

## 2006년 봄철 한라산 1100 고지에서 측정된 황사입자의 입경별 조성

송정민 · 고희정 · 이순봉 · 이민영 · 조은경 · 홍상범 · 강창희

제주대학교 자연과학대학 화학과

### 요 약

2006년 봄철에 한라산 1100 고지에서 비황사와 황사 대기 에어로졸 시료를 입경별로 채취하였다. 대기 에어로졸의 질량농도는 비황사( $47.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )보다 황사( $180.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 시에 3.8배 정도 더 높은 농도를 보였다. 분석결과로부터 비황사와 황사 에어로졸의 조성을 비교해 본 결과, 황사 시에  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Fe, Ca 성분이 각각 3.9, 6.0, 3.2, 4.6배 더 큰 농도를 나타내었다. 입경별 조성을 비교해 본 결과, 인위적 기원의  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , S, Zn, Pb 성분들은 황사현상과는 무관하게 대부분  $2.1 \mu\text{m}$  이하의 미세입자에서 높은 분포를 나타내었다. 그러나 토양기원의  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Fe, Ca은 조대입자 영역에서 현저하게 높은 농도를 보였다. 또 해염의 주요 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  역시 조대입자에 많이 분포되어 있고, 황사 시에도 입경별로 큰 조성 차이를 보이지 않았다. 기단의 이동 경로를 추적하여 공기의 유입 경로에 따른 에어로졸의 조성을 조사해 본 결과, 중국 동부를 통과했을 때  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , S, Pb의 농도가 2.7~5.8배 더 증가하였다. 이는 황사 시에 토양 성분 외에도 인위적 오염물질이 함께 한반도로 이동되고 있음을 나타내는 결과이다.

### I. 서 론

대기 중에 부유된 대기 에어로졸 입자는 크기에 따라 물리, 화학적 특성이 다르고, 대기 질, 인체 건강에서 미치는 영향도 다르다. 일반적으로 크기가  $2.5 \mu\text{m}$  이상인 조대입자(coarse particle)는 비산된 토양입자, 해염 등과 같이 기계적 분쇄 과정을 거쳐 생성되며 대부분 자연적 발생원에 의해 생성된다. 그

러나 입자크기가  $2.5 \mu\text{m}$  이하의 미세입자(fine particle)는 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생에 의해 생성되거나 가스상 물질이 입자상으로 전환된 2차 오염물질로 구성되어 있다. 이러한 미세입자는 폐포, 모세혈관으로 유입되어 간, 골수, 심장 등으로 이동하여 기관장애를 일으킬 수 있다(Lighty et al., 2000). 그리고 대기 중에 장기간 체류하여 발생원으로

부터 수백~수천 km까지 장거리 이동(long-range transport)이 가능하기 때문에 국지적인 오염이 주변지역으로 넓게 광역화되는 경향을 보인다(신훈중 등, 1996).

황사는 중국의 타클라마칸, 고비, 알라산 사막, 황하강 유역의 황토고원 등에서 비산된 토양입자가 대기에어로졸에 유입된 형태로 편서풍을 타고 멀리 이동하는 현상이다. 이러한 황사입자는 대기 상층부의 편서풍을 타고 장거리 이동되어 주로 한국과 일본을 지나 북태평양 상에 침적되고 있다(Kim et al., 1998; Kurosaki and Mikami, 2003, 2004; Lee et al., 2006). 특히 1998년 4월 15일에 발생한 황사를 비롯해서 최근에 발생한 일부 황사는 태평양 상공을 지나 멀리 북미대륙까지 진출하고 있어서 여러 태평양 연안 국가들의 관심을 고조시키고 있다(Jaffe et al., 1999; Husar et al., 2001; Lee, 2006). 우리나라는 지리적으로 아시아 대륙의 풍하 측에 위치해 있어서 황사는 물론 각종 대기오염물질의 영향을 크게 받고 있다. 이러한 황사 자체는 자연 발생적인 현상이지만 황사입자가 다양한 오염물질들을 흡착한 상태로 이동될 수 있기 때문에 지속적인 관측 및 자료수집이 이루어져야 한다. 그리고 이러한 황사입자의 물리, 화학적 특성을 체계적으로 조사할 필요가 있다.

대기오염물질의 장거리 이동 규명을 위해서는 대기 경계층(PBL) 상층부 대기질을 측정하는 것이 바람직하다. 일반적으로 황사 등과 같은 월경성 대기오염물질의 이동경로는 지상 1~3 km 이상이 적합한 것으로 나타나고 있다. 그러나 이러한 측정은 항공기를 이용해야 하기 때문에 과다한 비용이 소요되고, 지속적으로 상시 측정 데이터를 확보하

는 데는 많은 어려움이 따른다. 제주도 한라산 1100 고지는 해발 1100 m에 위치하여 대기 경계층 상부를 통해 이동되는 대기오염물질의 거동을 쉽게 관찰할 수 있다. 더욱이 한반도와 100 km 이상, 중국과는 500 km 이상, 일본과는 250 km 이상 떨어진 중간 지점에 위치해 있고, 자체 오염원의 방해가 없어서 월경성 대기오염물질 연구에 적합한 곳이다. 특히 동아시아에서 대기를 통해 대양으로 이동하는 대기물질의 화학적 특성을 파악하기에 아주 적합한 위치이다 (Park et al., 2004; Arimoto et al., 2004; 김원형 등, 2003).

본 연구는 한라산 1100 고지에서 황사와 비황사 시에 대기에어로졸을 입경별로 채취하여, 에어로졸의 조성과 구성 성분의 화학 특성을 조사한 결과이다. 이러한 연구는 한반도의 대기오염 배경농도 측정은 물론 장거리 이동에 의해 주변국가로부터 유입된 오염물질의 영향을 효과적으로 평가하고 한반도에 영향을 미칠 수 있는 대기오염원과 그 이동경로를 규명하는데 중요한 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 보인다.

## II. 연구방법

### 1. 시료의 채취

청정 지역인 한라산 1100 고지(북위 33°2', 동경 126°27')에서 황사(Asian Dust)와 비황사(Non-Asian Dust) 시에 대기에어로졸을 입경별로 채취하였다. 채취 지점은 한라산 중턱의 해발고도 1100 m에 위치하고 있고, 제2횡단도로변에서 서쪽으로 약 500 m 떨어져 있다. 시료는 2006년 4월 10일~17일, 4월

30일~5월 2일까지 2회에 걸쳐 채취하였다. Air sampler는 8-Stage Cascade Impactor (Thermo Andersen, model 20-800)와 Membrane filter (Mixed ester of cellulose membrane, 80 mm/1  $\mu$ m)를 사용하였다. 이 sampler는 대기 중의 입자상 물질을 입경별로 총 8단계(>9.0, 5.8, 4.7, 3.3, 2.1, 1.1, 0.65, 0.43  $\mu$ m)로 분별하여 채취할 수 있도록 구성되어 있으며, 시료채취 시 유량은 28.3 L/min 이다.

