

## 황사/비황사의 입자 조성 변화: 1993 ~ 1996년 봄철 고산 측정자료

### Aerosol Composition Change due to Yellow Dust: Springtime Measurement Data between 1993 and 1996 at Kosan

박민하 · 김용표\* · 강창희<sup>1)</sup>  
이화여자대학교 환경학과, <sup>1)</sup>제주대학교 화학과  
(2001년 9월 20일 접수, 2001년 11월 12일 채택)

M.H. Park, Y.P. Kim\* and C.H. Kang<sup>1)</sup>  
*Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University*  
<sup>1)</sup>*Department of Chemistry, Cheju National University*  
(Received 20 September 2001; accepted 12 November 2001)

#### Abstract

In this technical information, the springtime TSP measurement data between 1993 and 1996 at Kosan are presented. Based on the data, it was found that the concentrations of crustal species increase when Yellow Dust phenomenon occurs. Among anthropogenic species, the concentration of Pb and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> increase when Yellow Dust phenomenon occurs. Further research agenda are discussed to study the effects of Yellow Dust.

**Key words :** yellow dust, anthropogenic air pollutants, Kosan

#### 1. 서 론

황사의 발생과 이동은 대기미량물질의 장거리이동 현상 가운데 우리에게 가장 익숙한 것일 것이다. 우리나라는 동북아시아의 동쪽에 위치한 지역으로, 사계절 중 여름을 제외한 때의 주풍향이 서풍인 지역이다. 특히, 봄철에는 편서풍의 영향이 크다. 따라서 우리나라는 봄에 몽골이나 중국북부의 사막이나 황토지대에서 불어오는 황사의 영향을 불가피하게 받게 된다.

황사현상과 관련하여 황사와 함께 여러 대기오염 물질이 우리나라나 일본, 태평양, 아메리카 대륙까지도 이동할 가능성에 대한 논의가 활발하다. 그러나 이들 논의의 대부분은 몇 개 사례에 대한 해석으로, 일반적인 경향을 파악하기에는 측정자료가 부족하다.

이 기술자료에서는 1993년부터 1996년 사이에 제주도 고산에서 4월과 5월 사이에 측정된 금속 성분과 무기이온 성분의 농도를 황사가 발생하였을 때와 발생하지 않았을 때로 나누어, 황사가 발생하였을 때 입자의 조성에 어떤 변화가 일어났는가를 통계적으로 보이고, 그러한 변화가 실제 현상일 가능성에 대해 검토하였다. 여기서는 황사현상에 의한

\* Corresponding author  
Tel : +82-(0)2-3277-2832, E-mail : yong@ewha.ac.kr

입자성분의 농도가 증가할 가능성이 있는지 알아보 고자 한다.

2. 측정 자료

제주도는 우리나라의 대표적인 청정지역으로 자 체오염물질의 배출량이 적고 한반도, 중국대륙, 일본 의 경계지역에 위치하고 있어 대기오염물질의 이동 을 연구하기 적합한 지역이다. 또한 고산측정소는 제주도 서단의 기상청 제주 고층레이더 기상대에 인접하고 있어 기상자료를 쉽게 얻을 수 있는 곳으 로 대기오염물질의 측정이 활발하게 이루어지고 있 다(이종훈 등, 1997; 김용표 등, 1996). 측정장소는 제주도 북제주군 한경면 고산리 수월봉(126° 10'E, 33° 17'N)으로 약 70 m 높이의 절벽에서 10 m 정도 들어온 곳이다.

측정자료는 1993년부터 1996년 사이에 4월과 5

Table 1. ICP conditions for metal elements analysis.

