysical Research*, 91(D2), 2787~2792
- Dulac, F., Buat-Menard, P., Ullah Ezat, Sami Melki and Gilles Bergametti, 1989, Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean: Uncertainties in modelling dry deposition from cascade Impactor data, *Tellus*, 41B, 362~378
- Aloysius Kou-Fang Lo, Zhang, L. and Sievering, H., 1999, The effect of humidity and state of water surfaces on deposition of aerosol particles onto a water surface, *Atmospheric Environment*, 33, 4727~4737
- Seung-Muk Yi, Shahin, U., Sivadechathep, J., Sofuoglu, S. C. and Holsen, T. M.

- 2001, Overall element dry deposition velocities measured around Lake Michigan, *Atmospheric Environment*, 35, 1133~1140
- Sievering, H., 1981, Profile measurements of particle mass transfer at the air-water interface, *Atmospheric Environment*, 15, 123~129
- Smith, S. D. 1988, Coefficients for sea surface wind stress, heat flux, and wind profiles as a function of wind speed and temperature, *Journal of Geophysical Research*, 93(C12), 467~472
- Williams, Richard M. 1982, A model for the dry deposition of particles to natural water surfaces, *Atmospheric Environment*, 16(8), 1933~1938
- Pryor, S. C., Barthelmie, R. J., Geernaert, L. L., Ellermann, S. T., Perry, K. D., 1999, Speciated particle dry deposition to the sea surface: results from ASEPS'97, *Atmospheric Environment*, 33, 2045~2058
- Slinn, S. A. and Slinn, W. G. N., 1980, Predictions for particle deposition on natural waters, *Atmospheric Environment*, 14, 1013~1016
- Slinn, W. G. N., 1983, Air to sea transfer of particles, *Air-sea exchange of gases and particles*, 299~396
- Ki-Ho Lee and Chul-Goo Hu, 2001, Preliminary estimation of particle dry deposition fluxes along coastal area of Jeju Island, *Bulletin of the Korean Environmental Sciences Society*, 10(S-2), 55~63
- Reist, P. C. 1995, *Aerosol science and technology*, McGRAW-HILL
- Larsen, S. E., Edson, J. B., Hummelshoj, P., Jensen, N. O., G. de Leeuw & P. G. Mestayer, 1995, Dry deposition of particles to ocean surfaces, *Ophelia*, 42, 193~204
- Wu, J., 1988, Variations of whitecap coverage with wind stress and water temperature, *Journal of physical oceanography*, 18
- Georgescu, S. C., Achard, J. L., Canot, E., 2002, Jet drops ejection in bursting gas bubble processes, *European Journal of Mechanics B/Fluids*, 21, 265~280
- Spiel, D. E. 1994, The sizes of the jet drops produced by air bubbles bursting on sea- and fresh- water surfaces, *Tellus*, 46B, 325~338

- Myrhaug, D., Slaattelid, O. H. 2002, Effects of sea roughness and atmospheric stability on wind wave growth, *Ocean Engineering*, 29, 1133~1143
- Andreas, E. L., Decosmo, J., 2002, The signature of sea spray in the HEXOS turbulent heat flux data, *Boundary-Layer Meteorology*, 103, 303~333
- Rieder, K. F., 1997, Analysis of sea surface drag parameterizations in open ocean conditions, *Boundary-Layer Meteorology*, 82, 355~377
- Oost, W. A., Komen, G. J., Jacobs, C. M. J. & Oort, C. V., 2002, New evidence for a relation between wind stress and wave age from measurements during ASGAMAGE, *Boundary-Layer Meteorology*, 103, 409~438
- Kara, A. B., Rochford, P. A. & Hurlburt, H. E., 2002, Air-Sea flux estimates and the 1997-1998 ENSO event, *Boundary-Layer Meteorology*, 103, 439~458
- Kudryavtsev, V. N., Makin, V. K., 2001, The impact of air flow separation on the drag of the sea surface, *Boundary-Layer Meteorology*, 98, 155~171
- Janssen, J. A. M., 1997, Does wind stress depend on sea state or not?-A statistical error analysis of HEXMAX data, *Boundary-Layer Meteorology*, 83, 479~503
- Fairall, C. W., Hare, J. E., Edson, J. B. & Mcgillis, W., 2000, Parameterization and micrometeorological measurement of air-sea gas transfer, *Boundary-Layer Meteorology*, 96, 63~105
- Young, I. R., 1998, An experimental investigation of the role of atmospheric stability in wind wave growth, *Coastal Engineering*, 34, 23~33
- Swietlicki, E., Zhou, J., Berg, O. H., Martinsson, B. G., Frank, G., Cederfelt, S. I., Dusek, U., Berner, A., Birmili, Wolfram, A., Wiedensohler, Yuskiewicz, B., Bower, K. N., 1999, A closure study of sub-micrometer aerosol particle hygroscopic behaviour, *Atmospheric Research*, 50, 205~240
- Dey, D., Boulton-Stone, J. M., Emery, A. N. & Blake, J. R. 1997, Experimental comparisons with a numerical model of surfactant effects on the burst of a single bubble, *Chemical Engineering Science*, 52, 2769~2783
- Kondo, J., Fujinawa, Y. & Naito, G., 1972, High-Frequency components of ocean