## 2. 시료의 전처리

에어로졸 시료가 채취된 필터는 분석 전까지 -20  $^{\circ}$ C 냉동고에 보관하였고, 필터를 2등 분하여 이 중 한 개는 수용성 성분, 나머지 한 개는 금속 성분 분석에 이용하였다. 수용성 성분은 필터를 에탄올 0.2 mL에 침적시킨 후 초순수 50 mL를 가하여 초음파 세척기에서 30분간 수용성 성분을 용출시키고, 재차 진탕기(shaker)에서 1시간 동안 수용성 성분들을 용출시켰다. 용출액은 0.45  $\mu$ m 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 및 음이온 분석용 시료로 이용하였다. 또한 에어로졸의

금속 및 황 성분은 EPA Method IO-3 (Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air)의 방법으로 마이크로파 분해 장치를 사용하여 혼합산 용액으로 용출시켰다. 시료가 채취된 필터를 테프론 용기에 넣고 혼합산 (5.55% HNO<sub>3</sub>/16.75% HCl) 10 mL를 가한 후, 180  $^{\circ}$ C에서 10분간 마이크로파를 조사하여 시료를 분해하였다. 마이크로파 분해를 거친 용액은 0.45  $\mu$ m 필터로 여과하여 불용성 입자를 거른 후 초순수를 사용하여 최종적으로 용량플라스크에서 25 mL로 표준하여 분석에 이용하였다.

## 3. 시료의 분석

에어로졸의 수용성 성분은 이온크로마토그래피법으로 분석하였다. 두 대의 Metrohm Modula IC를 결합시킨 이온크로마토그래피 시스템을 사용하여 한번의 시료 주입으로 주요 양이온과 음이온을 동시에 분석하였고 자세한 분석 조건은 Table 1과 같다. 또한 원소 성분들은 ICP-AES법으로 Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Zn, Pb, Mn, Ti, Ba, Cu, Sr, V, Ni, Cr, Mo, Cd, Co 등을 분석하였다. ICP

Table 1. Instrumental conditions for ion chromatographic analysis.

Parameter	Cation analysis	Anion analysis
System	Metrohm Modula IC	Metrohm Modula IC
Column	Metrosep Cation 1-2-6	Metrosep A-SUPP-4
Eluent	4.0 mM tartaric acid/ 1.0mM pyridine-2,6-dicarboxylic acid	1.8 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 1.7 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Suppressor	Non-suppressor type	0.1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Flow rate	1.0 mL min <sup>-1</sup>	1.0 mL min <sup>-1</sup>
Injection Volume	100 $\mu$ L	20 $\mu$ L

분석 시 표준용액은 AccuStandard사의 ICP 용 1000  $\mu\text{g/mL}$  용액을 초순수와 혼산 용액으로 희석하여 조제하였다. 이 때 희석용매는 매트릭스 효과를 최소화시키기 위하여 시료의 전처리 과정과 동일한 비율로  $\text{HNO}_3$ 과  $\text{HCl}$ 을 혼합한 용액을 사용하였다. 검정곡선 작성 시 사용한 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.01~5.0  $\mu\text{g/mL}$ , 저농도 성분들은 0.01~1.0  $\mu\text{g/mL}$  범위로 조제하였다. 이 때 19종의 금속 성분과 황을 분석하기 위한 ICP-AES의 조건 및 검출한계는 Table 2와 같다.

#### 4. 역궤적 분석

역궤적 분석은 미국 National Oceanic and

Atmospheric Administration(NOAA)에서 제공하는 HYSPLIT4 (HYbrid Single- Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다. 또한 역궤적 분석에 사용한 풍향, 풍속 자료는 NOAA의 북반구 FNL (FiNaL run at NCEP) 자료를 이용하였다(김나경 등, 2004). 이 때 FNL 자료의 수평격자는 위도와 경도 각각 190.5 km이며, 연직 구조는 지표부터 20 hPa까지 14 층으로 구성되어 있다. 본 연구에서는 1500 m 고도를 기준으로 하였으며, 중국에서 발생한 대기오염물질의 경우 대략 4일 이내에 한반도에 도달하는 것을 고려하여 역궤적 분석의 모사시간은 5일(120 시간)로 설정하였다. 또 측정지점의 좌표는 한라산 1100 고지(북위 33°2', 동경 126°27') 지점을 설정하였다.

**Table 2. Instrumental conditions and detection limits (ppm) for ICP-AES analysis.**

Instrument : Thermo Jarrel Ash, Model IRIS-DUO					
RF power : 1150 W					
RF Frequency : 40.68 MHz					
Ar Flow rate : Coolant = 16.0 L/min, Auxiliary = 1.5 L/min, Nebulizer = 28-32 psi					
Pump Rate : 100 rpm					
Nublizer : Ultrasonic Nublizer (CETAC Tech., U-5000AT)					
Element	Detection Wavelength (nm)	Detection Limit (ppm)	Element	Detection Wavelength (nm)	Detection Limit (ppm)
Al	396.152	~0.0015	Fe	259.940	~0.0012
Ca	396.847	~0.0006	Na	588.995	~0.0012
K	766.490	~0.0033	Mg	279.553	~0.0006
Ti	334.941	~0.0006	Mn	257.610	~0.0009
Ba	455.403	~0.0006	Sr	346.446	~0.0006
Zn	202.548	~0.0018	V	309.311	~0.0009
Cr	267.716	~0.0003	Pb	220.353	~0.0009
Cu	324.754	~0.0009	Ni	231.604	~0.0009
Co	237.862	~0.0006	Mo	202.030	~0.0006
Cd	226.502	~0.0003	S	180.731	~0.0042

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 비황사와 황사의 농도 비교

2006년 봄철에 비황사와 황사 시의 대기 에어로졸 시료를 2차에 걸쳐 채취하였다. 비황사 시료는 4월 10일부터 17일까지 7일간 (1차), 황사 시료는 4월 30일부터 5월 2일까지 3일간 (2차) 채취하였다. 에어로졸 시료

는 입경별 조성 및 특성을 조사하기 위하여 Cascade Impactor를 사용하여 입자크기에 따라 8 단계로 분리, 채취하였다. 이 때 에어로졸 입자의 입경은 0.43~9.0  $\mu\text{m}$  이상의 범위이다. 채취한 에어로졸의 수용성 성분 8종과 원소 성분 20종을 분석하여 그 결과를 Table 3~4에 수록하였다. 또 비황사와 황사 기간의 주요 에어로졸 성분의 농도를 누적하여 비교한 결과를 Fig. 1~2에 나타내었다.

