

2001년 11월 오염시기와 2002년 봄 황사시기 제주도 고산에서의 미량원소 농도 변화

Concentration Variations of Trace Elements in Gosan, Jeju During the Polluted Period in November 2001 and the Yellow Sand Period in Spring 2002

한진석 · 김영성^{1)*} · 문광주 · 안준영 · 김정은²⁾

류성운²⁾ · 김영준²⁾ · 공부주 · 이석조

국립환경연구원 대기화학과, ¹⁾한국과학기술연구원 대기자원연구센터,

²⁾광주과학기술원 환경모니터링 신기술 연구센터

(2003년 9월 15일 접수, 2004년 1월 8일 채택)

J.S. Han, Y.S. Ghim^{1)*}, K.J. Moon, J.Y. Ahn, J.E. Kim²⁾,

S.Y. Ryu²⁾, Y.J. Kim²⁾, B.J. Kong and S.J. Lee

Atmospheric Chemistry Division, National Institute of Environmental Research

¹⁾*Air Resources Research Center, Korea Institute of Science and Technology*

²⁾*Advanced Environmental Monitoring Research Center,*

Kwangju Institute of Science and Technology

(Received 15 September 2003, accepted 8 January 2004)

Abstract

The chemical composition of PM_{2.5} was measured at Gosan, Jeju for two weeks each in November 2001 and spring 2002. In the latter part of the measurement period of November 2001, designated as the polluted period in this work, secondarily formed ion components as well as primarily emitted elemental carbon were high. PM_{2.5} mass concentration was also high in this polluted period compared with the yellow sand period, in which daily average of PM₁₀ peaked up to 520 µg/m³. Increase of major components of anthropogenic origin in the polluted period was not correlated with the variation in sea salt components while increase of crustal components in the yellow sand period was highly correlated with the variation in sea salt components. Trace elements were generally higher in the yellow sand period; however, toxic heavy metals such as zinc, cadmium and lead were the highest in the polluted period.

Key words : Heavy metals, Trace elements, PM_{2.5}, Long range transport, Sea salt

* Corresponding author
Tel : +82-(0)2-958-5817, E-mail : ysghim@kist.re.kr

1. 서 론

대기 중 입자는 크게 수용성의 이온 성분과 유기/무기 탄소 성분, 그리고 대부분이 광물질인 미량원소 성분으로 구성된다. 이 중 미량원소 성분은 중금속 등 상당수 성분이 인체에 유해한 반면, 보전성이 강하여 오염원 추정 등 대기환경연구에 유용하다(USEPA, 1999). 인체 위해성 관점에서 국제사회에서 1차로 주목받고 있는 미량원소 성분은 Hg, Cd, Pb이다(김영성, 2003). 유럽에서는 1998년 6월 덴마크의 Aarhus에서 이들 3개 중금속의 저감을 위한 의정서가 체결되었는데(UNECE, 1998), 같은 시기에 체결된 잔류성 유기오염물질에 관한 의정서가 2001년 5월 스톡홀름 협약으로 진행되었음을 감안하면(UNEP, 2001) 중금속에 관한 국제사회의 향후 움직임을 짐작할 수 있다. 유럽에서는 이들 세 물질 외 Cu, Zn, As, Cr, Ni 등을 유의하여야 할 물질로서 주목하고 있다(MSC-E, 2002).

대기 입자 중 원소분석을 통하여 식별이 가능한 원소수는 대략 40개이다(Chow, 1995). 이들은 다양한 화합물의 형태로 존재하며, 특히 대부분의 금속 성분은 휘발되지 않고 입자 중에 체류한다. 미량원소 성분은, 대기화학반응의 영향이 큰 이온 성분은 물론 반응성이 상당한 많은 수의 유기성분과 달리(Schauer *et al.*, 1996) 배출 당시의 특성을 간직하고 있어 오염원 추적이 용이하다. 이에 따라 국외는 물론 국내에서도 일찍부터 미량원소 분석을 통하여 오염원의 영향을 정량화하고자 하는 시도가 활발하였다(NARSTO, 2003; 백성욱과 황승만, 1992; 김태오 등, 1990).

본 연구는 미량독성 유해물질의 장거리 이동과 이에 의한 영향을 조사하기 위하여 2001년 11월과 2002년 봄 우리나라의 대표적 청정지역인 제주도 고산에서 실시된 집중측정 결과에 관한 것이다. 연구의 1차적 관심이 중국으로부터의 장거리 이동에 있는 만큼 2001년 후반은 늦가을 편서풍 시작과 2002년 전반은 봄철 황사에 초점을 맞추어, 물질별로 약간씩 차이가 있으나 대체로 2001년 11월 측정은 11월 13일부터, 2002년 봄 측정은 3월 29일부터 약 2주간 실시되었다. 동일한 시기에 측정된 잔류성 유기오염물질의 농도 변화가 이미 발표된 데 이어(김영성 등, 2003) 본 논문은 중금속 등 원소성분을 대상으로 한

것이다.

