

2000~2002년 우리나라에서 관측된 황사의 화학 조성 및 특성 Chemical Composition and Features of Asian Dust Observed in Korea (2000~2002)

신선아 · 한진석* · 홍유덕 · 안준영 · 문광주 · 이석조 · 김신도¹⁾
국립환경연구원 대기화학과, ¹⁾서울시립대학교 환경공학부
(2004년 6월 19일 접수, 2005년 1월 31일 채택)

S.A. Shin, J.S. Han*, Y.D. Hong, J.Y. Ahn,
K.J. Moon, S.J. Lee and S.D. Kim¹⁾

*Department of Atmospheric Chemistry, National Institute of Environmental Research,
¹⁾Department of Environmental Engineering, University of Seoul*

(Received 19 June 2004, accepted 31 January 2005)

Abstract

The ambient TSP data measured at Seoul, Incheon, Taean, Daegu, Busan in Korea were used to explain the chemical composition and general features of Asian Dust (AD) observed in Korea. 9 episodes out of 19 were sampled from 2000 through May 2002, and measurements were conducted covering ionic and metal components with mass concentration. The results showed that daily averaged mass concentration (TSP) during the AD episodes was $458 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and ionic and metal concentrations were $27.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $71.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively, accounting for 6.1% and 15.5% of the total aerosol mass. TSP concentrations during episodes were varied from 120 to $1742 \mu\text{g}/\text{m}^3$ according to the impact of Asian Dusts and had a tendency of showing higher values at sites in the west side of Korea, which can be explained by the effect of diffusion and deposition. In this study, ionic components like $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 , NaNO_3 , Na_2SO_4 were prominent types in secondary aerosol during AD periods and also indicated that V, Co as well as soil elements such as Ca, Fe, Mg, Mn, K correlated well with Al, while Cu, Cd, Pb, Zn didn't agree well with it. In addition, enrichment factors (EFs) for each metal component were obtained to provide simple information about source contribution of Asian Dust, and the results were compared with those from other AD studies.

In this study, the results showed that aerosol properties in Korea during the Asian Dust were considerably different from those of general atmospheric condition and specially varied from case to case rather than site to site, which implies that there are certain variations in the soil of source region, pathways of air mass, and meteorological condition. For the enhanced study, those factors should be combined with the features of Asian Dust resolved from this study.

Key words : Asian Dust, Chemical component, Molar ratios, EFs

*Corresponding author

Tel : +82-(0)32-560-7330, E-mail : nierhan@me.go.kr

1. 서 론

황사란 몽골 및 중국대륙의 사막지대와 황하 유역의 황토지대에서 발생한 흙먼지가 바람에 의해 부유하여, 대기 중 부유먼지 농도의 급격한 증가를 초래하는 현상으로, 중국의 급속한 산업화와 산림개발로 인해 사막화가 급속히 진행되면서 황사는 그 발생 및 영향지역에 대한 관심을 증대시키고 있다. 실제로 중국의 사막화 속도는 60년대 이전에는 매년 1,560 km²이었으나 21세기들어 2,460 km²로 가속화되고 있으며 (국립환경연구원, 2002), 타클라마칸 사막과 고비사막, 그리고 황토고원을 포함하는 지역에서 연간 발생하는 PM₁₀ 양은 1년에 0.38, 0.24, 0.05 t/ha에 달한다 (Jie *et al.*, 2002). 우리나라도 아시아 대륙 중심부로부터 비롯되는 황사의 영향을 강하게 받고 있으며, 2002년 봄 한반도에서는 황사로 인해 서울의 시간평균 PM₁₀ 농도가 3.313 µg/m³까지 상승하며 (대기환경데이터센터, 환경부), 대규모 휴교사태와 더불어 황사경보시스템까지 도입하는 등 사회전반에 커다란 영향을 미치기도 하였다.