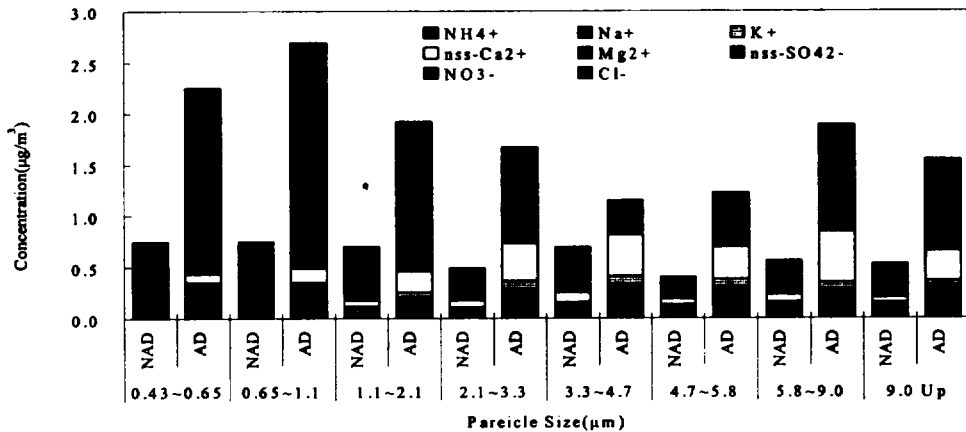


Fig. 1. Comparison of concentrations of size-segregated ionic components between Non-Asian Dust (NAD) and Asian Dust (AD) periods.

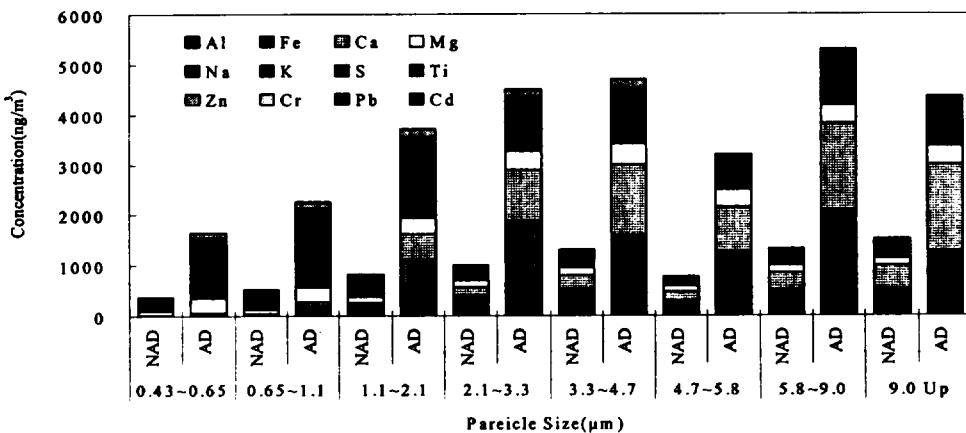


Fig. 2. Comparison of concentrations of size-segregated elemental components between Non-Asian Dust (NAD) and Asian Dust (AD) periods.

**Table 3. Composition of size-segregated aerosols during Non-Asian Dust period (April 10~17, 2006).**

Species	Concentration <sup>a)</sup> / Particle Size(μm)								F/T <sup>b)</sup> (%)
	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	9.0 Up	
Mass	4.97	4.09	5.78	5.25	6.95	4.37	7.72	8.22	31.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.06	0.06	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	53.7
Na <sup>+</sup>	0.04	0.05	0.06	0.07	0.11	0.08	0.11	0.11	22.6
K <sup>+</sup>	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	22.4
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.01	0.00	0.05	0.06	0.09	0.06	0.07	0.04	16.8
Mg <sup>2+</sup>	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	42.6
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.57	0.51	0.34	0.11	0.10	0.05	0.08	0.10	75.8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.06	0.10	0.18	0.20	0.31	0.14	0.22	0.20	24.1
Cl <sup>-</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02	0.02	6.1
Al	0.01	0.02	0.10	0.24	0.31	0.17	0.29	0.30	8.8
Fe	0.01	0.02	0.10	0.17	0.22	0.12	0.20	0.23	11.8
Ca	0.01	0.01	0.06	0.16	0.26	0.17	0.36	0.45	5.1
Mg	0.01	0.01	0.03	0.07	0.10	0.06	0.10	0.11	27.5
Na	0.08	0.08	0.11	0.14	0.16	0.12	0.15	0.15	29.6
K	0.04	0.07	0.07	0.08	0.10	0.05	0.09	0.09	9.5
S	0.22	0.30	0.32	0.14	0.15	0.09	0.13	0.16	55.9
Ti	1.45	0.49	2.26	7.23	9.13	5.06	9.96	11.14	9.0
Mn	1.57	1.71	2.52	3.19	4.09	2.05	3.35	3.77	26.1
Ba	0.25	0.23	1.11	2.13	3.24	1.64	2.63	2.82	11.3
Sr	0.11	0.09	0.53	1.01	1.38	0.81	1.39	1.55	10.5
Zn	4.11	6.52	9.73	3.84	2.12	1.57	2.12	2.49	62.7
V	0.30	0.28	1.22	2.47	3.30	1.75	2.91	3.26	11.6
Cr	0.81	1.52	1.69	0.85	0.58	0.00	7.00	6.08	21.7
Pb	2.20	3.96	3.25	1.19	0.77	0.36	0.75	0.73	71.2
Cu	0.82	0.73	0.71	0.54	0.56	0.13	0.47	0.77	47.9
Ni	1.09	0.46	0.25	0.41	0.35	0.53	0.28	0.81	43.0
Co	0.11	0.12	0.26	0.56	0.74	0.37	0.60	0.71	14.2
Mo	0.04	0.03	0.06	0.08	0.10	0.03	0.06	0.04	30.0
Cd	0.07	0.11	0.14	0.11	0.11	0.05	0.09	0.11	40.9

<sup>a)</sup>Concentration units; μg/m<sup>3</sup> for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, and S

ng/m<sup>3</sup> for Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, and Cd

<sup>b)</sup>F/T: Concentration ratio in fine and total particles, divided by 2.1 μm.

Table 4. Composition of size-segregated aerosols during Asian Dust period (April 30~ May 2, 2006).