오염물질 장거리 이동이 주요 관심의 대상인 만큼 체류시간이 긴 PM_{2.5}를 측정하였다. 국제사회에서의 관심을 감안하여 Hg, Cd, Pb 측정을 1차로 고려하였으나 Hg는 96% 이상이 원소 상태로 기체상에 존재함에 따라(김영성, 2003) 입자 중의 원소성분을 대상으로 하는 본 연구의 측정에는 포함시키지 않았다. 김영성 등(2003)은 기준물질의 변화를 토대로, 2차례의 측정기간 모두에서 각각 후반에, 인위적 오염의 영향이 도시 수준으로 판명된 오염시기와 PM₁₀의 농도가 520 µg/m³까지 상승하였던 황사시기를 구분하였다. 본 논문 역시 이와 같은 시기 구분의 바탕 위에서 보편적 특성이 잘 알려진 이온과 탄소 성분과 함께 특징적 시기별 미량원소 성분의 농도 변화를 살펴보고, 원소성분의 분포에 따른 기원의 차이를 알아보려고 한다.

2. 측정 및 분석

1차 측정은 2001년 11월 13일부터 25일까지, 2차 측정은 2002년 3월 29일부터 4월 11일까지 각각 약 2주간씩 실시되었다. 측정기간 동안 매일 아침 8시부터 다음날 아침 8시까지 24시간 시료를 채취하였으며 유량은 16.7 L/min이었다. 포집장치는 분리입경이 2.5 µm인 싸이클론(URG 2000-30EH)과 필터팩, 그리고 유량계 및 펌프로 구성하였다. 필터 크기는 47 mm, 기공은 2 µm였으며, 질량 농도와 이온 성분, 원소 분석을 위한 시료는 테플론 필터(Gelman Zeffluor)를, 탄소성분 분석을 위한 시료는 석영 필터(Gelman)를 사용하였다.

입자의 질량 농도는 포집 전과 포집 후 필터를 동일한 건조기에서 24시간 보관한 후 1/100 µg까지 가능한 미량저울로 측정하였다. 이온 성분은 IC (ion chromatography)로 분석하였으며, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 등 음이온 분석에는 Dionex의 IonPac AS14 컬럼을, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 등 양이온 분석에는 IonPac CS12A 컬럼을 이용하였다. EC, OC (elemental, organic carbon)는 MnO₂ 촉매를 이용한 선택적 열산화법에 의하여 미국 공인기관(AtmAA, Calabasas, Calif.; Fung, 1990)에서 분석하였다. 미량 원소 중 상대적으로 농도가 높은 Mg, Al, S, Ca, Fe, Zn 등

6개 성분은 ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; PerkinElmer Optima 4300DV)로, Pb, Ti, V, Mn, Co, Cu, Sr, Mo, Cd, Ba 등 나머지 10개 성분은 ICP-MS (ICP mass spectrometry; Thermo Environmental X7)로 기초과학지원연구원 대덕본원에서 분석하였다(Park *et al.*, 2001).

3. 결과 및 고찰

3.1 PM_{2.5} 성분별 농도 변화

표 1은 측정기간 중 PM_{2.5} 성분의 평균 농도이다. 김영성 등 (2003)에서도 지적인 바와 같이 2001년 11월 오염시기에 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 등 인위적 기원

Table 1. Chemical composition of PM_{2.5}.

Species	All Periods (Mean ± Standard deviation)	November 2001		Spring 2002	
		Former period (Nov. 13 ~ 19)	Polluted period (Nov. 21 ~ 24)	Former period (Mar. 29 ~ Apr. 6)	Yellow sand period (Apr. 8 ~ 10)
(µg/m ³)					
Mass	29.82 ± 17.07	15.15	50.42	23.83	45.66
Cl ⁻	0.34 ± 0.26	0.44	0.33	0.28	0.41
NO ₃ ⁻	3.24 ± 3.20	1.35	8.86	2.74	1.62
SO ₄ ²⁻	8.16 ± 6.71	3.33	15.94	7.97	3.44
Ca ²⁺	0.24 ± 0.20	0.17	0.22	0.13	0.63
Mg ²⁺	0.11 ± 0.05	0.14	0.13	0.06	0.13
K ⁺	0.52 ± 0.36	0.33	1.09	0.36	0.42
Na ⁺	0.36 ± 0.20	0.48	0.21	0.32	0.41
NH ₄ ⁺	2.88 ± 2.13	1.37	4.95	3.35	0.81
OC	4.04 ± 2.53	2.30	6.89	2.48	6.43
EC	0.82 ± 0.62	0.49	1.83	0.58	0.63
(ng/m ³)					
Mg	254 ± 394	66	112	117	1258
Al	935 ± 1699	97	374	304	5346
S	2099 ± 1896	916	4987	1555	1153
Ca	275 ± 559	102	207	33	1745
Fe	633 ± 1108	74	304	222	3457
Ti	17.50 ± 28.50	2.97	11.80	6.18	89.41
V	6.96 ± 7.58	0.43	1.45	10.06	20.01
Mn	20.45 ± 24.16	5.42	25.77	9.21	77.85
Co	0.30 ± 0.44	0.08	0.19	0.14	1.42
Cu	4.48 ± 6.75	0.98	7.57	2.48	15.71
Zn	44.20 ± 35.50	21.15	106.66	31.23	43.63
Sr	17.10 ± 25.63	1.22	3.11	33.28	26.62
Mo	1.32 ± 1.30	0.19	0.88	1.36	4.01
Cd	0.65 ± 0.51	0.30	1.39	0.60	0.50
Ba	7.27 ± 11.65	0.56	4.31	3.50	37.12
Pb	30.61 ± 21.66	15.27	53.35	26.82	30.38