이와 같이 대기중 에어로졸의 성분은 지역적 기원 외에도 황사와 같이 장거리 이동되어오는 물질의 영향으로 끊임없이 변화하며, 황사기간동안의 한반도 상공 역시 에어로졸 성분 및 농도에 있어 변화를 가져오게 된다. 그러나 황사는 그 발생기간이 짧고, 산발적이며 발생원이 되는 중국의 사막지역 역시 급속히 변화하고 있는 특성으로 인해 황사의 발생, 이동, 영향에 이르는 전반적이고 체계적인 연구를 진행하는 일은 쉽지 않다. 따라서 황사의 일반적인 경향을 파악하기 위한 자료들이 여전히 요구되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 한반도에서 관측되는 황사에 대한 보다 체계적이고 장기적인 연구를 위해 3년동안 채취한 황사시료에 대한 성분분석을 통해 중국으로부터 유입되는 황사의 평균 질량농도 및 화학조성 (이온 및 금속성분) 그리고 사례별 특성 및 한반도에서 관측되는 황사현상의 시간·공간적 특성을 파악하고자 하였으며, 이를 위해 한반도에 서울, 인천, 태안, 대구, 부산의 5개 지점에서 2000년부터 2002년 사이에 황사관측기간동안 시료를 채취·분석하였다. 또한 분석결과는 황사발생지역중의 하나인 중국의

Minqin 및 다른 지점의 황사성분분석 결과들과 비교하기 위해 Liu *et al.* (2002), Choi *et al.* (2001), 박민하 등 (2001), 박태술 등 (1992), Kim *et al.* (2003)과 같은 기존의 연구결과와 비교하였다.

2. 실험 방법

시료채집은 2000년부터 2002년 봄까지 한반도에서 발생한 황사사례를 대상으로 하였으며, 이때 채취 지역은 중국에서 이동해온 황사가 가장 먼저 도착하는 우리나라 서부에 해당하는 서울, 인천, 태안 지역과, 황사가 한반도를 가장 늦게 빠져나가는 동남부에 해당하는 대구와 부산의 두 그룹으로 나누어 선정하였다 (서부지역의 인천은 2002년 서울로 변경). 황사시료의 채집을 위하여 하이볼륨에어 샘플러 (High Volume Air Sampler)를 사용하였으며, 이때 가동 유량은 1.2 m³/min으로 하여 24시간 동안 채취하였다.

분석대상으로는 가장 보편적인 이온성분인 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺의 8가지와 Al, Ca, Fe, Mg, K, Mn, Na, V, Co, Cr, Ni, Cd, Cu, Pb, Zn의 총 15개의 금속성분을 선정하였다. 이온 분석을 위하여 분진을 채취한 석영 (Quartz) 여지를 직경 47 mm의 원형으로 작게 자른 뒤 탈이온수를 사용하여 진탕기로 2시간 동안 추출하였으며, 추출액은 다시 공극 (pore size) 0.1 µm인 직경 110 mm의 필터 (Toyo 5C)를 사용하여 거른 뒤 분석에 사용하였다. 음이온 분석은 시료를 바이알 (Vial)에 주입하여 다량의 시료를 연속 분석할 수 있는 자동시료 분석기가 연결된 이온크로마토그래피 (Ion Chromatograph; Dionex DX-500, USA)를 사용하여 분석하였고, 양이온 분석에는 원자흡광광도기 (Perkin Elmer, AA-800, Flame)을 이용하여 K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 항목을 분석하였다. NH₄⁺는 자외-가시선 분광광도계 (Perkin Elmer, Lamda 20)를 이용하여 인도페놀 (indophenol) 법으로 분석하였다. 금속성분의 분석을 위해서 우선 시료를 채집한 석영 필터의 1/4를 잘게 잘라 1.03 M 질산과 2.23 M 염산 혼합액 (1:1)을 40 mL 가하고, 뚜껑이 있는 HDPE병에 담아 밀봉한 후 초음파 추출기에서 2시간동안 추출하였다. 초음파 처리가 끝난 추출액은 다시 공극 0.1 µm의 필터 (110 mm, Toyo 5C)를 사용하여 여과하고, 여과 후에는 최종액량을

45 mL가 되도록 여과지 및 추출용기를 행구어 주었다. 이때 별도의 공 여과지에 대해서도 같은 방법으로 전처리하여 바탕시험용액으로 사용하였으며, 또한 검량선 작성용 표준액 조제시에도 질산·염산 혼산액을 사용하였다. 성분 분석에는 원자흡광광도기(Perkin Elmer, AA-800, Flame)와 ICP(Inductively coupled plasma, Jobin-Yvon Inc., Model JY-70Plus)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 황사의 질량농도