Plasma gas flow	12 L/min					
Sheath gas flow	0.2 L/min					
Sample flow	1 mL/min					
Nebulizer gas flow	0.3 L/min					
Frequency	40.68 MHz					
Detection wavelength (nm)	Cr	205.552	Fe	238.204	Mn	257.610
	Zn	213.856	Al	309.271	Pb	261.418
	Cd	214.438	Cu	324.754	V	292.402
	Ni	221.647	Ti	334.941		

월에 고산 측정소에서 고유량측정기로 채취한 입자 의 금속 성분과 무기이온 성분 자료이다. 측정에 사 용한 고유량측정기는 자동입자채취기 (Kimoto Model 195A High Volume Tape Sampler)로, 유입된 입자는 테플론 테이프에 채취되고, 일정한 채취시간 이 지난 후에는 테이프가 자동으로 이동하여 새 테 이프 표면에 입자를 채취한다. 채취시간은 6시간, 또 는 24시간 간격으로 하였으며, 공기 유량은 분당 약

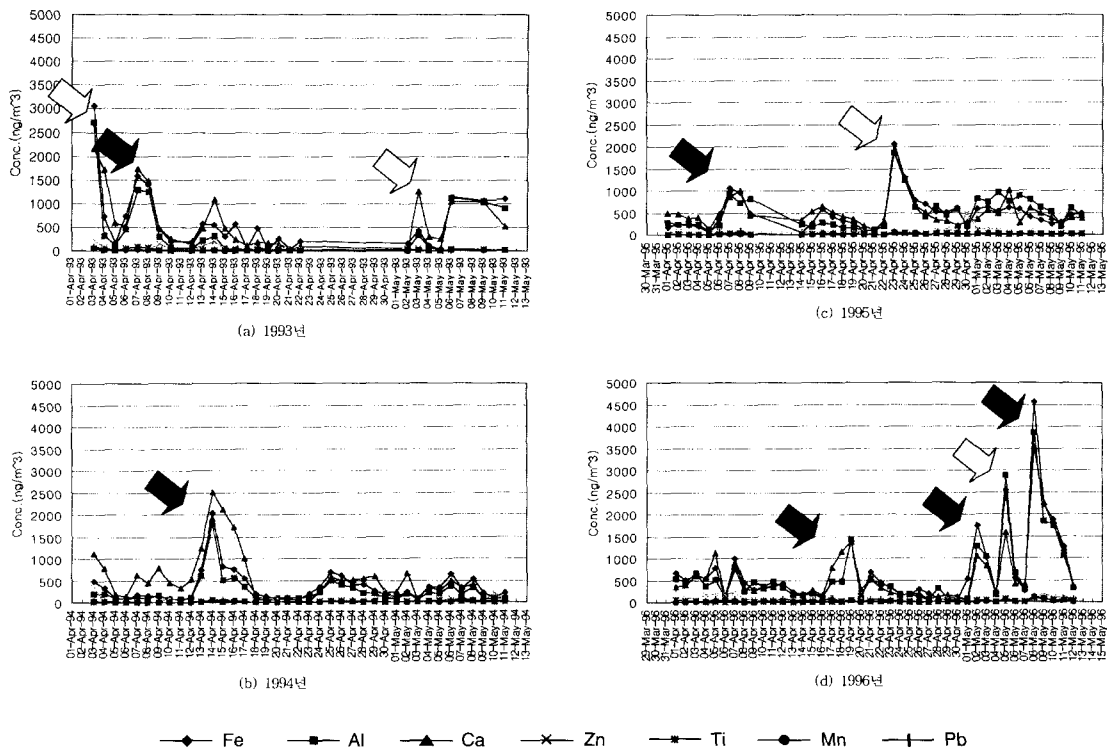


Fig. 1. Variations of the metal element concentrations in TSP at Kosan.

170 L였고, 유량기록계를 통해 누적포집유량을 알 수 있다. 하루에 6시간씩 4번 채취한 경우에는 분석 결과를 24시간 평균으로 환산하였다.

시료의 분석은 금속 성분과 무기이온 성분으로 나누어 수행하였다. 입자가 채취된 테플론 테이프를 원형으로 잘라낸 뒤 다시 반씩 2개로 절단하여 한 개는 수용성 무기이온, 다른 한개는 금속 성분 분석에 사용하였다. 수용성 이온 분석용 필터는 초순수 50 mL에 침적시켜 초음파 세척기에서 30분간 초음파 분쇄 후 다시 shaker에서 1시간 진탕시켜 수용성 성분들을 완전히 용출시켰다. 이 때 용기는 125 mL 용량의 PE 또는 PP병(Nalgene)을 사용하였으며, 세척 후 1차 증류수로 1회, 다시 초순수로 2회 반복 세척하여 오염을 최대한 방지하였다. 용출액은 0.45 μm membrane filter와 주사기를 사용, 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) 및 음이온(Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 분석용 시료로 이용하였다. 또한 금속 성분 분석용 필터는 ethyl alcohol 0.3 mL를 가하고, 혼산용액(1:1 HCl 70 mL/c-HNO<sub>3</sub> 15 mL) 15 mL에 침적시킨 후 이를 98~100