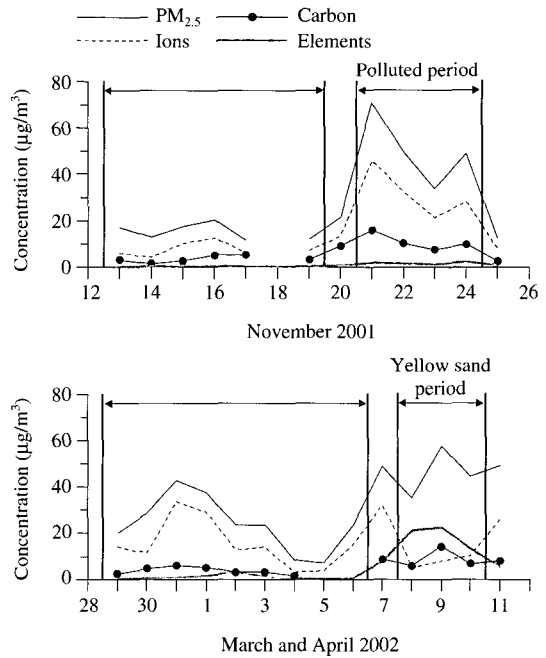


Fig. 1. Variations of PM_{2.5} and its compositions during the measurement periods.

의 2차오염성분 농도가 가장 높고 1차 오염물질인 EC 농도도 높다. 황사시기에 PM₁₀의 농도가 520 µg/m³까지 상승하였음에도 PM_{2.5} 질량 농도 역시 황사시기보다 오염시기에 높음에, 황사가 장거리를 이동할 때 주로 PM_{2.5} 분리 입경보다 큰 3µm 부근에서 농도가 높기 때문으로 해석할 수 있다(NARSTO, 2003; Chun *et al.*, 2001; Perry *et al.*, 1997).

그림 1은 PM_{2.5}의 성분별 농도 변화를 이온과 탄소, 미량 원소로 구분하여 살펴본 것이다. 탄소 성분인 OC로부터 수소와 산소 등을 포함한 유기성분의 질량을 추정하는 방안에 대하여 논란이 많으나 아직은 정확한 정보가 부족하기 때문에 보편적 방식에 따라 1.3배를 하여 환산하였다(NARSTO, 2003; Seinfeld and Pandis, 1998). 미량원소는 모두 산화물로 존재한다고 가정하였으며(ChemGlobe, 2000), S는 SO₄²⁻ 형태로 존재한다고 보아 포함시키지 않았다. 주로 수용성 이온으로 존재하나 토양기원의 비중이 클 때에는 불용성의 비중도 높아지는 Ca, Mg는 원소로 분석된 양이 수용성 이온보다 많을 때만 그 차이만큼 산화물로 존재한다고 가정하였다.

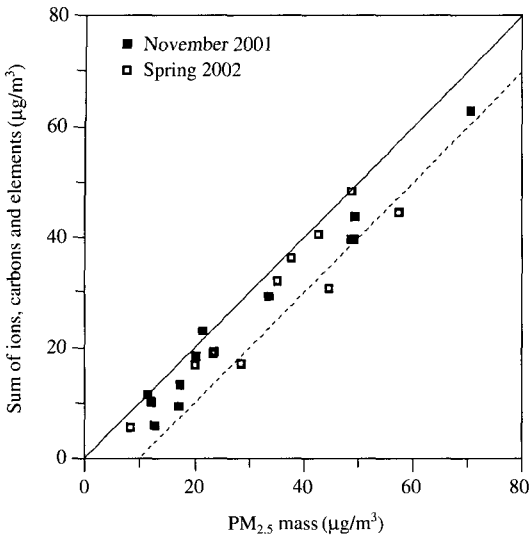


Fig. 2. Comparison of the sum of individually measured compositions and the total mass of PM_{2.5}. Solid line denotes a 1 : 1 relationship. Dotted line denotes that the sum of compositions is less than the total mass by 10 µg/m³.

그림 2는 PM_{2.5} 질량 농도와 각각 별도로 측정하여 환산한 이온, 탄소, 미량원소 성분의 합을 비교한 것이다. 성분의 합이 전체 질량농도를 넘는 경우도 있으나 큰 차이는 아니며 대체로 두 값의 차이는 10 µg/m³ 범위 내에 있다. 성분의 합이 전체 질량농도보다 작은 가장 큰 이유는 미량원소 중 가장 양이 많은 Si가 포함되지 않는 등 표 1의 성분이 입자 중 물질의 전부가 아니기 때문이다. 그러나 질량 농도 역시 각기 다른 방법으로 측정할 후 비교하였을 때 정확도가 약 15%로 알려져 있어 (NARSTO, 2003), 표 1의 평균 질량농도를 기준으로 할 때 5 µg/m³ 정도의 오차는 기본적으로 가능하다. 당연히 이온 성분과, 탄소, 미량원소 성분의 측정과 분석에도 오차가 포함되어 있다. 본 연구에서는 미량원소 성분을 산화물 형태로 가정하였으나 예를 들어 Pb는 주로 황화물로 존재하며 (USEPA, 2000) 이는 S가 SO₄²⁻로 존재한다는 가정에도 영향을 주는 등 본 연구의 가정들이 현실과 다를 수 있다.