Species	Concentration <sup>a)</sup> / Particle Size( $\mu\text{m}$ )								F/T <sup>b)</sup> (%)
	0.43~ 0.65	0.65~ 1.1	1.1~ 2.1	2.1~ 3.3	3.3~ 4.7	4.7~ 5.8	5.8~ 9.0	9.0 Up	
Mass	19.12	20.90	20.90	24.95	26.47	17.48	23.56	27.48	33.7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.20	0.21	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	51.2
Na <sup>+</sup>	0.12	0.13	0.09	0.18	0.24	0.20	0.18	0.22	25.5
K <sup>+</sup>	0.03	0.01	0.05	0.08	0.07	0.08	0.07	0.04	20.2
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.08	0.14	0.21	0.37	0.40	0.31	0.49	0.29	18.9
Mg <sup>2+</sup>	0.01	0.02	0.03	0.04	0.04	0.03	0.05	0.04	23.1
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.67	1.94	1.07	0.34	0.29	0.15	0.26	0.19	79.3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.13	0.23	0.36	0.55	0.84	0.34	0.72	0.65	18.9
Cl <sup>-</sup>	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	16.0
Al	0.02	0.10	0.62	0.85	0.89	0.70	0.80	0.61	16.0
Fe	0.02	0.10	0.48	1.02	0.72	0.58	1.28	0.67	12.4
Ca	0.03	0.07	0.52	1.03	1.39	0.86	1.73	1.70	8.5
Mg	0.02	0.04	0.21	0.33	0.37	0.23	0.42	0.38	32.8
Na	0.29	0.29	0.33	0.36	0.41	0.35	0.38	0.37	31.7
K	0.10	0.18	0.29	0.28	0.29	0.19	0.25	0.21	13.5
S	1.07	0.00	1.08	0.47	0.43	0.26	0.38	0.37	64.7
Ti	0.00	1.14	14.37	21.40	19.82	17.54	17.67	19.12	14.0
Mn	2.03	6.52	17.35	13.74	12.48	7.35	12.48	11.34	31.1
Ba	0.38	1.08	7.03	8.36	8.42	4.94	13.11	5.89	17.2
Sr	0.19	0.63	2.98	4.62	5.00	2.79	4.62	4.43	15.0
Zn	79.28	109.81	160.66	133.36	178.13	9.44	9.69	10.07	50.7
V	0.70	1.14	6.40	10.01	10.89	6.71	8.93	8.36	15.5
Cr	3.48	3.48	1.52	6.59	3.55	3.23	23.56	16.15	13.8
Pb	12.76	23.08	24.41	6.74	3.77	2.06	3.13	1.04	78.2
Cu	2.82	3.45	3.51	4.08	3.13	1.49	29.03	1.36	20.0
Ni	15.26	6.40	13.62	5.13	6.08	5.38	5.57	2.85	58.5
Co	0.38	0.70	2.09	2.85	2.91	2.28	3.04	2.53	18.9
Mo	0.16	0.22	0.22	0.28	0.22	0.09	0.28	0.09	38.0
Cd	0.44	1.01	0.76	0.57	0.57	0.32	0.38	0.32	50.7

<sup>a)</sup>Concentration units;  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, and S

$\text{ng}/\text{m}^3$  for Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, and Cd

<sup>b)</sup>F/T: Concentration ratio in fine and total particles, divided by 2.1  $\mu\text{m}$ .

먼저 비황사(1차)와 황사(2차) 기간의 질량 농도를 비교해 보면, 비황사 기간에는  $47.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 황사기간에는  $180.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 약 3.8배의 농도차이를 보였다. 또  $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 기준으로 비교한 입경별 질량농도는 비황사와 황사 기간에 미세입자가 각각 31.3, 33.7%의 비율을 보여 황사 시에 미세입자의 농도가 더 높은 경향을 나타내었다. 또한 에어로졸 성분의 농도를 비교해 보면, Table 3~4와 Fig. 1~2의 결과에서와 같이 비황사 시에는 각 성분을 합한 총 농도가  $7.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이지만 황사 시에는  $30.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사기간에 3.9배 더 높게 나타나 질량농도와 유사한 증가율을 보였다.

수용성 성분들의 입경별 농도 분포를 보면,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NH}_4^+$ 은 모두  $2.1 \mu\text{m}$  이하의 미세입자 영역에 존재하는 것으로 나타났다. 일반적으로  $\text{SO}_4^{2-}$ 는  $\text{SO}_2$ 가 변환된 2차 오염물질로 대부분 직경  $1 \mu\text{m}$  이하인 미세입자에 존재한다. 특히 도시나 내륙에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 극미세입자에 많이 분포하는 것으로 알려져 있다(Wall et al., 1988). 또  $\text{NH}_4^+$ 은  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  같은 산성물질과  $\text{NH}_3$ 의 반응으로 생성된다. 그리고 에어로졸 입자표면에서  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 과 같은 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다 (Yeatman et al., 2001). 본 연구의 결과에서 역시 이들 두 성분은 이러한 화학변화에 의해 주로 미세입자에서 농도가 높은 경향을 보였다. 반면에  $\text{NO}_3^-$ 은 상대적으로 조대입자 영역에 더 큰 분포를 보이고 있다. 보통 미세입자에서  $\text{NO}_3^-$ 은 인위적 오염원에 의한 영향이 크고,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ 와 같은 물질이 반응하여 생성된  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 로 존재한다. 반면에 조대입자에서는 해염입자와 반응하여 대부분  $\text{NaNO}_3$ 로 존재한다고 알려져 있다. 그러나 미세입자에서

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ 은 휘발성이 커서 낮은 습도와 높은 온도에서 쉽게 가스상인  $\text{HNO}_3$ 와  $\text{NH}_3$ 로 전환된다 (Yao et al., 2003). 또한 해염성분의 농도가 높으면  $\text{HNO}_3$ 는  $\text{NaCl}$ 과 반응하여 조대입자에서 안정한  $\text{NaNO}_3$ 를 생성하거나 (Wall et al., 1988), 다른 해염성분인  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ 과 반응하기도 한다. 또한  $\text{HNO}_3$ 는 토양입자에서 생성되는  $\text{CaCO}_3$ 과 반응하여 조대입자에서의  $\text{NO}_3^-$ 를 생성시킨다고 알려져 있다 (Pakkanen et al., 1996; Yao et al., 2003). 또한 토양기원의  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은  $2.1 \mu\text{m}$ 이상의 조대입자 영역에 주로 분포하고, 해염성분인  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$  역시 유사하게 조대입자 영역에 주로 분포되는 것으로 조사되었다.

