

## 한반도의 황사 관측현황 및 배경지역 미세먼지의 화학적 조성에 관한 연구

백광욱 · 정진도

호서대학교 대학원 환경공학과

### Study on the Yellow Sandy Dust Phenomena in Korean Peninsula and Chemical Compositions in Fine Particles at Background Sites of Korea.

Kwang-Wook Baek, Jin-Do Chung

*Department of Environmental Engineering Graduate School, Hoseo University*

#### Abstract

In this study, the observation data for the yellow sandy dust phenomena from the year 1999 to 2003 at background sites in Korea were collected at Global Atmospheric Observatory at An-Myeon island and its temporal variation were analyzed. The chemical characteristics of the fine particles were also analyzed in order to evaluate sources of the yellow sandy dust particles. The results showed that the monthly average mass concentration of the fine particles was the highest in springtime and the lowest in summertime in general. The magnitude of its variation was also the highest in March in which the occurrence of yellow sandy dust was the most frequent and thus the number of samples was the largest, while the lowest in June through September. The yearly variation of ion components contributions to the total mass concentration of the fine particles was slowly decreasing, showing that 63% in 1999, 59% in 2000 and 56% in 2003. The most prevalent ion components in the fine particles were found to be  $\text{NO}_3$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ , which are known to be source materials of acidic precipitation, and  $\text{NH}_4^+$ , a neutralizing material of the acid precipitation. Relative proportion of metal components in the fine particles was calculated as 14% in average, and their concentrations are in an order of  $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{U}$ . The results indicated that main sources of the metals was soil-originated Fe, Al, Ca, and Mg, and the contribution of anthropogenic air pollution-originated Zn, Pb, Cu, Mn were also high and keep slightly increasing. Statistical analysis showed that the chemical components could be divided into soil-originated group of Mg, Al, Ca, Fe, and Mn and air pollution-originated group of  $\text{NO}_3$ , Zn, Pb, and they are occupying more than 60% of all the components in the dusty sand. The results explain that An-Myeon island is more influenced by soil-originated source than ocean-originated one and also the influencing strength of anthropogenic pollution-originated source is less than 50% of that of soil-originated sources.

Compared to non-yellow sandy period, the yellow sandy dust period showed that the amounts of soil-originated  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  and ocean-originated  $Na^+$  and  $Cl^-$  were increased to more than double and the metals of Mg, Al, Ca, Fe were also highly increased, while micro metal components such as Pb, Cd, Zn, which have a tendency of concentrating in air, were either decreased or maintained at nearly constant level.

In the period of yellow sandy dust, a strong positive correlation was observed between water soluble ions and between metals in terms of its concentration, respectively. Factor analysis showed that the first group being comprised of about 43 % of the total inorganic components was affected by soil and they are ions of  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  and metals of Na, Fe, Mn and Ni. The result also showed that the metals of Mg and Cr were classified as second group and they were also highly affected by soil sources.

Key words : yellow sandy dust, fine particles

## I. 서 론

최근 국내에서는 자연 환경 자체에 의한 대기 오염도 상당히 심각한데 그 중 하나가 황사현상이다. 황사는 기상학적인 이유로 건조기인 봄철에 주로 발생하며 한반도는 황사의 주요 피해국으로, 크기가 큰 입자들은 발원지나 주변에 머물고 국내에 유입되는 황사의 크기는 대개  $10\mu m$  이하의 미세 먼지(particulate matter 10:  $PM_{10}$ )이다. 미세 먼지는 대기 중에서 물리·화학적 반응으로 생성되어 가시거리 감소 및 광산란 등<sup>1,2)</sup> 대기 환경에 직·간접적으로 영향을 미칠 뿐만 아니라 인체에도 호흡기 질환 등의 건강에 유해한 영향을 준다.<sup>3)</sup> 특히,  $10\mu m$  이하의 미세 분진은 인간의 호흡 기관을 통해 체내에 흡인되기 쉬우며, 표면적이 크고, 각종 유해 성분을 다량 함유하고 있어 환경 보건학적 중요성이 매우 크다.<sup>4)</sup>

또한,  $10\mu m$  이상의 입자들은 사람의 구강에서 대부분이 제거되지만  $10\mu m$  이하의 입자들은 10~60% 정도가 기도를 통과해 폐포에 침착되기 때문에 인체에 악 영향을 줄 수 있다.<sup>5)</sup> 따라서 기후학적 측면이나 환경 보건학적 측면에서  $PM_{10}$ 에 관한 물리·화학적 연구는 매우 중요하다. 그러나 미세 먼지에 대한 국내 연구의 대부분은 인위적인 오염이 큰 도시 지역을 대상으로 연구하였으며<sup>6,7)</sup> 비교적 오염원이 적은 지역을 대상으로 연구된 것은

매우 미비한 실정이다. 특히, 대도시와 배경지역에서 동일 기간에 동시에 시료를 채취하여 상호간의 농도 특성을 고찰한 사례는 거의 없다. 그러므로, 우리나라에서 관측되는 봄철의 황사는 자연 발생적인 현상으로서 중국으로부터 미세 먼지가 수송된다는 것을 시각적으로 잘 알 수 있는 현상으로서 먼지와 함께 각종 대기 오염 물질이 수송될 가능성이 매우 높기 때문에 미세 먼지의 지속적인 관측 및 연구는 매우 필수적이라 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 우리나라의 황사 관측 현황과 앞으로의 관측 강화 계획에 대하여 전반적으로 고찰하고자 한다. 그리고 자체 오염원이 적은 지구대기감시관측소(GAW station no. 47132)가 위치되어 있는 서해안 지역에 중점을 두어 1999년 이후 미세 먼지의 질량농도 및 화학성분을 분석하여 시계열적인 경향 특성 및 통계 패키지를 이용하여 화학성분 기원을 이해하고, 대상 기간 중 발생한 황사 사례와의 차이를 파악하고자 한다.