Kim *et al.* (2000)은 LA 지역의 PM₁₀과 PM_{2.5}에 대하여 농도가 높은 Al, Si, Ca, Mn, Fe 등 지표(crustal) 성분만을 산화물 형태로 가정하고 이온과 탄소, 지표

성분의 합과 질량 농도의 차이를 조사하였다. 이 경우 원칙적으로 차이는 지표 성분 외 미량원소 성분에 의하여 발생하게 되나 이들 성분의 합이 % 단위에도 미치지 못할 만큼 미량인 것이 보통이므로 결국은 그림 2의 본 연구 조사와 유사하다. Kim *et al.* (2000)에서 두 값의 차이는 대략 ±10%이었는데, 그림 2와 직접 비교하기 어려우나 크게 다른 것으로 보이지는 않는다.

그림 1을 보면 2001년 11월 오염시기에 주로 이온 농도가 높다. 2002년 봄 전반부에도 오염물질의 이동 궤적이 오염시기와 유사한 날이 많아(김영성 등, 2003) 풍속이 빠르거나 강우가 있었던 4월 4, 5일을 제외하고는 이온 농도가 대체로 높다. 전체적으로 2002년 봄 전반부의 이온과 탄소 농도는 오염시기의 40% 수준이나 미량원소 성분은 90%로 높는데, 전반부에도 황사가 상층으로 지나가는 등 간접 영향이 있었던 때문으로 해석된다(김영성 등, 2003). 황사시기에는 미량원소 성분의 농도가 높은 것이 두드러진 반면 이온의 농도는 높지 않다. OC가 오염시기에 버금가게 높아(표 1) 탄소 농도도 높는데, 황사시기에 주로 1차 오염물질의 농도가 높고 만주부터 중국 동부까지 전반적으로 OC 배출이 많음을 감안할 때 황사와 함께 1차 배출된 OC가 이동한 때문으로 추정된다(Woo, 2002).

3.2 이온, 탄소 성분과 미량원소 성분의 상관성

이온 성분 중 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺는 인위적 오염물질이 대기 중에서 화학반응을 일으켜 생성되는 대표적인 2차 오염성분이다. Na⁺와 대부분의 Cl⁻은 해염 성분, Ca²⁺는 주로 지표성분이며, K⁺는 주로 바이오매스 연소 과정에서 배출되는 것으로 알려져 있다(NARSTO, 2003; Main, 1999). EC는 연소과정에서 배출되며, OC에는 오염원으로부터 배출되는 1차 성분과 대기화학반응에 의하여 생성되는 2차 성분이 모두 포함되어 있다.

그림 3은 측정기간별로 이온, 탄소 성분과 미량원소 성분과의 상관성을 조사한 것이다. 전체적으로 S, Zn, Cd, Pb가 NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ 및 K⁺, EC 등 인위적 기원의 1, 2차 오염성분과 상관성이 커 인위적 오염의 영향을 반영하는 대표적 성분으로 부각되고 있다. 뿐만 아니라 이들 4개 성분은 다른 성분에 비하여 PM_{2.5} 질량농도와의 상관성도 높는데, 그림 1에서

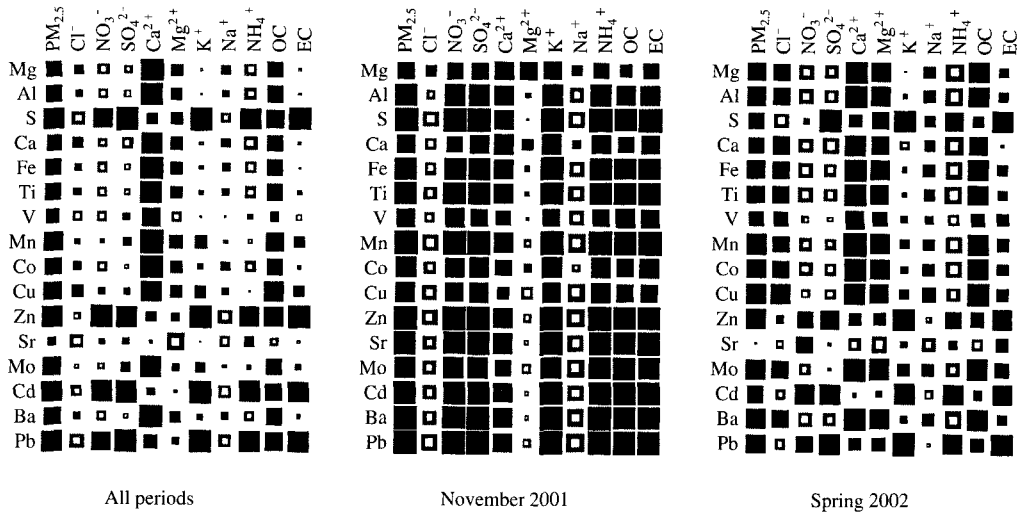


Fig. 3. Correlation between ion, carbon and trace elements by period. Solid symbols denote a positive correlation and open symbols denote a negative correlation. The size of symbols is proportional to the absolute value of the correlation coefficient.