금속과 황 원소 성분들의 입경별 분포를 보면, 주로 토양에서 유래하는 Al, Fe, Ca 등은 조대입자 영역에서 매우 뚜렷하게 높은 농도를 나타내었다. 또 해염기원의 Na, Mg 성분 역시 조대입자 영역에서 농도가 높은 특징을 보이고 있다. 그러나 이에 비해 인위적인 오염원에서 주로 발생하는 S, Pb, Zn 성분들은 대부분 미세입자 영역에서 높은 농도를 나타내었다. 또한 비교적 낮은 농도의 Ti, Sr, Cr, Mn, Co, Ba, Cu, Mo 성분들은 대부분 조대입자 영역에 존재하는 것으로 조사되었다. 그러나 Cd 성분의 경우, 이들 성분들과는 달리 상대적으로 미세입자 영역에서 높은 분포를 나타내었다.

또한 에어로졸의 각 성분에 대해 성분별 전체 농도(T)에 대한 미세입자(F,  $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  기준)에서의 농도 비율(F/T%)을 조사해 보았다. 비황사 기간에 성분별 전체농도에 대한 미세입자에서의 농도 비율은  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , S, Zn, Pb이 각각 53.7, 75.8, 55.9,



62.7, 71.2%로 비교적 높은 비율을 나타내었다. 그리고 황사기간의 미세입자 농도 분율은  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , S, Zn, Pb, Ni, Cd이 각각 51.2, 79.3, 64.7, 50.7, 78.2, 58.5, 50.7%로 비황사 시와 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 이들  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , S, Zn, Pb 성분들은 대표적인 인위적 기원의 성분들로 이들은 황사현상과는 무관하게 대부분 미세입자에서 높은 분포를 나타내고 있다. 그러나 대표적 토양기원의 성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Fe, Ca의 미세입자 분율은 비황사 기간에 16.8, 8.8, 11.8, 5.1%, 황사기간에 18.9, 16.0, 12.4, 8.5%로 조대입자 영역에서 현저하게 높은 농도를 보이고 있다. 그리고 입경별 분포는 큰 차이를 보이지 않지만 각 성분들의 절대농도는 황사 시에  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Fe, Ca 성분이 각각 3.9, 6.0, 3.2, 4.6배 더 큰 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. 또 해염의 주요 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 미세입자에서의 농도 분율이 비황사 기간에 각각 22.6, 42.4, 6.1%, 황사 기간에 각각 25.5, 23.1, 16.0%의 값을 나타내었다. 이는 해염 성분 역시 대체적으로 조대입자에 많이 분포되어 있고, 황사 시에도 입경별로 큰 조성 차이를 나타내지 않고 있음을 의미한다. 그리고  $\text{Cl}^-$ 이 서로 큰 차이를 보이는 것은 황사시에 비해 비황사 측정 시에 염소손실(chlorine loss)이 컸던 원인으로 추정된다.

## 2. 입경별 에어로졸 조성 비교

입자크기가  $2.5 \mu\text{m}$  이하의 미세입자는 화석 연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 기인한 오염물질과 가스상 오염물질이 입자상으로

전환된 2차 입자로 구성되어 있다. 또 이러한 미세먼지는 황산염, 강산, 암모늄, 질산염, 유기화합물, 중금속 등을 포함하고, 호흡 시 폐 내부까지 깊숙이 흡수되기 때문에 인간의 건강에 피해가 큰 것으로 알려져 있다. 일부 연구결과에 의하면 대기 에어로졸은 폐렴, 폐 기능 손실, 천식 등 호흡기 질환뿐만 아니라 심장혈관, 암발생과도 크게 관련이 있는 것으로 보고되고 있다(U.S EPA, 1996). 이처럼 미세입자는 인체에 대한 위해도가 조대입자에 비하여 매우 높을 뿐 아니라, 먼 거리까지 이동하여 넓은 지역으로 확산되는 경향을 보인다. 또 시정장애에도 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(윤순창과 이강웅, 1998; 백남준 등, 1996; Conner et al., 1991). 따라서 황사와 비황사 시 에어로졸 입자의 입경별 화학조성을 상호 비교해 볼 필요가 있다.

본 연구에서 분석한 주요 수용성 성분과 금속 원소 성분들에 대해 입경별 농도 분포를 비교하였다. 입경별 농도는 각 성분의 농도를 각 단의 입자 분급폭 ( $\log D_p = \log D_1 - \log D_2$ )으로 나눈  $dC/d\log D_p$ 를 산출하여 도시하였고, 그 결과를 Fig. 3~4에 나타내었다. 우선 Fig. 3에서 질량농도를 보면, 에어로졸 입자는 대체적으로 비황사 시에는  $1 \mu\text{m}$  이상의 입자가 주류를 이루고 있다. 그러나 황사 시에는  $1 \mu\text{m}$  이하와 이상의 입자가 이산형 분포를 나타내어 조대입자는 물론 미세입자 영역에서도 그 농도가 상승하는 추세를 보이고 있다. 토양의 지표 성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은 대부분 조대입자 영역에서 높은 농도를 보였고, 질량농도의 분포와 유사한 경향을 보이고 있다. 특히 황사 시에 이처럼 질량농도와 유사한 분포 경향을 보이고 있어서 황사 시에는