- waves and their relation to the aerodynamic roughness, *Journal of physical oceanography*, 3, 197~202
- Injuk, J., Grieken, R. V. and leeuw, G., 1998, Deposition of atmospheric trace elements into the North sea: coastal, ship, platform measurements and model predictions, *Atmospheric Environment*, 32, 3011~3025
- Zhuang, H., Chan, C. K., Fang, M. and Wexler, A. S., 1999, Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 33, 843~853
- Maenhaut, W., Cafmeyer, J., Dubtsov, S., Chi, X., 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 B* 189, 238~242



## 감사의 글

논문이 완성되기까지 부족함이 많았던 저를 위하여 아낌없이 도와주신 이기호 교수님께 먼저 감사를 드립니다. 대학원 생활 동안 늘 곁에서 격려와 조언을 아끼지 않으셨던 허철구 교수님, 바쁘신 와중에도 세심하게 논문을 심사해주셨던 감상규 교수님께도 감사드리며, 항상 지켜보시면서 힘이 되어주신 허목 교수님, 조은일 교수님, 그리고 지금은 외국에 나가계신 오윤근 교수님과 이용두 교수님께도 감사드립니다. 바쁘신 와중에도 실험분석에 대한 조언을 해주시고 시료의 분석을 도와주신 화학과 강창희 교수님과 고희철님께에도 감사의 마음을 전합니다.

항상 바쁜 일에 치이면서도 후배를 위해 많은 조언을 해주신 박용이 선배님을 비롯한 박사과정 선배님들과 못난 선배지만 그래도 선배라며 잘 대해준 기석, 경호를 비롯한 여러 대학원 후배님들에게도 감사드립니다.

실험실에서 논문이 완결될 수 있도록 여러 가지 조잡한 일들까지도 옆에서 묵묵히 도와준 대준, 태권, 정화, 국현, 정훈, 옥경, 유정, 기훈, 민철, 경연, 대경, 명선, 미영, 지윤이에게도 고마운 마음을 전하며, 대학원 생활 동안 어려움을 같이한 양수미, 김지용, 오경미, 김현정 학형에게도 고마움을 전합니다.

그리고 항상 옆에서 소주 한잔 기울이면서 고민을 받아주던 나의 소중한 벗들인 평대 동창들과 경욱, 문식, 병선, 종범, 정길, 인수에게도 고마움을 전합니다.

사랑하는 우리 조카 지범이, 수연이, 강훈이, 승재와 대학원 2년 동안 어려움을 겪을 때 항상 옆에서 든든한 버팀목이 되어주신 큰 형, 큰 형수님, 누나, 매형, 작은형, 작은 형수님에게도 감사의 말씀을 드립니다.

마지막으로 막내 아들의 이런 모습을 보지도 못하시고 먼저 가신 아버님과 어려운 형편에서도 이 못난 아들의 뒷바라지를 끝까지 해주신 어머님께 이 소중한 결실을 드립니다.

2002년 12월

양 희 준