볼 수 있는 것과 같이 측정기간 동안 대체로 SO₄²⁻ 등의 이온 농도가 높고 이들 성분이 SO₄²⁻ 등과 상관성이 큼에 따라 나타난 현상이다.

S는 본 연구에서는 SO₄²⁻로 존재하는 것으로 보고 있으며, 연료의 연소 과정에서 배출되는 대표적인 인위적 오염성분이다. Cd와 Pb는 서론에서도 언급한 것과 같이 국제사회에서 1차로 주목하고 있는 중금속 성분이다. Cd는 자연배출 비중도 작지 않지만 그림 3에 의하면 인위적 배출의 영향이 크며, 이 경우 비철금속 생산과 화석연료 연소, 소각이 원인일 수 있다(김영성, 2003). Pb는 보통 유연 휘발유 사용이 가장 중요한 배출원이나 우리나라는 물론 중국도 2000년부터 사용이 금지되었기 때문에 일부 무연휘발유로부터 소량의 납이 배출될 수는 있어도 이를 주요 원인으로 생각하기는 어렵다(Liu, 2002). 대신 금속 산업이나 소각, 석탄 연소, 그밖에 브레이크 타이어 마모 등 차량 이용이 원인일 수 있다(Watson et al., 1998).

유럽의 오염물질 장거리 이동 감시를 위한 EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme; Berg et al., 2001)에서 2차로 주목하고 있는 성분 중 본 연구에서 측정된 성분은 Cu, Zn, Ni 등이다. 그림 3을 보면 이 중 Cu와 Ni는 인위적 오염성분과 상관

성이 거의 없으나 Zn은 상관성이 뚜렷하다. Zn은 차량 이용과 각종 연소, 소각 과정에서 가장 광범위하게 배출되는 성분 중 하나이다(Chow, 1995).

2001년 11월 결과에서는 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺ 등 일부 해염성분을 제외하고는 모두 동일한 변화를 보여 인위적 오염과 토양 기원 성분이 함께 유입되었음을 암시하고 있다. 측정장소인 고산이 바다로 둘러싸인 섬의 해안가임을 감안하면, 해염의 영향이 분리되기 위하여서는 이들이 주로 섬 내부로부터 유입되어야 하며, 오염시기의 농도 상승이 근거리 배출의 영향이라는 김영성 등(2003)의 분석과 일치되는 결론이다. 반면 2002년 봄에는 대표적 해염성분인 Na⁺도 대부분의 토양성분과 양의 상관관계에 있어 2001년 11월과 다른 양상이다. 토양성분과의 상관성이 Na⁺보다 Cl⁻에서 분명한 것은 토양성분에 Ca²⁺ 등 양이온이 풍부하기 때문으로 해석된다. 그러나 2002년 봄의 토양 및 해염 성분은 NO₃⁻, SO₄²⁻ 등 이온은 물론 Zn, Cd, Pb 등 인위적 오염성분과 음의 상관관계에 있거나 상관성이 적다.

요약하면, 2001년 11월에는 섬 내부로부터 토양과 오염성분이 함께 유입되면서 해염성분이 분리되었으며, 2002년 봄에는 황사의 영향으로 토양과 해염 성분이 연관된 반면 오염성분은 분리되었다. 전체적으

로 인위적 오염에 의하여 생성된 SO_4^{2-} , NO_3^- 등 이온 성분들이 $PM_{2.5}$ 농도에 지배적이었다.

3.3 시기별 미량원소 성분 분포

그림 4에서는 표 1의 시기별 미량원소 성분의 평균 농도를 전체기간 평균 농도에 대한 비 즉, 상대농도로써 살펴보았다. 그림 1에서도 이미 짐작할 수 있는 것과 같이 2001년 11월 전반부에는 모든 원소의 상대농도가 1.0보다 낮아 가장 청정하다. 오염시기에도 원소들의 농도는 대부분 크게 높지 않으나 S, Zn, Cd, Pb 등 그림 3에서 인위적 오염성분과 상관관계가 컸던 원소들은 황사시기보다도 높다. 이들 외 Mn, Cu의 농도가 높는데, 오염시기의 농도 상승이 주로 인근 도시의 영향 때문이라면 $PM_{2.5}$ 중 이들의 함량이 0.1% 미만으로 작음을 감안할 때 소각이 원인일 수 있다(Chow, 1995).

2002년 봄 전반부는 2001년 오염시기보다 대체로 미량원소 성분의 농도가 낮으나 V와 Sr은 각각 7배, 11배 높다. Sr은 Cd, S와 함께 2002년 봄 전반부가 황사시기보다 높은 성분이기도 하다. V, Zn, Ni, Pb

등은 황사 전보다 황사시기에 농도가 높기는 하나 1~3배에 그쳐 토양성분보다는 크게 낮다. 즉, 대표적 유해 중금속들은 황사시기에 오히려 낮거나 특별히 높지 않는데, 이와 같은 경향은 최규훈 등(2003)에 의하면 조대입자에서, Choi *et al.* (2001)에 의하면 황사가 심할 때 더욱 두드러진다.