## II. 연구방법

### 1. 대상

본 연구에서는 미세 먼지의 인위적인 배출원이 적어 농도가 낮고 시간적인 변화 경향이 적으며 중국과 인접해 있으며 황사 유입 시 가장 민감하게 농도변화를 알 수 있는 지역을 대상으로 선정하고자 했다. 이에 서산기상대와 가깝게 위치하여

황사 발생일에 관한 정보가 있으며 자체적으로 미세분진과 지상기상자료 관측이 수행되어 지는 안면도 지구대기감시관측소를 대상으로 하였다.

안면도 지구대기감시관측소는 기상청 산하 기관으로 기후변화 및 기상이변에 관한 문제가 심각해짐에 따라 보다 정확한 기후변화 자료를 파악하기 위해 세계기상기구 (World Meteorological Organization: WMO)에서 진행하고 있는 프로그램 (Global Atmosphere Watch program: GAW program)에 따라 지구온난화 물질 및 기후변화요소들의 배경농도를 관측하고 있는 지역급 관측소다. 지구대기감시관측소의 관측은 1996년 9월에 산성비 및 부유분진 분석, 대기혼탁도 관측 등 주로 산성강화물 및 미세먼지 분야의 관측으로 시작되었으나 현재는 온실가스, 미량가스, 대기복사 및 미세먼지의 광학적 특성까지 관측하고 분석하고 있다. 이곳에서 1998년 1월부터 2001년 12월까지 4년 동안 관측·분석되어진 10  $\mu\text{m}$ 이하의 대기 중에 부유하는 미세먼지의 질량 및 화학적인 성분을 연구대상으로 하였다.

## 2. 방법

대상 시료는 1998년 1월부터 2001년 12월까지 관측소 노장에 설치된 PM<sub>10</sub> 고용량공기포집기 (GUV-167, Anderson Instruments Inc.)에 멤브레인 (Whatman No. 41, 8"×10") 필터를 장착하여 포집된 PM<sub>10</sub> 을 대상으로 하였다. 월별로 채취된 시료를 비교 하면 봄과 가을에 많이 수거되었으며, 이는 시료 채취에 따른 방법에서 기인한다. 시료 채취는 바람이 약하고 습도가 낮고 맑은 날을 대상으로 이루어졌으며, 오전 10시부터 그 다음날 10시까지 24시간 연속 측정하였고 시료 채취 전일 또는 당일 비가 오거나 바람이 강할 경우는 대표 값을 생산할 수 없으므로 관측하지 않거나 다음날 관측을 실시했기 때문에 비와 눈이 많고 바람이 강하며 습도가 높은 여름철과 겨울철은 봄과 가을에 비해 상대적으로 그 시료수가 적다.

한반도 청정지역의 미세먼지의 화학적인 특성을 파악하기 위하여 4년간의 월별, 년도별 시간적인 변동 분석을 하고, 통계 패키지인 SPSS의 통계적인 방법에 의하여 대상지역의 미세먼지에 영향을

미치는 요인을 분석하였다. 또한 우리나라의 지리학적, 기상학적인 요인에 의하여 다른 지역으로부터 수송되어 오는 영향을 살펴보고자 공기의 수송 경로를 알 수 있는 등압면 궤적분석을 실행하였으며 대상 기간 중 발생한 황사와 같은 고농도 미세먼지가 나타나는 기간을 사례로 선정하여 동일 방법으로 연구 한 후 비교하였다. 이때 기상자료 분석을 위하여 관측소에 설치된 자동기상관측기 (AWS, Automatic Weather System, (주)진양)의 풍속, 풍향, 상대 습도, 운량, 일사량, 기압요소를 사용하였다. 그리고 서산기상대에서 작성한 일기상 통계표를 이용하여 황사 발생일을 조사하여 황사 사례분석에 사용하였다. 그리고 본 연구에 앞서 1980년부터 2001년까지 우리나라 전역에서 관측된 황사의 발생빈도와 추세 분석 및 공간적인 분포를 살펴보고 최근 변화 경향을 조사하였다. 대기 중 부유하는 미세먼지 중 입경이 10  $\mu\text{m}$ 이하인 먼지를 PM<sub>10</sub>이라고 하며 PM<sub>10</sub>의 질량농도는 정밀저울로 채취 전·후의 필터 무게를 재고 그 차이에 의하여 구하였고 질량농도를 계산한 후 채취된 필터 전체면적 중 각각 1/10을 절취하여 수용성 이온성분과 중금속 성분을 분석하였다.

## 3. 분석

PM<sub>10</sub>내 포함되어있는 수용성이온성분을 분석하기 위하여 50 ml 캡튜브에 필터 전체면적의 1/10만큼 절취한 부분과 초순수(Ultra-pure water, 전기저항 0.2  $\Omega$ 이하) 40 ml를 넣은 후 초음파세척기 (Branson 3020, USA)로 60  $^{\circ}\text{C}$ 에서 15분간 추출하였다. 추출한 시료는 전기전도도미터로 이온성분 물질의 함유 정도를 측정하여 분석에 적절한 희석 배수를 정한 후 직경 45 mm, 구경 0.2  $\mu\text{m}$ 의 필터 (GF/C)를 이용하여 시료를 여과하였으며, 이온크로마토그래피(DX-500)를 이용하여 양이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>)과 음이온(F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)을 분석하였다.