2000년부터 2002년 봄(5월) 사이에 측정을 실시하였으며, 이 기간동안 서울의 평균 PM₁₀ 농도는 73 µg/m³를 기록하였다(그림 1). 이는 2004년 6월 현재 우리나라의 PM₁₀ 기준인 70 µg/m³(연평균)에 근접하는 수준임을 알 수 있다. 같은 기간동안 서울에서는 총 19회, 날짜로는 51일의 황사가 관측되었으며, 황사가 관측된 날의 평균 PM₁₀ 농도는 195 µg/m³로 전체 평균값에 비해 약 2.7배의 농도수준을 나타내고 있다. 이는 연평균 기준인 70 µg/m³ 뿐 아니라 24시간 기준인 150 µg/m³를 훨씬 초과하는 수준임을 알 수 있다. 특히 2002년 4월 8일에 관측된 황사의 평균 농도는 1012 µg/m³로 전체평균값의 약 14배를 기록

하기도 하였다. 연도별로 살펴보면 2000년도에는 총 6회, 10일간 황사가 관측되었으며, 2001년과 2002년에도 각각 7회 27일, 6회 14일간의 황사 관측기록이 있으며, 이 기간동안의 평균 농도는 123 µg/m³, 145 µg/m³ 그리고 343 µg/m³로, 2002년도에 관측된 황사의 정도가 월등하게 나타났다. 이 기간 중에 실제 성분 분석을 실시한 황사사례들은 2000년 3월 23일, 3월 27일, 4월 7일, 4월 11일의 4가지와 2001년 4월 12일, 12월 12일의 두 가지, 마지막으로 2002년 3월 18일, 3월 21일, 4월 8일의 세 가지 경우가 포함되며, 단 이때 각 사례별 분석은 황사 발생기간 중 가장 TSP 농도가 높은 날을 중심으로 수행하였다.

이 기간동안에 채취한 시료의 TSP 질량농도는(그림 2) 하루 평균 458(120~1742) µg/m³로 황사 사례별로 그 농도값이 아주 다양함을 알 수 있다. 측정기간 중에 TSP 질량농도가 최대인 경우는 2002년 3월 21일에 발생한 황사로 평균 1307 µg/m³의 최대 질량농도를 나타내었고, 2001년 12월중에는 드물게 보이는 겨울철 황사가 한반도를 지나갔으며, 그 당시 태안에서 채취한 황사시료의 TSP 농도가 245 µg/m³를 나타내었다. 사례별 평균질량농도를 서울, 인천, 태안을 포함하는 서부 지역과 부산으로 구분하여 그림 2에 나타내었다.

서쪽 지역에서 2000년에 발생한 황사의 평균 질량농도는 369 µg/m³이었고, 2001년도에는 245 µg/m³,

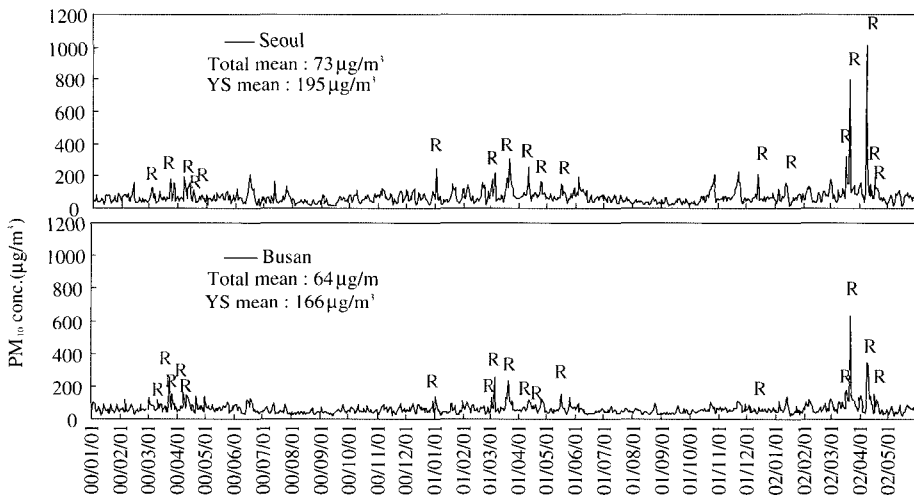


Fig. 1. Temporal variation of daily averaged PM₁₀ concentrations measured at Seoul and Busan by the national monitoring network from 2000 through May 2002 (The Rs indicate the AD records).