°C water bath에서 1시간 동안 환류시켜 금속 성분들을 용출시켰다. 이 용출액은 여과하여 불용성 입자를 거르고 초순수를 사용, 50 mL로 표충하여 금속성분 분석에 이용하였다.

양이온 성분 가운데 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>는 원자흡광분광도법으로(Atomic Absorption Spectroscopy) 분석하였다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온은 주로 Indophenol법으로 분석하였으며, 일부는 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>과 함께 ion chromatography (IC)법으로 동시에 분석하여 Indophenol법에 의한 분석 결과와 비교하였다. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> 등 음이온은 앞의 방법으로 전처리를 거친 시료용액을 소량 분취하여 IC법으로 분석하였다. IC는 Dionex사의 DX-100 Ion Chromatograph를 사용하였다. 이온에 대한 자세한 분석 방법은 김용표 등(1996)에 실려 있다.

금속성분 분석에는 Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectrophotometer (JOBIN YVON Emission Instruments사, Model JY 38S) 및 polychromator 검출기를 사용하였다. 검량선 작성시 표준용액은 Merck 또는 Accu Standard사의 ICP용 1,000 ppm 표준용액

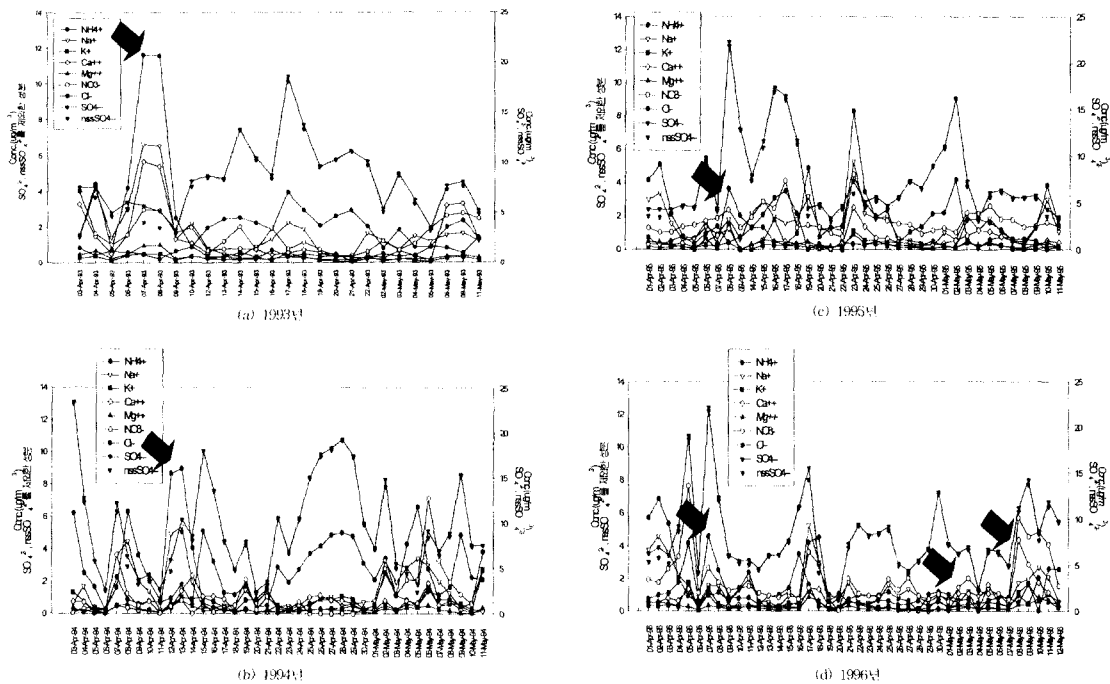


Fig. 2. Variations of the inorganic ion concentrations in TSP at Kosan.