미량 금속성분은 1:1 질산용액에 담가 가열판 (heat plate)에서 4시간정도 약 100  $^{\circ}\text{C}$ 로 가열 후 초순수로 세 번 이상 세척한 후 정제된 6N 염산용액에서 2시간 이상 담가놓았다가 Milli-Q 물로 세 번 이상 헹군 후 Clean Area에서 건조시킨 테프론

용기를 사용하였다. 그리고 시약으로는 혼합산(질산 100 ml와 과염소산 25ml, 불산 100ml, 과염소산 25ml)과 1% 질산용액, Sc, In, Tl이 각각 10 ppm씩 제조된 내부 표준용액, matrix match standard(1% 질산 용액으로 Al 80ppm, Fe 50ppm, Na 20ppm, K 20ppm Ca 10ppm, Mg 10ppm이 되게 혼합함)을 준비하였다. 미세먼지 시료를 건조기에서 60°C로 12시간 정도 건조시키고 테프론 용기에 각 시료를 0.2 g 정도를 넣고 혼합산을 넣어 산분해 시켰다. 투명한 겔 상태로 산분해가 된 시료를 1% 질산으로 다시 한번 산분해를 시킨 다음, 각 시료 당 2개씩의 20ml bottle에 산분해한 시료를 4ml씩 주입하여 총 회석 배수 1,000배로 만든 후 ICP/AES를 이용하여 주성분 원소(Na, Mg, Mn, Fe 등)를 분석하고, ICP/MS를 사용하여 미량 성분(Cd, Co, Pb, U 등)을 분석하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 우리나라의 황사관측

우리나라는 1904년 4월 인천과 목포에서 가장 먼저 기상관측과 더불어 황사관측을 실시 한 이후 2001년 백령도기상대까지 총 90여개 기상대에서 황사에 관한 목측 관측을 수행하고 있다. 기상현상은 전리층을 제외한 대기의 여러 가지 현상을 말하며, 보통 기상학의 대상이 되는 것은 지표로부터 100 km 높이까지에서 나타나는 현상이다. 기상현상은 대기 중의 물 현상, 먼지 현상, 빗 현상, 전기현상으로 구분되는데 이 중 대기 중의 먼지현상은 물이나 얼음입자는 거의 포함되어 있지 않고 주로 고체 입자들이 대기 중에서 떠다니거나 바람에 의해서 불려 오르고 있는 현상들을 말하며 황사에 이에 속한다.

황사현상은 관측 담당자가 목측으로 관측하며 그 강도는 시정 및 하늘 상태에 따라 0, 1, 2로 구분되어 기록한다. 우리나라는 일반적으로 발생하는 황사는 강도 0, 1로 기록되며 극히 드물게 강도 2의 황사가 나타나게도 한다. 황사관측 개시일이 1980년부터 시작되는 기상대를 추출하여 1980년부터 2001년까지 강도에 관계없이 황사가 나타난 빈도분포를 조사한 결과 점차적으로 그 발생횟수가

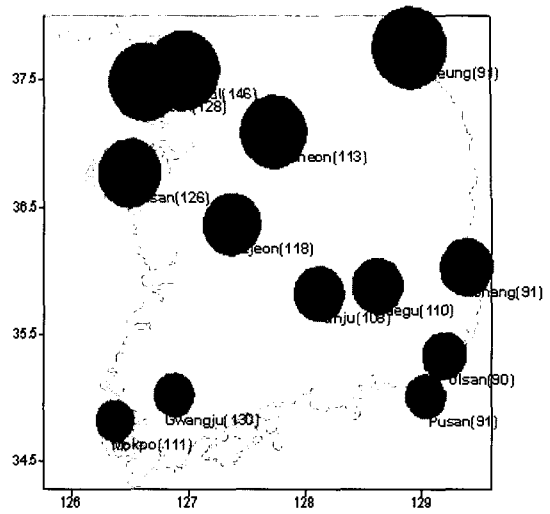


Fig. 1. The number of Asian Dust days in Korea(1980~2001).

높아지고 있으며 최근 그 발생 횟수가 급격히 증가하고 있다는 것을 알 수 있다. 이렇듯 황사 발생이 급격히 증가한 원인에 대해서는 많은 연구가 이루어지고 있다. 또한 풍상측이며 황사 발원지인 중국과 인접한 서해안지역에서 황사가 관측된 횟수가 더 많게 나타나고 있다. Fig. 1은 1980년부터 최근 2001년까지 서울, 인천을 비롯한 13개 대도시의 황사 발생일수를 나타낸 것이다. 서울의 발생일수는 146일로 최대로 나타났으며 광주(130), 인천(128), 서산(126) 등으로 나타났다. 또한 내륙을 통과하여 동해에 가까워질수록 관측되어지는 일수가 적어지게 되어 울산이 90일로 최소를 보였다. 이러한 경향이 나타나는 원인은 크게 침적(Deposition)과 공기덩어리의 이동경로에 의한 것과 국민의 관심도에서 찾아볼 수 있다. 첫째, 약 10 μm 크기의 황사입자들이 한반도 내륙으로 이동되어 질수록 침적되어 그 강도가 약해지고 공기덩어리의 흐름이 남해 또는 동해안으로 이동되어 지기 때문에 분산되어 관측 되어 질 수 있다. 둘째, 국민 대다수가 거주하는 수도권 인접 부근이 서해안에 위치하고 있어 국민의 요구에 따라 지역의 기상현상 관측이 더 민감하게 이루어지 때문이다. 이렇듯 우리나라에서 관측되어 지는 황사에 관하여 앞에서 서술했듯이 미세먼지와 황사는 인간과 사회 뿐 아니라 기후변화에 영향을 미칠

수 있는 요인으로써 물리·화학적 측면, 광학, 예측모델 시뮬레이션 까지 다방면에서 이루어지고 있다.