V, Sr가 2002년 봄 전반기에 농도가 높은 원인은 명확하지 않다. V는 소각이나 유류 연소과정에서 배출되므로 인근의 영향이 강한 오염시기에 높아야 하고, Sr은 토양먼지에 주로 포함되어 있으므로 황사시기에 농도가 높아야 하나 어느 영향도 지배적이지 않은 2002년 봄 전반기에 높아 이들을 주요 기원으로 생각하기는 어렵다. V, Sr이 모두 석탄 연소 과정에서 배출된다는 점에서 2002년 봄 전반기에 이의 영향을 추정할 수 있으나(Chow, 1995) 2002년 봄에도 V와 Sr의 상관계수는 0.42로 높지 않고, 김영성 등(2003)의 PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) 등 잔류성 유기오염물질 분석에서도 2002년 봄 전반기에 석탄 연소의 영향이 크다는 증거는 없다.

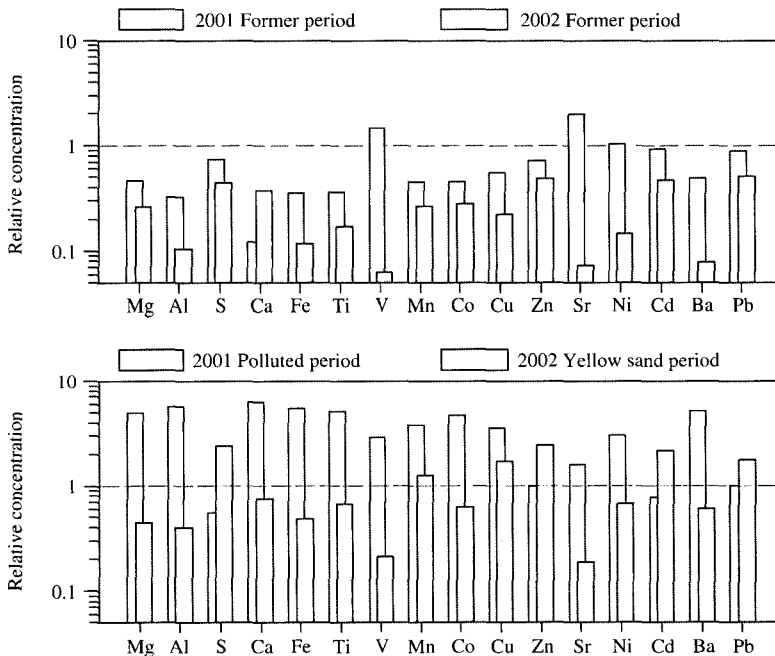


Fig. 4. Distribution of trace elements by period. Concentration by period given in Table 1 is shown as a ratio to the average for all periods.

Table 2. Comparison of heavy metal concentrations between Gosan and selected areas in other countries.

Region, period (averaging time), particles	U.S., July 1991 (monthly), PM ₁₀		China, October, 1990 and 1991 (monthly) ^a , TSP	Korea, 2000 (annual), PM ₁₀	Korea, 1993 (annual), PM ₁₀	Korea, 2001~2002, PM _{2.5} (period) ^b , PM _{2.5}	
Site	Chicago	Rural area in the eastern side of Lake Michigan	Remote areas in Europe, 1999 (annual), PM ₁₀	Urban areas	National monitoring network for heavy metals	Background area (Mt. Sobaek)	Background area (Gosan)
Mercury (Hg)	0.35	0.04	0.53~2.0	— ^c	—	—	—
Cadmium (Cd)	3.2	3.1	0.02~4.8	—	0~17	0.74	0.65 (0.3~1.4)
Lead (Pb)	25	6.4	0.48~23	120~570	17~178	49	31 (15~53)
Copper (Cu)	20	5.9	0.13~24	100~800	27~830	5.7	4.5 (1.0~16)
Zinc (Zn)	61	21	0.69~110	250~3900	—	35	44 (21~107)
Arsenic (As)	0.89	0.62	0.08~1.1	13~85	—	—	—
Cromium (Cr)	1.8	1.5	0.07~7.2	17~48	0.1~44	—	—
Nickel (Ni)	—	—	0.07~13	12~30	0.4~31	2.3	1.3 (0.2~4.0)
Source	Pirrone and Keeler (1997)		Berg <i>et al.</i> (2001)	Hashimoto <i>et al.</i> (1994)	ME and NIER (2001)	Choi <i>et al.</i> (1995)	This work

^aFive cities including Beijing. Measurements were made in October 1990 in Beijing and in October 1991 in other cities.

^bThe range in the parentheses indicate the maximum and minimum of the averages by period shown in Table 1.

^cData not available.

3. 4 중금속 농도 비교

표 2는 EMEP에서 주목하고 있는 8개 유해 중금속 성분의 측정 결과를 국내의 다른 지역과 비교한 것이다. 본 연구는 PM_{2.5} 중의 농도를 측정하는데 비하여 다른 지역은 PM₁₀이나 혹은 TSP 중의 농도이기 때문에 직접 비교는 어렵다. 소각이나 연소, 산업공정 등 인위적 기원에 의한 유해 중금속은 주로 1 μm 이하 미세입자에 포함되어 있는 것으로 알려져 있으나 (MSC-E, 2000; Chow, 1995) 실제 측정에서는 토양 입자 등이 영향을 미치면서 조대입자 (PM_{2.5-10})에 비하여 미세입자 (PM_{2.5}) 중의 비율이 높은 정도이거나 경우에 따라서는 조대입자 중의 농도가 더 높기 때문이다 (최규훈 등, 2003; 김병화와 김동술, 2000).