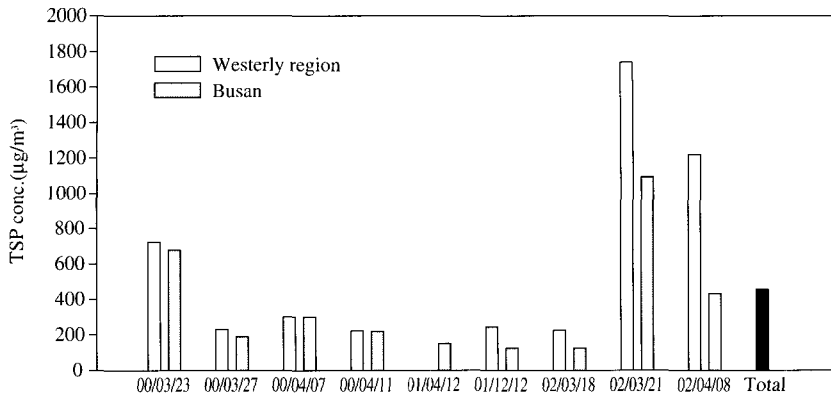


Fig. 2. Distribution of total mass concentrations (TSP) measured at Westerly region and Busan during the AD episodes (Incheon for 2000, Seoul for 2002 and Taean data were used for the rest to compare with Busan).

2002년에는 1063 µg/m³으로 2002년도에 발생한 황사의 강도가 3배 이상 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 부산에서는 2000년에는 평균농도가 348 µg/m³, 2001년에는 139 µg/m³, 2002년에는 550 µg/m³로 경기지역보다는 증가 정도가 적었으나, 마찬가지로 2002년에 황사 농도가 증가하였다. 서해안에 위치해 있는 서울, 인천, 태안 3곳에서 측정된 질량농도는 같은 시기에 부산에서 채취한 시료의 농도값과 대부분 비슷한 수준을 유지하거나 더 높은 값을 보였다. 특히 2002년 봄철에 발생한 2차례의 황사의 경우 서울이 부산에 비해 각각 1.6배, 2.9배나 높게 나타났는데, 이는 황사의 이동 경로 및 한반도를 가로질러 이동하면서 발생한 확산 및 강하의 영향으로 두 지역간 농도차이가 크게 나타난 것으로 사료된다.

3.2 황사의 이온성분

전체 사례에 대한 이온성분 평균 농도는 27.93 µg/m³로, 황사기간의 전체질량농도 (TSP) 458 µg/m³의 약 6.1%에 해당하는 값이다(표 2). 양이온은 7.30 µg/m³, 음이온은 20.57 µg/m³로 각각 질량농도의 약 1.6%와 4.5%를 차지하고 있으며, 당량농도로 환산한 결과 양이온에 대한 음이온 비는 약 1.2를 나타내었다. 표 1은 황사기간 동안의 이온농도를 각 사례별로 정리한 것이다. 금속성분에 비해 이온성분은 황사가 관측된 지역이나, 황사강도에 따라 그 변화가 컸으며, 황사의 질량농도가 증가하는 경우 상대적으로 총이온량이 차지하는 비중은 감소하는 경향을 보였다.