최근 2002년 3월 21일 심한 황사 발생으로 기존 황사에 대한 인식을 새로이 하고 황사 특보제 도입 및 황사 예보기준을 강화하였다. 황사예보의 기준은 미세먼지(PM<sub>10</sub>)의 농도로 1시간 평균 미세먼지 농도가 200~300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  정도 예상될 때 약한 황사로, 1시간 평균 미세먼지 농도가 300~500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  정도 예상될 때를 보통 황사, 그리고 1시간 평균 미세먼지 농도가 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  이상 예상될 때를 심한 황사로 구분하였다. 황사피해 최소 대책 수립. 추진(2004. 2. 24) 회의를 통하여 황사특보제는 2002년 4월부터 기상청에서 운영되었으며 정보 (300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  이상), 주의보 (500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  이상), 경보 (1,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  이상) 등의 3단계로 발령되어지고 있다.

## 2. 미세먼지의 화학적 조성

안면도에서 채취된 미세입자의 총 시료 개수는 264개이고 이 중 비황사기간동안 채취된 시료는 246개이며 황사기간 중에 포집된 시료의 수는 18

개이다. 서산기상대에서 4년동안 관측된 황사발생일을 보면 총 55일 나타났으며 90% 이상이 3월과 4월에 발생 했다. 또한 1월과 12월에 겨울 황사가 발생하였으나 미세입자 시료는 3월에 가장 많이 포집 되었고, 시료수는 3, 4, 5월인 봄철에 집중되어있으며 1999년 1월에 1회 겨울철에 관측했다. 그리고 전체적으로 여름과 겨울은 비와 눈, 강한 바람으로 인하여 시료 채취수가 봄과 가을에 비해 상대적으로 작게 나타났다.

관측기간 동안의 미세입자 농도 월별 평균 분포를 Fig. 2에 나타내었다. 년 평균을 보면 2000년을 제외한 나머지 3년은 평균 29.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  정도이다. 2000년은 전체적으로 약 1.7배 정도 크게 나타났으며 이는 1월부터 3월까지 석달을 제외하고는 약 3.5배 이상의 차이가 나는 6월 109.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 최고조로 하여 일반적으로 작게 나타나는 여름철의 농도가 매우 높게 나타난데 기인한다. 이 이유에 대해서는 좀더 기상학적인 요소와 기체상 대기오염물질과의 관계를 통하여 명백히 할 필요성이 있다고 사료 된다. 2000년을 제외하고 월별 평균을 보면 전반적으로 봄철이 높게 나타났고 여름이 가장

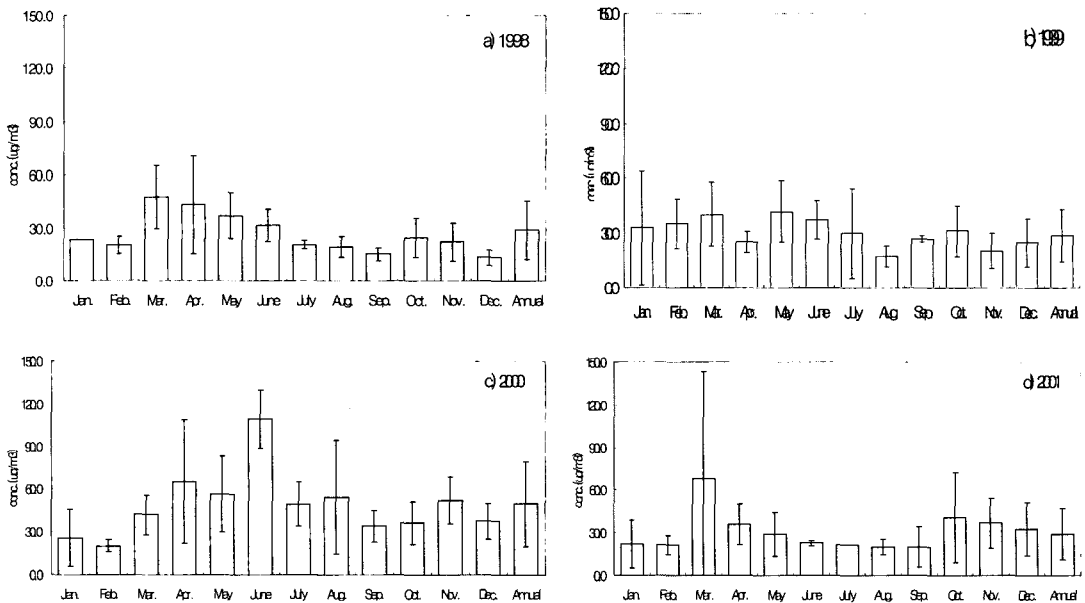


Fig. 2 Monthly variations of PM10 mass concentration( $\mu\text{m}^3$ ) which becomes collection from Anmveon-do, 1998~2001.

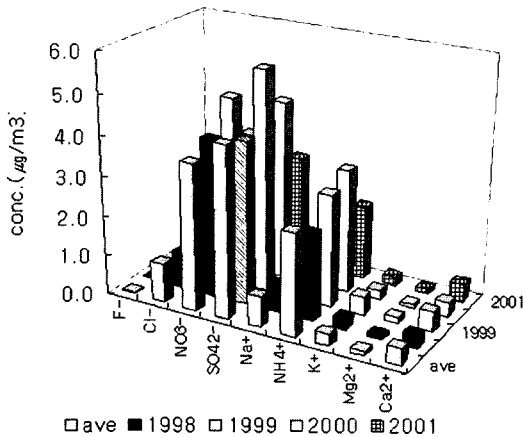


Fig. 3 Annual mean variations of water soluble ion concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of  $\text{PM}_{10}$ .

적게 나타났으며 월 평균농도에서 변동폭을 보면 시료수와 황사발생빈도가 가장 잦았던 3월이 가장 컸으며 7~9월에 낮게 나타났다.