본 연구에서 측정한 고산의 중금속 농도는 Zn을 제외하고는, 같은 배경농도 지역인 소백산보다 약간 낮으나 PM_{2.5} 중의 농도임을 감안하면 거의 유사한 수준이며, 환경부와 국립환경연구원 (2001)의 대기 중금속 측정망 자료 중에서는 가장 낮은 편이다. Cd, Cu, Ni는 미시간호 주변이나 유럽의 EMEP 측정값에 비하여 대체로 낮은 반면 특히 Pb는 대도시인 시카고와 비교하여도 높다. 중국의 Pb 농도는 아직 유연휘발유를 사용할 당시의 농도이기 때문에 높을 수 있으나 우리나라 대기 측정망 자료와 이번 고산의

측정값은 1993년 유연휘발유 판매가 금지된 후 수년이 지났음에도 여전히 높아 의외이다. 일본은 1988년부터 유연휘발유를 금지하고 있는데 1997년 쓰쿠바의 농도가 여름과 겨울 각각 36과 16 μg/m³으로 표 2의 우리나라보다 낮다 (Mukai *et al.*, 2001).

고산에서 측정된 표 2의 유해성분 중 인위적 오염과 명확하게 연관된 성분은 Zn, Cd, Pb 등이다. 본 연구에서 인위적 오염은 2001년 11월 오염시기에서 볼 수 있는 것과 같이 장거리 이동보다는 섬 내부 인근 배출의 영향을 가능성이 높아 유의가 필요하다. 반면 Cu, Ni는 인위적 오염과 연관성이 약하여 상대적으로 장거리 이동의 비중이 크고 배경농도에 근접한 것으로 판단된다.

4. 요약 및 결론

잔류성 유기오염물질의 농도 변화를 살펴본 김영성 등 (2003)에 이어 2001년 11월과 2002년 봄 약 2주간 제주도 고산에서 측정한 미량원소의 농도 변화를 분석하였다. 앞의 논문에서와 같이 각각의 측정기간을 2001년 11월 전반부와 오염시기, 2002년 봄 전반부와 황사시기로 구분하여 농도 변화를 비교하였

다. 오염시기에는 이온 농도가, 황사시기에는 미량원소 성분의 농도가 높았다. 2002년 봄 전반기에는 일부 오염시기와 유사한 오염물질의 이동 궤적과 상층 황사의 영향으로 이온 농도와 미량원소 성분이 낮지 않았던데 비하여 2001년 11월 전반부는 모든 성분의 농도가 가장 낮았다.

앞서 김영성 등(2003)에서 기준물질과 PM_{2.5}, 연소 배출 잔류성 유기오염물질 변화에서도 일부 관찰되었으나 2001년 11월 오염시기에는 토양성분과 인위적 오염성분이 해염성분과 분리되어 상승하는 모습이, 2002년 봄 황사시기에는 토양성분과 해염성분이 오염성분과 분리되어 상승하는 모습이 뚜렷하였다. 결국 2001년 11월과 2002년 봄의 두 차례 측정 모두에서 PM_{2.5}의 인위적 오염성분은 해염성분과 분리되어 섬 내부의 영향으로 상승하는 것으로 나타났는데, 황사시기에 인위적 오염이 낮았던 것은 특히 규모가 컸던 이번 황사에서 관찰된 특별한 현상으로, 김영성 등(2003)은 황사의 토양입자에 의한 인위적 오염의 세정 효과로 해석하였다.

이와 같은 현상은 미량원소 성분 분포에서도 동일하여 황사시기에 대부분 미량원소 성분 농도가 높았음에도 S, Zn, Cd, Pb 등 주요 오염성분의 농도는 오염시기 때 가장 높았다. 2002년 봄 황사 전과 황사시기를 비교하여도 Cd, S는 황사시기에 오히려 낮았으며, Zn, Pb는 황사 전과 크게 다르지 않았다.

감사의 글

본 연구는 환경부 차세대핵심환경기술개발사업(과제번호 2001-44001-8)과 한국과학재단 우수연구센터(환경모니터링 신기술연구센터) 지원의 일환으로 수행되었습니다. 연구비를 지원하여 주신 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참고 문헌

김병화, 김동술(2000) 수원지역 대기 중 PM_{2.5}와 PM₁₀의 환경거동에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 16, 89-101.
 김영성(2003) 대기 중 잔류성 유기오염물질과 중금속의 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 19, 113-132.