을 필요한 농도로 희석시켜 조제하였고, 용매는 시료의 전처리 과정에서 사용한 혼산용액을 사용하여 matrix effect를 최소화하였다. ICP분석에서는 polychromator검출기를 사용하여 Cr, Zn, Cd, Ni, Fe, Al, Cu, Ti의 8개 성분을 동시에 또 Mn, Pb, V의 3개 성분을 함께 분석하였으며, 분석 조건은 다음과 같다.

그림 1과 2에 각각 1993~1996년 봄에 측정된 금속성분과 무기이온 성분의 일평균 농도변화를 보였다. 그림에서 검은색 화살표는 황사 발생이 보고된 날을 나타내며, 하얀색 화살표는 황사가 보고되지는 않았으나 토양 성분의 농도가 높은 날이다.

### 3. 자료 검토

#### 3.1 황사일 자료

입자 측정 자료가 있는 1993년부터 1996년까지 4월과 5월에 고산에 있는 제주 고층레이더 기상대에서 황사가 기록된 날은 총 12일로 표 2와 같다.

이 가운데 고산에서 금속 성분과 무기이온 성분

을 함께 분석한 날이 일치하는 경우는 총 9일이다. 따라서 입자 성분을 측정된 총 144일의 자료 가운데, 황사가 기록된 날의 고산 자료의 개수는 9개이며 황사가 기록되지 않은 날은 135개이다.

#### 3.2 측정 자료

통계 분석에 사용한 금속 성분은 Fe, Al, Ca, Zn, Ti, Mn, Pb, V, Ni, Cu, Cd, Cr의 12가지이고, 무기이온 성분은  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , 비해염 황산염 ( $\text{nss SO}_4^{2-}$ )의 9가지 성분이었다. 황사, 비황사일에 따른 각 성분의 평균과 표준편차를 살펴보면 표 3, 4와 같다.

황사가 있을 때와 황사가 없을 때의 금속 성분 평균 농도의 비는 Fe, Al, Ca, Ti, Ni 등이 3 이상의 값을 가졌고, 다른 원소들 역시 1보다 큰 값을 가져서 황사 현상으로 인한 농도의 증가 가능성을 확인할 수 있었다. 그러나 Cd만은 예외적으로 1 정도의 값을 가졌다. 무기이온의 경우  $\text{NH}_4^+$ 를 제외하고는 황사시 더 높은 농도를 보였다.

#### 3.3 통계처리 결과

금속성분과 이온성분의 황사시와 비황사시 평균을 비교해보면 금속성분 중 Cd와 이온성분 중  $\text{NH}_4^+$ 를 제외하고 황사시 농도가 크다. 하지만 표준편차가 크고 자료의 개수가 차이가 많이 나기 때문에 이것이 차이가 있는 것인지 평균만 가지고 단언할 수 없다. 그래서 이 차이가 통계적으로 유의한

Table 2. Date of Yellow Dust report between 1992 and 1996 (April-May).

Year	Date
1993	4.1, 4.2, 4.7, 4.8, 4.23.
1994	4.13.
1995	4.7, 4.8.
1996	4.17, 5.2, 5.8, 5.9.

Table 3. Comparison of metal element concentrations between Yellow Dust days and non Yellow Dust days.

		(unit: ng/m <sup>3</sup> )											
		Fe	Al	Ca	Zn	Ti	Mn	Pb	V	Ni	Cu	Cd	Cr
Yellow Dust (N=9)	Mean	1640	1360	1550	79.1	50.7	36.7	45.5	6.28	25.1	11.2	1.56	4.02
	S.D.	1220	1030	875	63.4	28.8	37.7	36.8	2.53	34.2	17.3	0.979	5.27
Non Yellow Dust (N=135)	Mean	453	393	502	58.3	15.2	13.6	21.5	5.49	7.97	5.92	1.73	3.43
	S.D.	472	466	471	72.5	13.5	13.5	21.6	4.03	12.5	8.84	1.40	4.32

Table 4. Comparison of inorganic ion compound concentrations between Yellow Dust days and non Yellow Dust days.