각 성분별로 살펴보면, 전체 사례에 대한 음이온 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻의 평균농도는 각각 3.85, 5.21, 11.51 µg/m³으로 SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻의 순으로 나타났다. Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻가 전체 질량 중에서 차지하는 비율은 0.84%, 1.14%, 2.51%로 각각 나타났다. NO₃⁻, SO₄²⁻가 가장 높은 조성비를 보인 경우는 2000년 3월 27일에 발생한 황사기간 동안이나, 두 성분이 가장 높은 질량 농도를 보인 사례는 SO₄²⁻의 경우에는 TSP 농도가 최대값을 나타냈던 2002년 3월 21일로 22.75 µg/m³였으며, 반면에 NO₃⁻의 경우에는 황사의 질량농도와는 다르게 조성비가 가장 높았던 2000년 3월 27일에 역시 최고 농도 7.65 µg/m³를 보였다. 황사기간동안 양이온 NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺의 평균농도는 각각 0.63, 0.55, 2.67, 0.45, 3.06 µg/m³으로 Ca²⁺ > Na⁺ > NH₄⁺ > K⁺ > Mg²⁺의 순으로 나타났으며, 전체 질량 중에서 차지하는 비율은 각각 0.14, 0.12, 0.58, 0.10, 0.67%로 나타났다. 평상시 양이온의 질량농도는 Na⁺ > NH₄⁺ > Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺의 순서로 분포하고 있으나, 황사시에는 NH₄⁺가 감소하고 Ca²⁺이 평상시보다 증가하는 현상이 나타난다(박태술 등, 1992). 또한, Carmichael (1997)에 의하면 제주 고산의 칼슘이온 농도는 평상시 약 0.47 µg/m³에서 고농도의 황사가 발생하는 경우 5 µg/m³ 이상으로 상승하였다. 따라서 이 기간동안에 나타난 매우 낮은 NH₄⁺와 반대로 매우 높은 Ca²⁺은 전형적인 황사기간 동안의 에어로졸 성분변화의 특징이라 할 수 있다. 이 외에 다른 분석 자료