미세먼지내에 포함 되어 있는 화학성분의 특성을 조사하여 1998년~2001년까지 채취한 미세먼지 중에 함유된 이온성분의 년 변화경향을 Fig. 3에 나타내었다. 질량농도가 2000년이 가장 높게 나타났던 것과는 달리 이온성분은 1999년이 전반적으로 높았으며 평균과 비교 하면 1998년과 2001년이 작게 나타났다. 이온성분 중 가장 많이 함유되어 있는 성분은 산성강하물의 원인물질인 음이온성분인  $\text{NO}_3^-$  와  $\text{SO}_4^{2-}$  과 이를 중화시키는 물질인 양이온성분  $\text{NH}_4^+$  이다. 각각의 4년동안의 평균 농도는  $\text{NO}_3^-$   $3.663 \pm 3.008 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$   $4.271 \pm 3.540 \mu\text{g}/\text{m}^3$  그리고  $\text{NH}_4^+$   $2.565 \pm 2.350 \mu\text{g}/\text{m}^3$  이며 그 이외의 이온성분 중  $\text{Ca}^{2+}$  이온농도가  $0.427 \pm 0.791 \mu\text{g}/\text{m}^3$  로 나타났다. 해양성 물질인  $\text{Cl}^-$  와  $\text{Na}^+$  이온농도가 높게 나타난 이유는 안면도가 해안가에 위치하고 있기 때문이라고 사료된다. 그리고 전체 미세먼지의 질량농도를 이온성분의 총합으로 나누어 총 이온성분이 질량농도에 미치는 기여정도를 보면 전체 평균적으로 약 20.8%의 기여율을 보이며, 1998년 19.2%, 1999년 16.5%, 2000년 32.0% 그리고 2001년 15.8%의 기여율을 나타내었다.

Fig. 4는 월별 이온농도의 경향을 나타낸 것이다. 이온성분의 분포를 보면 화석연료의 연소 등의 배출되어지는  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  와 산성도를 중화

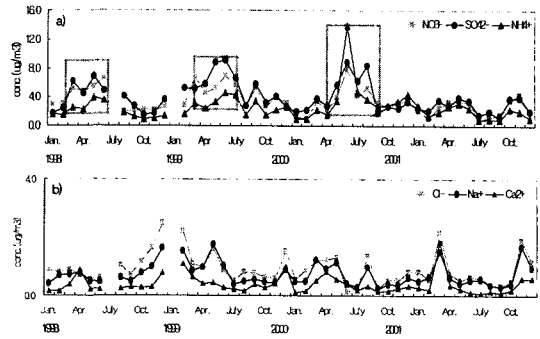


Fig. 4 Time variation of monthly mean mass ion concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of  $\text{PM}_{10}$ , Jan. 1998~Dec. 2001.

시키는 성분인  $\text{NH}_4^+$  은 점차 년평균변화 추세와 동일하게 감소하고 있고, 세 이온의 변화 경향은 거의 동일하게 나타난다. 또한 질량농도 변화와 매우 유사성을 보이며, 봄~초여름에 최대치를 보이며 동절기보다는 그 기여정도가 크게 나타나고 있다. 이는 3월에서 5월 사이에 장거리 이동되는 자연적 오염요인인 황사먼지와 급격히 공업화가 진행되고 있는 중국에서 사용하는 많은 양의 화석연료 연소에서 나오는 인위적 오염물의 영향으로 사료된다. 해양기원의  $\text{Na}^+$  과  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  의 농도는  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  의 농도보다 약 3배 이상 작게 나타났으며, 일년에 두 번, 12~2월과 3~5월 사이 최대치를 나타내었다.

Fig. 5는 1998년부터 2001년까지 미세먼지 중에 들어있는 금속성분을 분석하여 연평균을 비교하여 나타낸 것이다. 전체 관측기간 동안 금속성분의 평균농도는 각각 Na  $1.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , Mg  $0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , Al  $1.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , Ca  $0.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , Fe  $1.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$  이다. 그리고 극미량 금속(trace metal)인 Mn, Cr, Co, Ni 과 Cu, Zn, Cd, Pb, U은 각각  $20.42 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $1.41 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $0.42 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $3.37 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $48.56 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $69.27 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $1.47 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $49.07 \text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $0.07 \text{ ng}/\text{m}^3$  이다. 농도분포를 보면  $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{U}$  순으로 토양에서 기원하는 Fe, Al, Ca, Mg 이 가장 기여를 많이 하고 해양에서 나오는 Na역시 높은 농도를 보였다. 그리고 인위적인 오염원에 기인하는 Zn, Pb, Cu, Mn 이 높게 나타났다. Fe를 제외한 해양

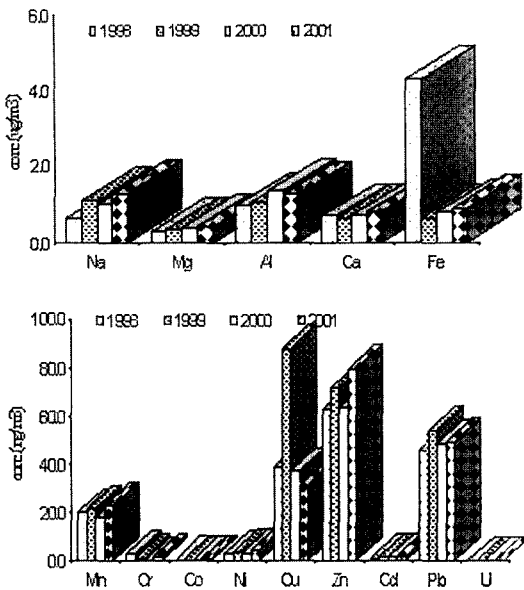


Fig. 5 Annual mean variations of metal concentrations( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of PM10, 1998~2001.