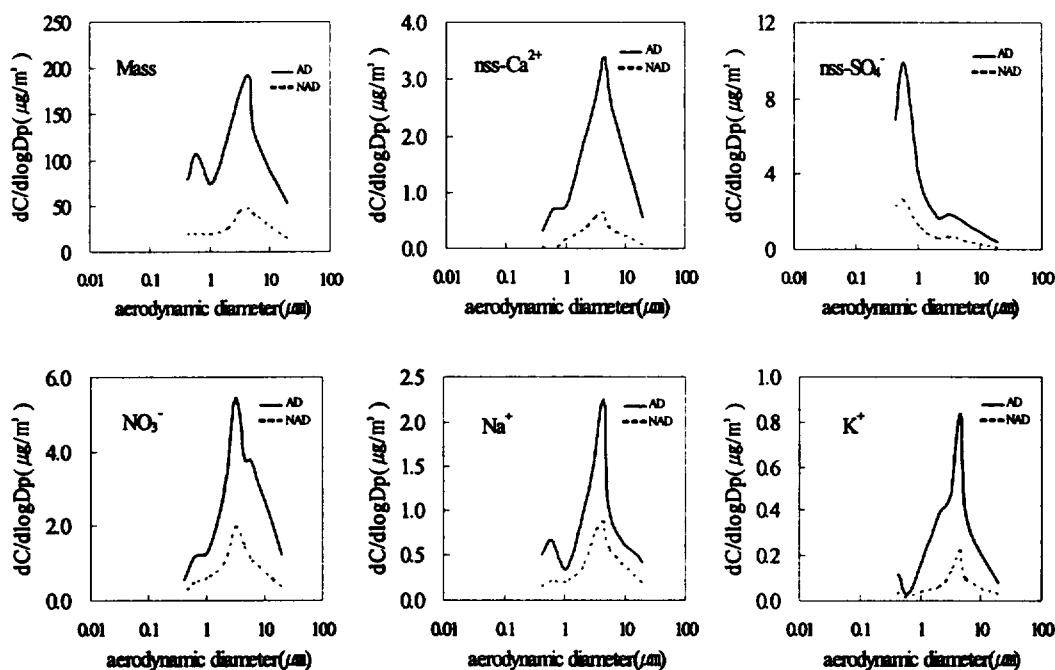


Fig. 3. Comparisons of concentrations of size-segregated ionic components between Asian Dust (AD) and Non-Asian Dust (NAD) periods.

토양입자가 질량농도를 결정하는 것으로 추정된다. 인위적 기원의  $nss-SO_4^{2-}$  농도는 비황사와 황사 시 모두 대체적으로  $1\mu m$  이하의 미세입자 영역에서 높은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. 그러나 황사 시에는 조대입자 영역에서도 일부 분포되는 경향을 보여, 황산과 토양입자의 반응에 의해  $CaSO_4$  등과 같은 염을 생성하는 것으로 추정된다. 반면에  $NO_3^-$ 은 비황사와 황사 시 모두 미세입자보다는 조대입자 영역에서 높은 농도를 보였다. 일반적으로  $NO_3^-$ 의 경우, 도시지역 에어로졸에서는 미세입자에서 더 높은 농도를 나타내는 특징을 보인다. 그러나 본 연구에서 미세입자보다 조대입자 영역에서 더 높은 농도를 나타내는 것은 도시지역과는 다른 특징으로,  $NO_3^-$ 이 자체적으로 발생되기 보다

는 토양과 같은 조대입자에 분포된 상태로 제주지역 대기로 유입되었을 가능성이 있음을 의미한다. 또 해양 기원의  $Na^+$  역시 모두 조대입자 영역에서 높은 농도를 보이고 있다. 그러나  $K^+$ 은 모든 시료에서는 조대입자 영역에서 더 높은 농도를 보였다.  $K^+$ 은 인위적인 오염원과 토양으로부터 동시에 유래한다고 알려져 있다. 그리고 인위적인 오염원의 경우 미세입자에서 보다 높은 농도를 보이고, 토양 기원일 경우 대체적으로 조대입자에서 높은 농도를 나타내는 특징을 보인다. 이러한 결과로 유추해 보면, 한라산 1100 고지에서  $K^+$ 은 주로 토양기원에 의해 유입되고 있을 가능성이 커 보인다.

Fig. 4에서 에어로졸 주요 원소 성분들의 농도 분포를 보면, 토양 기원의 Al, Fe, Ca,

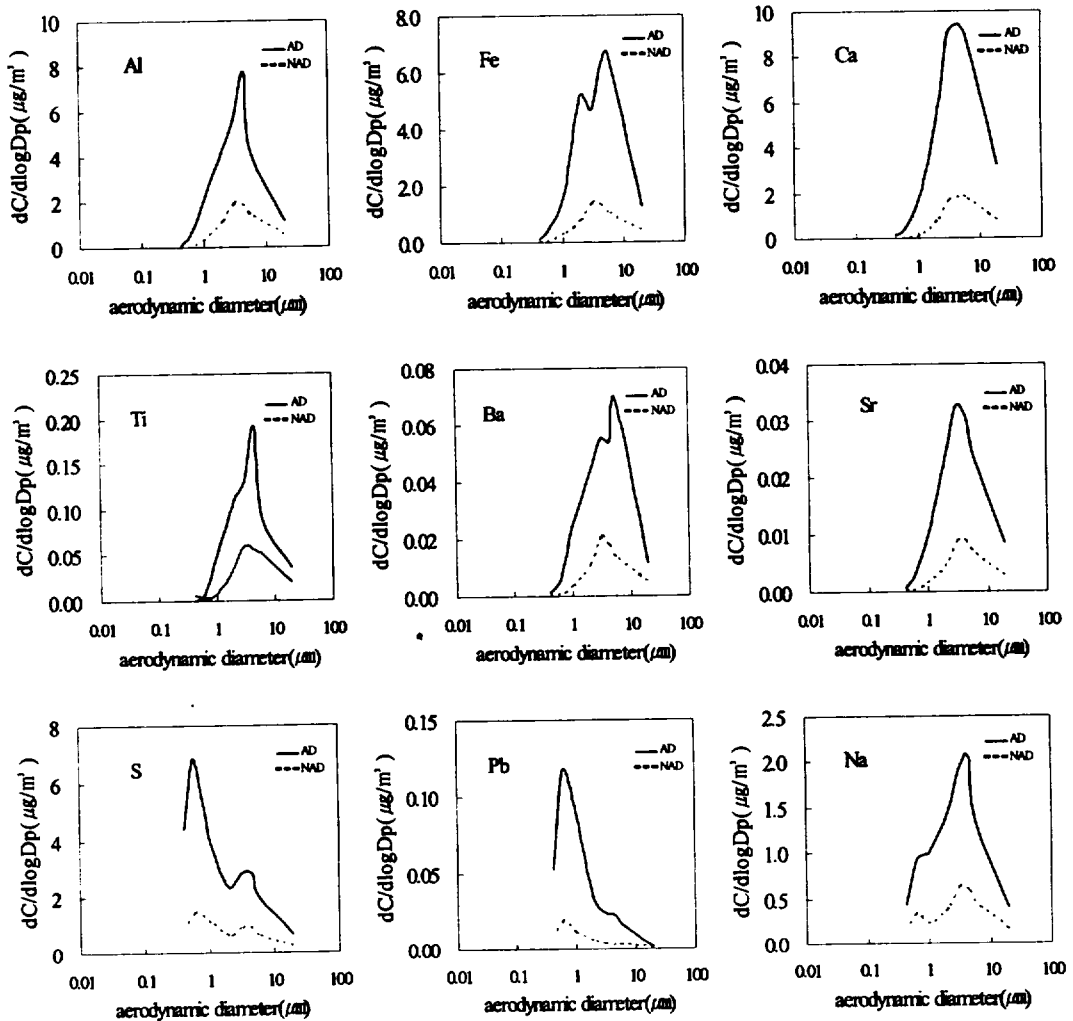


Fig. 4. Comparisons of concentrations of size-segregated elemental components between Asian Dust (AD) and Non-Asian Dust (NAD) periods.