Table 1. Ionic and metal concentrations with TSPs during 9 AD episodes. (unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Case	2000-03-23	2000-03-27	2000-04-07	2000-04-11	2001-04-12	2001-12-12	2002-03-18	2002-03-21	2002-04-08
TSP	697 679-723	197 120-249	306 301-317	221 220-223	152	186 126-245	164 125-225	1307 1093-1742	894 432-1221
Cl ⁻	3.27 1.54-4.65	5.18 2.41-9.09	2.51 1.13-4.99	7.83 2.22-13.45	0.79	4.53 1.19-7.86	2.49 1.20-5.00	4.74 2.65-8.41	3.33 1.19-7.23
NO ₃ ⁻	5.66 4.46-7.12	7.65 7.29-8.21	2.84 1.93-3.49	4.69 2.09-7.29	4.92	1.78 1.64-1.91	5.04 3.02-8.31	7.61 6.05-9.55	6.76 5.91-7.78
SO ₄ ²⁻	14.49 11.03-18.17	16.29 12.21-20.43	8.30 7.13-9.15	8.00 6.47-9.54	9.39	5.21 4.52-5.90	7.76 4.03-12.19	22.75 16.89-28.52	11.44 8.88-14.28
NH ₄ ⁺	0.34 0.31-0.37	0.50 0.04-1.82	0.08 0.08-0.09	0.29 0.13-0.45	0.18	0.33 0.17-0.48	0.66 0.43-1.10	1.65 0.96-2.52	1.67 1.09-2.56
K ⁺	0.64 0.37-0.94	0.62 0.25-0.98	0.43 0.16-0.81	0.61 0.54-0.69	0.34	0.14 0.12-0.16	0.44 0.34-0.56	1.07 0.72-1.43	0.64 0.55-0.77
Na ⁺	2.96 2.43-3.53	3.08 2.40-3.53	3.23 2.94-3.54	2.72 2.56-2.87	2.04	1.90 1.76-2.04	2.28 0.32-3.33	3.53 2.02-5.51	2.30 0.30-4.17
Mg ²⁺	0.43 0.39-0.46	0.53 0.28-1.02	0.13 0.10-0.18	0.60 0.28-0.92	0.26	0.37 0.13-0.61	0.26 0.13-0.46	0.91 0.54-1.35	0.54 0.36-0.91
Ca ²⁺	3.58 3.47-3.80	4.07 3.14-4.46	1.84 1.75-1.96	2.47 2.41-2.53	2.26	1.43 1.10-1.76	2.07 1.34--3.24	5.95 3.89-8.22	3.86 3.02-4.99
Ion %	31.37 (4.5)	37.92 (19.2)	19.36 (6.3)	27.21 (12.3)	20.18 (13.3)	15.69 (8.4)	21.00 (12.8)	48.21 (3.7)	30.54 (3.4)
Al	28.21 24.93-31.39	5.22 2.36-8.02	12.20 11.32-13.47	6.07 4.10-8.04	5.37	4.94 4.50-5.37	8.56 4.95-13.16	49.52 38.59-58.45	37.98 23.00-50.89
Ca	29.17 24.70-36.28	12.16 4.68-21.85	6.05 5.86-6.39	3.92 2.21-5.62	5.15	1.57 1.19-1.96	9.00 8.09-9.91	114.46 77.53-150.40	43.81 19.24-70.95
Fe	32.84 26.24-37.47	6.05 4.93-6.97	9.32 9.11-9.70	6.79 6.37-7.21	5.97	5.87 5.50-6.24	6.18 4.93-8.07	57.00 46.69-73.51	42.50 22.49-58.58
Mg	9.33 9.18-9.60	2.34 0.84-3.04	4.01 3.94-4.14	2.22 1.77-2.67	2.07	1.45 1.32-1.59	2.20 1.23-3.03	17.37 14.17-20.71	11.78 6.47-15.75
K	3.80 3.62-3.95	1.18 0.78-1.61	2.09 1.59-2.38	0.97 0.42-1.52	1.02	0.63 0.56-0.70	3.08 1.09-6.66	7.26 4.36-11.68	4.99 4.30-6.23
Na	0.227 0.057-0.374	0.281 0.074-0.382	0.365 0.289-0.482	0.307 0.246-0.369	0.204	0.223 0.168-0.297	0.376 0.273-0.486	0.408 0.226-0.601	0.270 0.093-0.453
Mn	0.686 0.646-0.761	0.165 0.108-0.201	0.311 0.294-0.337	0.196 0.146-0.245	0.168	0.138 0.133-0.142	0.145 0.118-0.191	1.021 0.807-1.276	0.791 0.461-1.091
V	0.038 0.036-0.040	0.008 0.006-0.011	0.018 0.014-0.023	0.009 0.005-0.013	0.009	0.006 0.005-0.007	0.007 0.006-0.009	0.058 0.049-0.076	0.045 0.027-0.060
Co	0.012 0.012-0.012	0.003 0.002-0.004	0.006 0.005-0.006	0.003 0.003-0.004	0.002	0.002 0.002-0.002	0.003 0.003-0.005	0.021 0.016-0.028	0.030 0.009-0.077
Cr	0.033 0.030-0.036	0.012 0.009-0.020	0.021 0.016-0.032	0.010 0.005-0.014	0.009	0.007 0.005-0.009	0.013 0.011-0.017	0.054 0.040-0.065	0.042 0.020-0.058
Ni	0.021 0.012-0.038	0.006 0.002-0.014	0.019 0.006-0.029	0.011 0.001-0.020	0.009	0.008 0.006-0.010	0.011 0.003-0.019	0.046 0.020-0.066	0.034 0.022-0.053
Cd	0.003 0.002-0.004	0.002 0.001-0.003	0.002 0.001-0.004	0.002 0.002-0.002	0.003	0.002 0.001-0.003	0.002 0.002-0.002	0.003 0.002-0.004	0.002 0.002-0.003
Cu	0.316 0.094-0.721	0.199 0.089-0.560	0.297 0.084-0.689	0.085 0.085-0.086	0.101	0.130 0.079-0.182	0.245 0.101-0.388	0.229 0.140-0.421	0.215 0.082-0.389
Pb	0.113 0.061-0.158	0.124 0.082-0.147	0.079 0.035-0.128	0.068 0.024-0.112	0.092	0.014 0.007-0.021	0.061 0.038-0.094	0.091 0.057-0.132	0.074 0.047-0.107
Zn	0.216 0.145-0.317	0.208 0.107-0.347	0.194 0.087-0.250	0.186 0.015-0.357	0.212	0.106 0.028-0.183	0.408 0.117-0.933	0.390 0.091-1.096	0.324 0.111-0.856
Metal %	105.0 (15.1)	28.0 (14.2)	35.0 (11.4)	20.8 (9.4)	20.4 (13.4)	15.1 (8.1)	30.3 (18.5)	247.9 (19.0)	142.9 (16.0)

% are ion and metal percents of total aerosol mass.