과 토양기원 성분인 Na, Mg, Ca, Al은 1999년이 가장 낮았고 미량 금속물질(trace metal)인 Zn, Pb,

Cu, Mn, Ni, Cd, Cr, Co, U은 1999년 가장 많이 나타났다. 그리고 금속성분의 편차가 컸으며 Fe, Ca, Al은 평균보다 약 2배 이상의 편차 범위를 보였다. 대기 중 금속 성분의 농도는 발원지에 따라 변화 할 수 있으나 시료 채취 시에 관측지점의 기상조건에 많은 영향을 받는다. 최만식 등<sup>28)</sup>은 기상조건 변화는 일 단위의 변화뿐 만 아니라 계절적인 변화도 매우 중요하며 예를 들면 제주 성산에서 분석 한 금속 성분은 강수가 집중되는 7, 8월에 Na, Mg을 제외한 나머지 금속이 강수 세정 효과에 의해 낮게 나타났다고 하였다. 안면도의 금속성분은 불규칙성은 있으나 조금씩 증가하는 추세이다.

미세먼지 중에 함유된 오염물질의 오염원을 추정하는 방법에는 상층 기상 자료를 이용하여 역궤적(backward trajectory)하거나 통계 프로그램(SPSS, SAS 등)을 이용하는 방법 등이 있으나 본 연구에서는 통계적인 방법을 이용하여 오염원을 추정하였다. Crawley et al.과 Olsen et al.<sup>9)</sup>은 미세먼지의 화학성분을 통계 프로그램을 이용하여 요인분석을 실시한 결과를 크게 3가지로 구분하여

Table 1 Correlation matrix for water soluble ions and tracer metals in PM<sub>10</sub> collected in Anmyeon-do (sample no.=260)

	mass	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na	Mg	Al	Ca	Fe	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	U	
mass	1.00																							
Cl	0.36	1.00																						
NO <sub>3</sub>	0.31	-0.12	1.00																					
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.33	0.04	0.68	1.00																				
Na <sup>+</sup>	0.39	0.91	0.00	0.20	1.00																			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.32	-0.22	0.72	0.67	-0.16	1.00																		
K <sup>+</sup>	0.34	0.28	0.52	0.71	0.41	0.43	1.00																	
Mg <sup>2+</sup>	0.43	0.87	-0.02	0.16	0.84	0.13	0.45	1.00																
Ca <sup>2+</sup>	0.65	0.67	0.07	0.18	0.62	-0.03	0.30	0.74	1.00															
Na	0.29	0.71	-0.16	0.00	0.68	-0.23	0.24	0.74	0.38	1.00														
Mg	0.49	0.53	0.09	0.01	0.50	0.14	0.14	0.55	0.50	0.73	1.00													
Al	0.56	0.52	0.05	0.03	0.48	-0.11	0.14	0.52	0.57	0.63	0.97	1.00												
Ca	0.58	0.57	-0.05	0.05	0.53	0.11	0.16	0.58	0.72	0.61	0.88	0.89	1.00											
Fe	0.60	0.54	0.03	0.04	0.50	0.10	0.15	0.54	0.64	0.62	0.96	0.99	0.93	1.00										
Mn	0.55	0.54	0.03	0.10	0.50	0.04	0.22	0.56	0.68	0.56	0.78	0.77	0.94	0.82	1.00									
Cr	0.10	0.25	0.01	0.00	0.23	0.09	0.14	0.31	0.22	0.30	0.49	0.40	0.52	0.42	0.60	1.00								
Co	0.57	0.58	0.04	0.09	0.53	0.05	0.21	0.58	0.71	0.57	0.80	0.81	0.95	0.86	0.96	0.55	1.00							
Ni	0.51	0.23	0.50	0.33	0.25	0.36	0.32	0.28	0.45	0.19	0.42	0.46	0.57	0.51	0.65	0.36	0.69	1.00						
Cu	0.03	0.01	0.22	0.39	0.15	0.13	0.24	0.01	-0.03	-0.06	-0.07	-0.06	-0.07	-0.06	-0.05	0.00	-0.04	0.11	1.00					
Zn	0.23	0.04	0.55	0.36	0.00	0.41	0.44	0.06	0.09	0.00	0.04	0.05	0.09	0.08	0.25	0.19	0.21	0.67	0.09	1.00				
Cd	0.04	0.10	0.20	0.16	0.09	0.17	0.30	0.14	0.05	0.13	0.06	0.05	0.05	0.06	0.14	0.10	0.12	0.37	0.04	0.60	1.00			
Pb	0.13	-0.03	0.32	0.34	0.00	0.28	0.40	0.06	0.07	0.03	0.05	0.05	0.07	0.06	0.18	0.14	0.15	0.41	0.08	0.71	0.60	1.00		
U	0.05	-0.04	0.09	0.08	0.04	0.09	-0.12	0.09	0.05	-0.05	-0.06	-0.06	-0.06	-0.07	-0.11	-0.08	-0.08	-0.11	0.00	-0.15	-0.16	-0.21	1.00	

오염 물질의 기원을 설명하였다. 첫째, 해양 기원의 지표 물질은  $\text{Na}^+$ 로서  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 와 상관성이 높으며, 둘째, 토양과 도로 먼지의 지표 물질은  $\text{Ca}^{2+}$ 로서  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ 와 상관성이 높으며, 특히  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{NO}_3^-$ 는 동물의 배설물이나 비료 성분의 지표 물질이기도 하다. 셋째, 산업 배출 기원의 지표 물질은  $\text{H}^+$ 로서  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 와 상관성이 높다.