		(unit: µg/m <sup>3</sup> )									
		$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{nssSO}_4^{2-}$	
Yellow Dust (N=9)	Mean	1.22	3.43	0.888	2.71	0.587	10.6	2.93	4.46	9.75	
	S.D.	1.10	2.48	0.542	1.95	0.322	5.98	1.53	4.91	6.13	
Non Yellow Dust (N=135)	Mean	1.53	1.45	0.365	0.626	0.266	8.27	1.50	1.41	7.90	
	S.D.	1.31	1.08	0.316	0.627	0.213	4.41	1.23	1.73	4.45	

것인지를 확인하기 위해 황사시와 비황사시의 각 성분 농도를 각각 독립된 집단으로 보고 통계적 검정을 수행하였다. 통계분석 과정은 우선 F 검정을 통해 두 통계 집단의 분산 형태를 검정하고, 그 결과에 따라 independent t 검정을 수행하였다.

집단의 분산값이 다르면 t 검정시 t 통계량을 계산하는 식이 달라진다. 따라서 차이를 비교하기 전에 통계 집단의 분산 형태가 homogeneous한지 non-homogeneous한지 독립된 두 집단(황사/비황사)의 분산값을 비교하는 F 검정을 수행하였다. F 검정은 95% 신뢰도로 수행하였다.

F 검정에서는 F비 (larger s<sup>2</sup>/smaller s<sup>2</sup>)가 F 기각치보다 크면, 분산이 같다는 귀무가설을 기각한다 (Yates et al., 1998). 즉, 두 집단의 분산이 같지 않다. 따라서 이분산 가정 t 검정을 수행하게 된다. 반대의 경우에는 등분산 가정 t 검정을 수행한다.

그 다음 t 검정을 실시하여, 과연 황사때의 평균 농도가 비황사때보다 통계적으로 유의하게 증가하는지를 파악하였다. t 검정에서도 F 검정과 마찬가지로 95%의 신뢰도로 t 통계량이 t 기각치보다 크면 두 집단의 평균이 같다는 귀무가설을 기각한다. 즉 황사시 집단의 평균농도가 비황사시 집단의 평균농도보다 크다 (전홍석 등, 1998; Yates et al., 1998). 이와 같은 통계기법을 사용한 결과 표 6과 같은 결과를 얻었다.

이 결과는 황사가 발생하였을 때 채취한 입자의 성분은 황사가 발생하지 않았을 때 채취한 입자의 성분에 비해 토양 성분의 농도가 통계적으로 유의

할 정도로 증가하였음을 보여주고 있다. 인위적 성분으로 알려진 화학 성분 가운데 황사에 의해 유의할 정도로 증가한 성분은 Pb과 질산염(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)이다. 질산염(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)은 대기에서 토양 입자와 상관관계가 높은 것으로 알려져 있다. 이는 토양의 염기성 성분과 기체상의 질산(HNO<sub>3</sub>)의 상호 반응에 의한 것으로 알려져 있다 (Song and Carmichael, 2001a, b).

3.4 결과의 유효성

앞 절 결과의 유효성은 다음 두 가정에 바탕을 두고 있다. 첫째는 황사가 관측되었을 때 우리가 채취한 입자의 주성분이 황사라는 것이고, 둘째는 비황사시에 관찰한 입자는 황사 성분을 포함하고 있지 않다는 것이다. 이 절에서는 이 두 가지 가정이 타당한 것인지를 확인하는 방법에 대해 검토하였다.