Ti, Ba, Sr 성분들은 모두 조대입자 영역에서 현저하게 높은 농도를 보이고 있다. 특히 비황사에 비해 황사 시에 이들 성분들의 농도가 크게 증가하고, 조대입자에 대한 분포 경향도 더욱 뚜렷하게 나타나는 것으로 조사되었다. 반면에 S, Pb 성분의 경우, 토양 지표 물질과는 달리 미세입자 영역에서 훨씬 더 높은 농도를 보이고 있다. 특히 S은

nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우와 아주 유사한 농도 분포를 나타내었고, 황사 시에 1 μm을 중심으로 이산형 분포를 나타내었다. 이는 황사 시에는 조대입자 영역에서도 황화합물이 비교적 많은 양으로 포함되고 있음을 의미한다. 그리고 Pb은 비황사 시에는 거의 미세입자에서 고 농도를 보이지만, 황사 시에는 조대입자 영역에서도 상대적으로 좀 더 높은 농도를

나타내는 것으로 조사되었다. 이는 황사 시에 토양입자의 유입과 함께 Pb 농도도 증가하고 있음을 의미하는 결과이다. 또한 해염과 토양 모두에서 유래되나 해염의 기여가 더 큰 것으로 평가되고 있는 Na의 경우, Na<sup>+</sup> 이온에서와 마찬가지로 주로 조대입자에 분포한다. 그러나 비황사 시에는 이산형 분포를 보이지만 황사 시에는 이러한 분포도가 조금 다르게 나타나고 있다. 그리고 황사에 비해 비황사 시에 상대적으로 미세입자 영역에서의 분포가 좀 더 크게 나타내는 것으로 조사되었다.

### 3. 역궤적 분석

본 연구를 수행한 시기에 대기의 유입 경로를 알아보기 위하여 역궤적 분석(backward trajectory analysis)을 실시하여 기단의 이동 경로를 추적하였다. 2006년 4월 10~17일, 4월 30일~5월 2일의 일별 역궤적 분석 결과를 Fig. 5~Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에서 비황사 기간인 4월 10~17일의 역궤적 분석 결과를 보면, 측정기간 7일 중에 4월 11일과 14일에는 기단이 중국의 동부를 통과하여 제

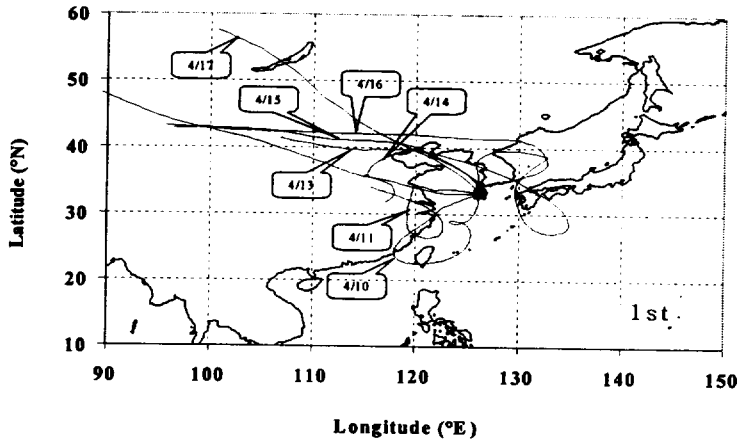


Fig. 5. Backward trajectories during Non-Asian Dust period.

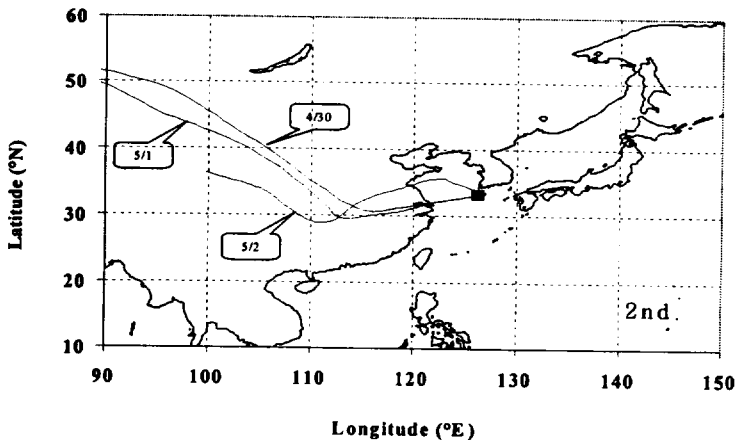


Fig. 6. Backward trajectories during Asian Dust period.

주지역으로 유입되었다. 그리고 4월 15, 17일에는 시베리아에서 발원된 기단이 서해를 거쳐 제주도로 유입되었다. 그러나 나머지 기간에는 시베리아에서 발원된 기단이 동해를 거쳐 유입되었거나 아니면 북태평양에서 발원된 공기가 제주로 유입된 것으로 조사되었다. 반면에 황사가 발생한 4월 30일~5월 2일의 3일 간은 모두 중국 대륙의 북부 지역에서 발원한 기단이 몽고와 중국 동부를 거쳐 제주 지역으로 유입된 것으로 나타났다.

이처럼 비황사 기간에는 4월 11일과 14일에만 기단이 중국의 동부를 통과하였고, 황사 기간에는 3일 모두 공단이 밀집된 중국의 동부 지역을 통과하였다. 따라서 두 번의 측정 시기에 인위적 기원의 오염물질의 농도 변화를 비교해 보면, 황사가 토양입자 외에도 다는 대기오염 물질들을 장거리 수송(long-range transport)하고 있는지 그 여부를 확인할 수 있다. 이를 위해 두 측정기간의  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , S, Pb 등의 농도를 상호 비교하였다. 비교 결과,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , S, Pb는 비황사 기간에 각각 0.31, 1.88, 1.40, 1.51, 0.01  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었다. 반면에 황사기간에는 이들 성분들이 각각 1.02, 5.90, 3.82, 5.40, 0.08  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내어 2.7~5.8배 더 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 황사 시에 토양 성분 외에도 인위적 오염물질이 한반도로 이동될 수 있음을 의미한다. 그러나 본 연구에서는 단지 2회만의 측정 결과를 비교했기 때문에 데이터의 대표성이 결여되어 있는 측면이 있다. 이를 보완하고 보다 더 유의성이 확보된 결과를 도출하기 위해서는 지속적인 모니터링과 더 많은 데이터의 축적이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

#### IV. 결 론

한라산 1100 고지에서 2006년 봄철에 입경별로 대기 에어로졸을 채취, 분석하여 비황사와 황사의 조성 및 특성을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

질량농도는 비황사 기간에 47.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 황사 기간에 180.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 약 3.8배의 농도차이를 보였다. 또 에어로졸 성분을 합한 총 농도가 비황사 시에 7.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 황사 시에 30.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사기간에 3.9배 더 높게 나타나 질량농도와 유사한 증가율을 보였다.