최만식 등<sup>8)</sup>은 상관분석과 요인분석을 이용하여 입자상 물질의 특성을 잘 표현 할 수 있다고 하였다. 서해안에서 Al과 상관성이 좋은 Fe, Mn, Co, Ni 등은 기원이 토양이며 Na/Mg의 비율이 해수성분과 동일하였다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서도 상관분석 및 요인분석을 실시하여 안면도에서 측정된 미세먼지의 오염 물질 기원을 고찰하였다. Table 1은 분석기간 중 미세먼지의 화학적 성분간의 상관관계를 조사하여 나타내었다. 해염입자의 지표 이온성분인  $\text{Na}^+$ 는  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 와 높은 상관성을 보이고, 금속 성분인 Na과 71%의 관계를 나타냈다. 또한 토양의 지표물질인 Al과는 Mg, Ca, Fn 등 높은 상관성을 보였고 Zn은 Pb과 밀접한 상관성을 나타냈다. 그리고 Varimax회전법으로 각 인자의 기여도를 계산하여 미세먼지 중 화학성분의 기원을 추정하고 각 성분간의 발생 기원이 동일한 그룹끼리 분류한 결과를 Mg, Al, Ca, Fe, 그리고 Mn이 포함된 지각구성물질그룹과  $\text{NO}_3^-$ , Zn, Pb을 구성원으로 하는 오염성분그룹으로 구분되어 지는 것을 알 수 있었으며 이 결과로부터 안면도는 해양보다는 토양으로부터 배출된 오염물질의 영향을 가장 크게 받고, 인위적인 오염원도 설명력에서는 토양의 영향에 비해 50% 정도밖에는 받지 않는다는 것을 알 수 있었다.

### 3. 황사기간중 화학적 조성

황사기간과 비황사기간 중의 미세먼지 중 이온과 금속성분의 농도를 비교한 결과는 다음 Table 2와 같다. 대부분이 해양기원인  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Cl}^-$ 는 비황사기간에 비해 황사기간 동안 약 2배 이상 증가했고,  $\text{Mg}^{2+}$ 와  $\text{Ca}^{2+}$  역시 거의 유사하게 증가했다. 그리고 주로 토양성분인 Mg, Al, Ca, Fe이 황사 시에 각각 6.16배, 8.06배, 7.64배 그리고 3.98배로 크게 증가하였음을 알 수 있었고, 인위적인 오염원에

의해 대기 중에 농축되어지는 미량 금속성분인 Pb, Cd, Zn은 감소하거나 거의 같은 수준의 농도를 유지하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 앞서 농축인자를 설명할 때 말한 바와 같이 황사기간 중 토양기원의 성분이 증가하는 대신에 대기 농축성 성분은 크게 변하지 않는다는 것을 입증 하여 준다.

성분의 기원을 추정하는 데 있어 사용한 요인분석 결과(Table 3) 역시 황사기간은 전체 기간의 결과와는 다른 결과를 보였다. 전체 약 43%의 설명력을 갖는 제 1그룹은 이온성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 와 금속 성분인 Na, Fe, Mn, 그리고 Ni로써 토양에 의한 영향이 가장 크고, 두 번째 요인인 Mg, Cr은 역시 토양 입자의 영향을 받은 것으

Table 2. The Comparison of water soluble ion and metal concentrations between yellow sand and non-yellow sand periods

	Yellow Sand		Non-Yellow Sand		Y/NY
	mean	std	mean	std	
$\text{Cl}^-$	2.415	2.21	0.873	0.81	<b>2.77</b>
$\text{NO}_3^-$	3.114	2.33	3.522	2.95	0.88
$\text{SO}_4^{2-}$	3.896	1.84	3.958	3.33	0.98
$\text{Na}^+$	1.723	1.42	0.713	0.65	<b>2.42</b>
$\text{NH}_4^+$	1.842	1.45	2.546	2.46	0.72
$\text{K}^+$	0.317	0.21	0.309	0.28	1.03
$\text{Mg}^{2+}$	0.281	0.23	0.104	0.10	<b>2.70</b>
$\text{Ca}^{2+}$	1.814	2.75	0.357	0.43	<b>5.08</b>
Na	2.698	2.14	0.966	0.85	<b>2.79</b>
<b>Mg</b>	1.720	1.78	0.279	0.25	<b>6.16</b>
<b>Al</b>	6.760	8.19	0.839	0.96	<b>8.06</b>
<b>Ca</b>	3.873	4.30	0.507	0.51	<b>7.64</b>
<b>Fe</b>	4.093	4.46	1.029	2.85	<b>3.98</b>
<b>Cr</b>	2.698	4.26	1.067	1.66	<b>2.53</b>
<b>Co</b>	1.653	1.67	0.356	0.28	<b>4.64</b>
Ni	5.303	3.40	3.339	2.20	1.59
Cu	35.307	45.77	52.236	65.08	0.68
Zn	55.960	23.76	71.467	56.06	0.78
Cd	1.695	1.63	1.516	1.52	1.12
Pb	39.508	17.23	50.477	33.12	0.78
<b>U</b>	0.221	0.21	0.062	0.05	<b>3.56</b>



Table 3. The results of varimax factor matrix in PM<sub>10</sub> collected in Anmyeon-do for yellow sand periods

variance (no.=15)	Factor Loadings (Varimax raw) Extraction: Principal components (Marked loadings are > .700000)	
	factor 1	factor 2
Cl	0.397853	<b>-0.620273</b>
NO <sub>3</sub>	<b>0.899697</b>	0.105301
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.071866	<b>-0.654851</b>
Na <sup>+</sup>	0.668902	-0.384347
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.898255	0.079071
K <sup>+</sup>	-0.418734	-0.577763
Mg <sup>2+</sup>	<b>0.927757</b>	-0.110168
Ca <sup>2+</sup>	<b>0.942011</b>	0.067756
Na	<b>0.905781</b>	-0.221613
Mg	0.570809	<b>0.619613</b>
Al	0.645575	0.588802
Ca	0.756621	0.383447
Fe	<b>0.869433</b>	0.369859
Mn	<b>0.837424</b>	0.346326
Cr	0.214907	<b>0.737148</b>
Co	<b>0.868432</b>	0.355878
Ni	<b>0.817231</b>	0.265202
Cu	-0.081384	-0.175706
Zn	0.065718	0.449523
Cd	-0.292775	0.319670
Pb	-0.146052	0.413370
U	0.362721	0.717437
Eigen value	9.461132	4.273750
Fraction of total variance	0.430051	0.194261

로 사료 된다. 이러한 결과는 같은 토양에 기원을 두고 있더라도 입자크기와 발원지, 물리, 화학적인 반응에 의하여 이동 중에 변화가 있을 것으로 추정되어 지며 이에 대해서는 더욱 더 세밀한 연구가 필요하다고 사료 되어진다.