황사가 관측되었을 때 우리가 채취한 입자는 과연 황사인가? 고산에서의 입자 측정은 지표면에서 약 1.5 m 위에서 수행하였기 때문에, 황사가 발생한 경우라도 지표풍의 방향, 세기 등에 따라서 황사보다 측정소 주위에서 국지적으로 발생한 입자를 채취하였을 가능성도 있다. 이를 결정적으로 입증하기는 쉽지 않다. 그러나 고산에서의 지표풍의 풍향, 풍속 자료와 역궤적 분석자료를 자세히 검토하여 황사가 아닌 국지적으로 발생한 입자를 채취하였을 가능성을 어느 정도는 확인할 수 있을 것이다. 이를 위해서는 Automatic Weather System (AWS)에서의 1 시간 평균 온도, 풍향, 풍속 자료와 기상대의 상대습도 자료, 황사 발생 보고 자료, 시정 자료와 상층부 역궤적 분석 결과를 확인, 보완해야 할 것이다.

또 하나의 의문은 비황사시에 황사를 관측한 것은 아닌가 하는 것이다. 그럼 1을 보면, 황사가 관측되지 않은 때에도 토양 성분의 농도가 높은 경우가 상당히 있는 것을 알 수 있다. 이는 두 가지로 해석할 수 있다. 우선 황사 발생이 보고되지 않은 경우라도 황사가 발생하였을 가능성이 있다. 또 하나는 황사가 발생하지 않더라도 토양 입자의 농도가 높아질 수 있다는 것을 의미한다. 두 경우 모두, 황사가 발생하였을 때 입자 조성이 변하는가에 대한 정확한 답을 주는 것을 어렵게 할 수 있다. 이를 이해하기 위해서는 황사가 관측되지 않았으나 토양 성분의 농도가 높은 날의 정확한 기상조건을 이해하여야만 할 것이다.

Table 5. Variance types based on the F test.

	Same variance	Different variance
Metal elements	Zn, V, Cd, Cr	Fe, Al, Ca, Ti, Mn, Pb, Ni, Cu
Inorganic ion compounds	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup>

Table 6. Result of statistical significance based on the t test.

	Significant	Non-significant
Metal elements	Fe, Al, Ca, Zn, Ti, Pb	Mn, V, Ni, Cu, Cd, Cr
Inorganic ion compounds	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

Table 7. Comparison of the soil components ratios

	Soil <sup>1)</sup>	This study
K/Fe	0.35	0.54
Ca/Fe	0.88	0.95

<sup>1)</sup> Berner and Berner (1996)

### 3.5 토양성분의 비를 이용한 검토

이 연구 결과에서의 토양성분의 비를 일반적인 토양성분의 비와 비교한 결과를 표 7에 제시하였다.

이 연구에서 토양성분 중 Fe에 대한 다른 여러 성분의 비는  $K/Fe = 0.54$ ,  $Ca/Fe = 0.95$ 이다. 이는 일반적 토양의 평균조성에 가까우므로 이 연구의 측정자료는 어느 정도 토양성분에 의해 영향을 받은 것이라고 판단할 수 있다.

## 사 사

이 연구는 기상연구소의 지역대기환경예측기술개발 과제의 지원으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 김용표, 박세욱, 김진영, 심상규, 문길주, 이호근, 장광미, 박경윤, 강창희 (1996) 고산에서의 1994년 3월~4월 측정연구: (1) 입자상 오염물질의 이동, 한국대기보전학회지, 12, 91-100.
- 이종훈, 김용표, 문길주, 김희강, 정용승, 이종범 (1997) 우리나라 청정지역에서 측정된 PM2.5 입자의 특성, 한국대기보전학회지, 13, 439-450.
- 전홍석, 이재준, 고광백 (1998) 공역, 환경통계학, 동화기술, 31-33.
- Berner, E.K. and R.A. Berner (1996) Global Environment, Prentice Hall, New Jersey, U.S.A.
- Song, C.H. and G.R. Carmichael (2001a) A three-dimensional modeling investigation of the evolution processes of dust and sea-salt particles in east Asia, J. Geophysical Research, 106, 18131-18154.
- Song, C.H. and G.R. Carmichael (2001b) Gas-particle partitioning of nitric acid modulated by alkaline aerosol, J. Atmospheric Chemistry, 40, 1-22.
- Yates, D., D. Moore, and G. McCabe (1998) The Practice of Statistics, W.H. Freeman and Company, New York, U.S.A.