수용성 성분들의 입경별 농도는  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NH}_4^+$ 은 대부분 2.1  $\mu\text{m}$  이하의 미세입자 영역에서 존재하였고, 토양기원의  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , 해양성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 주로 조대입자 영역에 분포되는 것으로 조사되었다. 금속 원소 성분들의 경우, 토양에서 유래된 Al, Fe, Ca 등과 해양기원의 Na, Mg 성분은 조대입자 영역에서 높은 농도를 나타내었다. 그러나 이에 비해 인위적 발생기원을 나타내는 S, Pb, Zn 성분들은 대부분 미세입자영역에서 높은 농도를 나타내었다. 또한 미량 농도의 Ti, Sr, Cr, Mn, Co, Ba, Cu, Mo 성분들은 대부분 조대입자 영역에 존재하는 것으로 조사되었다.

성분별 전체 농도에 대한 미세입자에서의 농도 분율(F/T%)을 조사해 본 결과,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , S, Zn, Pb 성분들은 황사현상과 무관하게 대부분 미세입자에서 높은 분포를 나타내는 경향을 보였다. 그러나 대표적 토양기원의  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Fe, Ca은 황사기간에 조대입자 영역에서 농도가 현저하게 증가하였다.

입경별로 분류한 입경분포 측정결과에서는

토양 기원의 Al, Fe, Ca, Ti, Ba, Sr 성분들은 모두 조대입자 영역에서 현저하게 높은 농도를 보인 반면, S, Pb 성분은 미세입자 영역에서 훨씬 더 높은 농도를 보였다. 특히 S은 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우와 아주 유사한 농도 분포를 나타내었고, 황사 시에 1 μm을 중심으로 이산형 분포를 나타내었다.

기단의 이동 경로를 추적하여 공기의 유입 경로에 따른 에어로졸의 조성을 조사해 본 결과, 중국 동부를 통과했을 때 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, S, Pb의 농도가 2.7~5.8배 더 증가하였다. 이러한 결과는 황사 시에 토양 성분 외에도 인위적 오염물질이 함께 한반도로 이동되고 있음을 의미한다.

### 【참 고 문 헌】

- 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2004) 고산에서 측정된 입자상 질산염 농도 특성; 1998~2002년 PM<sub>2.5</sub>와 TSP 측정자료, 한국대기환경학회지, 20(1), 119-128.
- 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
- 신훈중, 이태정, 김동술 (1996) 대기부유분진 중 미량 금속원소의 입경별 농도분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 12(1), 67-77
- Arimoto R., X. Zhang, B.J. Huebert, C.H. Kang, D.L. Savoie, J.M. Prospero, S.K. Sage, C.A. Schloesslin, H.M. Khaing, and S.N. Oh (2004) Chemical composition of atmospheric aerosols from Zhenbeitai, China, and Gosan, South Korea, during ACE-Asia, Journal of Geophysical Research, 109(D19S04), 1-15.
- Husar, R.B., et al., 2001. Asian dust events of April 1998. Journal of Geophysical Research 106(D16), 18317-18330.
- Jaffe, D., et al., 1999. Transport of Asian air pollution to North America. Geophysical Research Letters 26, 711-714.
- Kim, Y.P., et al., (1998) Monitoring of air pollutants at Kosan, Cheju island, Korea, during March-April 1994. Journal of Applied Meteorology 37, 1117-1126.
- Kurosaki, Y., Mikami, M., (2003) Recent frequent dust events and their relation to surface wind in East Asia. Geophysical Research Letters, 30(14), 1736.
- Kurosaki, Y., Mikami, M., (2004) Effect of snow cover on threshold wind velocity of dust outbreak, Geophysical Research Letters 31, L03106.
- Lee, Y.S., et al., (2006) Seasonal aerosol optical properties at Anmyon-do Global Atmosphere Watch Observatory, Korea. Journal of Korean Meteorological Society, 42(5), 265-275.
- Lee, Y.S., et al., (2006) In situ size-resolved hygroscopic growth and size distributions measurements of Asian dust aerosols of the California coast, in 2003. Journal of Korean Meteorological Society, 42(5), 313-321.
- Lighty, J.S., J.M. Veranth, and A.F. Sarofim (2000) Combustion aerosols: Factors governing their size and composition

and implications to human health, *J. Air  
waste Manag. Assoc.*, 50, 1565-1618.  
Park M. H., Y.P. Kim, C.H. Kang and S.G.  
Shim (2004) *Aerosol Composition*

Change between 1992 and 2002 at  
Gosan, Korea, *Journal of Geophysical  
Research*, 109(D19S13), 1-7.

## Composition of size-segregated Asian-Dust particles at 1100 Site of Mt. Halla in spring, 2006

Jung-Min Song · Hee-Jung Ko · Soon-Bong Lee ·  
Min-Young Lee · Eun-Kyung Cho · Song-Bum Hong · Chang-Hee Kang  
*Department of Chemistry, Cheju National University*

### ABSTRACT

The size-segregated Asian-Dust particles have been collected at 1100 Site of Mt. Halla in spring, 2006. The mass concentration of atmospheric aerosols was  $180.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  during the Asian-Dust period, which was about 3.8 times higher than that in Non-Asian Dust period ( $47.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). The concentrations of nss- $\text{Ca}^{2+}$ , Al, Fe and Ca in the Asian-Dust periods were 3.9, 6.0, 3.2 and 4.6 times higher, respectively, as compared with their concentrations in the Non-Asian Dust periods. In the comparison of size-segregated aerosol components, the concentrations of  $\text{NH}_4^+$ , nss- $\text{SO}_4^{2-}$ , S, Zn, and Pb originated from anthropogenic sources were higher in the fine particles (below  $2.1 \mu\text{m}$ ). Meanwhile, the components of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  as well as nss- $\text{Ca}^{2+}$ , Al, Fe and Ca originated from soil and marine sources have shown remarkably higher concentrations in coarse particles. The concentrations of  $\text{NH}_4^+$ , nss- $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , S, and Pb increased 2.7~5.8 times during the Asian-Dust period, when the air masses have passed through the eastern area of China.