#### IV. 결 론

인위적인 오염이 적은 지역인 안면도에서 미세

입자를 채취하여 화학적 특성을 분석하고 오염원 추정을 위하여 통계적인 방법을 사용 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 안면도에서는 1998년부터 2001년까지 4년 동안 총 55일의 황사가 관측되었으며 이 중 90% 이상이 3월과 4월에 발생했다. 또한 1월과 12월에 겨울 황사가 발생하였으나 미세입자 채취 시료는 3월에 가장 많이 포집 되었다.
2. 관측기간 동안의 미세입자 년평균 농도는 약 29.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  정도이며 2000년은 다른 해보다 약 1.7배 정도 크게 나타났다. 이는 1월부터 3월까지를 제외하고는 약 3.5배 이상의 차이가 나는 6월 109.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  를 최고조로 하여 일반적으로 작게 나타나는 여름철의 농도가 매우 높게 나타 난데 기인한다.
3. 이온성분이 전체 질량농도에 미치는 기여정도는 1999년(63%), 2000년(59%), 2001년(56%)에도 거의 유사하게 나타났고, 이온성분은 1999년이 전반적으로 높았으며 평균과 비교 하면 1998년과 2001년이 작게 나타났다. 이온성분 중 가장 많이 함유되어 있는 성분은 산성강하물의 원인 물질인 음이온성분인 NO<sub>3</sub> 와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 과 이를 중화시키는 물질인 양이온성분 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>으로 각각 평균 농도는 3.663±3.008  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 4.271±3.540  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  그리고 2.565±2.350  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  이었다.
4. 미세먼지내의 금속성분의 농도분포를 보면 Fe> Al> Na> Ca> Mg> Zn> Pb> Cu> Mn> Ni> Cd> Cr> Co> U순으로 토양에서 기원하는 Fe, Al, Ca, Mg 이 가장 기여를 많이 하고 해양에서 나오는 Na역시 높은 농도를 보였다. 그리고 인위적인 오염원에 기인하는 Zn, Pb, Cu, Mn 이 높게 나타났으며 불규칙성은 있으나 조금씩 증가하는 경향을 나타내었다.
5. 황사기간과 비황사기간을 비교한 결과로는 해양 기원인 Na<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup>는 비황사기간에 비해 황사기간 동안 약 2배 이상 증가했고, Mg<sup>2+</sup>와 Ca<sup>2+</sup> 역시 거의 유사하게 증가하였다. 그리고 주로 토양성분인 Mg, Al, Ca, Fe이 황사 시에 각각 6.16배, 8.06배, 7.64배 그리고 3.98배로 크게 증가하였음을 알 수 있었고, 인위적인 오염원에

의해 대기 중에 농축되어지는 미량 금속성분인 Pb, Cd, Zn은 감소하거나 거의 같은 수준의 농도를 유지하는 것을 확인 할 수 있다.

### 참고문헌

1. Gartrell, G. and Friedlander S.K.: Relating particulate pollution to source—the 7972 California aerosol characterization study. *Atmos. Environ.*, 9, 279-289, 1975
2. Fraser, M.P., Grosjean D., Grosjean, E., Rasmusse R.A., and Cass G.R. Air quality model evaluation data for organics. 1. Bulk chemical composition and gas/particle distribution factors. *Environ. Sci. & Tech.*, 30, 1731-1743, 1996.
3. Seaton, A., MacNee, W., Donaldson, K. and D. Godden: Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet*, 345, 176-178, 1995
4. Monn, C.h., Carabias V., JUnker, M., Waeber R., Karrer, M., Wanner, H.: Small-scale spatial variability of particulate matter < 10 $\mu$ m (PM10) and nitrogen dioxide, *Atmos. Environ.*, 31(15), 2243~2247, 1997
5. Chow, J.C., Watson, J.G., Ju, Z., Lowenthal D.H., Frazier, C.A., Solomon, P.A., Thuillier, R.H., and Magliano, K.: Descriptive 뒤묘난 of PM2.5 and PM10 at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX. *Atmos. Environ.*, 30, 2079-2112, 1996
6. 이종훈, 김용표, 문길주, 김희강, 정용승, 이종범: 우리 나라 청정지역에서 측정된 PM2.5입자의 특성. *한국대기보전학회지*, 13, 439-450, 1997
7. 전준민, 김성우, 김윤신: 여천공단내 실내·외 미세분진중의 화학원소 농도 및 발생원 추정에 관한 연구. *대한환경공학회지*, 23, 305-317, 2001
8. 최만식, 이선기, 최재천, 이민영: 소백산 대기중 입자상물질의 화학적 특성에 관한 연구(II), - 금속원소의 계절적인 변화와 기원을 중심으로-. *한국대기보전학회지*, 11(2),191~198, 1995
9. Olsen, R. C., L. E. Weddle, and J. L. Roeder(1990), Plasma wave observations during ion gun experiments, *J. Geophys. Res.*, 95(A6), 7759-7771