김영성, 김진영, 김연제, 문길주, 문광주, 한진석, 김상우, 윤순창, 권성안(2003) 2001년 11월 오염시기와 2002년 봄 황사시기 제주도 고산에서의 잔류성 유기오염물질 농도 변화, 한국대기환경학회지, 19, 469-490.
 김태오, 김동술, 나진균(1990) Target transformation factor analysis를 이용한 부산시 분진 오염원의 양적 추정, 한국대기보전학회지, 6, 135-146.
 백성욱, 황승만(1992) 주성분/중회귀분석을 이용한 대구지역 대기 중 부유분진의 발생원별 특성평가, 한국대기보전학회지, 8, 179-190.
 최규훈, 김기현, 강창희, 이진홍(2003) 황사와 비황사기간의 중금속 농도분포 특성 : 2001년 황사기간에 대한 비교 연구, 한국대기환경학회지, 19, 45-56.
 최만식, 이선기, 최재천, 이민영(1995) 소백산 대기 중 입자상 물질의 화학적 특성에 관한 연구(II) 금속원소의 계절적인 변화와 기원을 중심으로, 한국대기보전학회지, 11, 191-198.
 환경부, 국립환경연구원(2001) 대기환경연보(2000).
 Berg, T., A.-G. Hjellbrekke, and R. Larsen (2001) Heavy metals and POPs within the EMEP region, 1999, EMEP/CCC-Report 9/2001, Norwegian Institute for Air Research, URL <http://www.nilu.no/projects/ccc/reports/ccc9-2001.pdf> (accessed in February 2002).
 ChemGlobe (2000) Periodic table of the elements URL <http://www.vcs.ethz.ch/chemglobe/ptoe/index.html> (accessed in March 2003).
 Choi, J.C., M. Lee, Y. Chun, J. Kim, and S. Oh (2001) Chemical composition and source signature of spring aerosol in Seoul, Korea, J. Geophys. Res., 106, 18,067-18,074.
 Chow, J.C. (1995) Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, J. Air Waste Manage. Assoc., 45, 320-382.
 Chun, Y., K.-O. Boo, J. Kim, S.-U. Park, and M. Lee (2001) Synopsis, transport, and physical characteristics of Asian dust in Korea, J. Geophys. Res., 106, 18,461-18,469.
 Fung, K. (1990) Particulate carbon speciation by MnO₂ oxidation, Aerosol Science Technology, 12, 122-127.
 Hashimoto, Y., Y. Sekine, H.K. Kim, Z.L. Chen, and Z.M. Yang (1994) Atmospheric fingerprints of East Asia, 1986~1991. An urgent record of aerosol analysis by the JACK network, Atmospheric Environment, 28, 1437-1445.
 Kim, B.M., S. Teffer, and M.D. Zeldin (2000) Characteriza-

- tion of PM_{2.5} and PM₁₀ in the South Coast Air Basin of Southern California: Part 1-Spatial variations, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 50, 2034-2044.
- Liu, X. (2002) National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Beijing, China, personal communication.
- Main, H. (1999) Quantifying the contribution of important sources to PM concentrations, URL http://capita.wustl.edu/PMFine/Workbook/PMTTopics_PPT/WB_SourceAttr/Version3/sourceapport3.pdf (Accessed in July 2001).
- MSC-E (Meteorological Synthesizing Centre-East) (2002) HMs (Heavy Metals), URL <http://www.msceast.org/hms> (accessed in February 2002).
- Mukai, M., A. Tanaka, T. Fujii, Y. Zeng, Y. Hong, J. Tang, S. Guo, H. Xue, Z. Sun, J. Zhou, D. Xue, J. Zhao, G. Zhai, J. Gu, and P. Zhai (2001) Regional characteristics of sulfur and lead isotope ratios in the atmosphere at several Chinese urban sites, *Environ. Sci. Tech.*, 35, 1064-1071.
- NARSTO (2003) Particulate Matter Science for Policy Makers. A NARSTO Assessment, EPRI 1007735, <http://www.cgenv.com/Narsto/> (accessed in May 2003).
- Park, S.S., M.S. Bae, and Y.J. Kim (2001) Chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} particles in the Sihwa area, Korea, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 51, 393-405.
- Perry, K.D., T.A. Cahill, R.A. Eldred, D.D. Dutcher, and T.E. Gill (1997) Long-range transport of North African dust to the eastern United States, *J. Geophys. Res.*, 102, 11,225-11,238.
- Pirrone, N. and G.J. Keeler (1997) Modeling atmospheric deposition and gas exchange of hazardous air pollutants over Lake Michigan, In *Atmospheric Deposition of Contaminants to the Great Lakes and Coastal Waters*, Edited by J.E. Baker, SETAC Technical Publications Series, SETAC, Pensacola, Flor., Chap. 7.
- Schauer, J.J., W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit (1996) Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, *Atmospheric Environment*, 30, 3837-3855.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley-Interscience, New York, NY.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1999) Particulate Matter (PM_{2.5}) Speciation Guidance, Final Draft, Edition 1, URL <http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/pm25/spec/specfin1.pdf> (accessed in March 2003).
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2000) Lake Michigan Lake Wide Management Plan (LaMP 2000), URL <http://www.epa.gov/grtlakes/lakemich/> (accessed in January 2002).
- UNECE (United Nations Economic Commissions for Europe) (1998) The 1998 Aarhus Protocol on Heavy Metals, URL http://www.unece.org/env/lrtap/hm_h1.htm (accessed in January 2002).
- UNEP (United Nations Environment Programme) (2001) Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), URL <http://www.chem.unep.ch/sc/> (accessed in January 2002).
- Watson, J.G., N.F. Robinson, E.M. Fujita, J.C. Chow, T.G. Pace, C. Lewis, and T. Coulter (1998) CMB8 Applications and Validation Protocol for PM_{2.5} and VOCS, Document No. 1808.2D1, Desert Research Institute, Reno, NV.
- Woo, J.-H. (2002) University of Iowa, Iowa City, Iowa, personal communication.