와 비교한 결과를 표 2와 같이 정리하였다. Liu (2002), Park (2001), Choi (2001)와 Park (1992)은 각각 중국의 Minqin, 한국의 제주 고산 그리고 서울에서 채취한 황사시료에 대한 성분분석을 실시한 결과들이며, 이 중에서 Minqin은 사막으로 둘러싸인 중국의 대표적인 황사발생지역의 하나이다. Park (2001)의 이온성분을 살펴보면 대부분 성분들에 있어 이번 연구결과와 상당히 유사한 수준을 보이고 있으며, 이 중에서 NO₃⁻는 측정지역인 고산이 청정지역에 해당하는 관개로 다소 낮은 농도를 기록하였다. 이외는 달리 서울에서 시료를 채취한 Choi (2001)와 Park (1992)의 경우 그 농도가 상대적으로 커지는 것을

알 수 있다. Minqin (Liu, 2002)의 경우 금속성분 자료만이 존재하는 관개로 이번 이온성분결과와는 비교할 수 없었으나, 1992년과 1993년 사이에 베이징, 진안, 난징과 같은 중국의 도시에서 측정된 결과에 따르면, NO₃⁻, SO₄²⁻와 함께 Ca²⁺의 농도가 다른 동북아 지역과 비교해서 상대적으로 높은 것으로 나타났다 (Fujita and Takahashi, 1993). 이 기간동안에 분석한 전체 수용성 이온성분에 대한 각 이온들의 조성비를 살펴보면, SO₄²⁻, NO₃⁻가 차지하는 비중이 각각 41.2%, 18.7%로 가장 크며, 다음으로 Cl⁻, Ca²⁺, Na⁺과 같은 성분들이 9~14%, 그 후로 1~3% 정도의 NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺가 황사의 수용성 이온 성분을 구

Table 2. Comparison of results to other studies.

(unit : µg/m³)

Species	This study	Liu (2002)	Liu (2002)	Park (2001)	Park (2001)	Choi (2001)	Park (1992)	Kim (2003)
	TSP	TSP Minqin (95)	TSP Minqin (96)	TSP (AD) Kosan (93-96)	TSP (NAD) Kosan (93-96)	PM ₁₀ Seoul (98)	TSP Seoul (90)	PM ₁₀ Seoul (01)
Mass	458	2059	349	-	-	172	343	144
Cl ⁻	3.85	-	-	4.46	1.41	-	5.03	-
NO ₃ ⁻	5.21	-	-	2.93	1.50	8.16	11.14	-
SO ₄ ²⁻	11.51	-	-	10.6	8.27	11.16	28.85	-
NH ₄ ⁺	0.63	-	-	1.22	1.53	3.87	5.82	-
K ⁺	0.55	-	-	0.89	0.37	0.63	0.85	-
Na ⁺	2.67	-	-	3.43	1.45	1.29	6.59	-
Mg ²⁺	0.45	-	-	0.59	0.27	0.33	1.16	-
Ca ²⁺	3.06	-	-	2.71	0.62	4.66	4.68	-
Ion	27.93 (6.1)			26.83	15.42	30.1 (17.5)	64.12 (18.7)	
A/C	1.2			0.9	1.1	0.7	1.0	
Al	17.57	152.76	24.38	1.36	0.39	10.47	2.34	4.79
Ca	25.03	-	-	1.55	0.50	6.89	-	3.92
Fe	19.17	74.32	13.21	1.64	0.45	6.42	1.87	3.96
Mg	5.86	-	-	-	-	3.07	-	1.52
K	2.78	-	-	-	-	-	-	1.71
Na	0.30	41.79	5.44	-	-	1.59	-	1.00
Mn	0.402	1.533	0.303	0.037	0.014	0.152	0.134	0.156
V	0.022	0.226	0.030	0.006	0.005	-	-	0.028
Co	0.009	0.038	0.007	-	-	0.002	-	0.005
Cr	0.022	0.114	0.025	0.004	0.003	0.010	0.043	0.020
Ni	0.018	0.112	0.019	0.025	0.008	0.007	0.065	0.070
Cd	0.002	0.003	0.005	0.002	0.002	0.001	0.001	0.008
Cu	0.202	0.110	0.020	0.011	0.006	0.030	0.088	0.053
Pb	0.079	0.027	0.007	0.046	0.022	0.076	0.351	0.133
Zn	0.249	0.198	0.049	0.079	0.058	0.096	1.023	0.372
Metal	71.7 (15.7)	271.2 (13.2)	43.5 (12.5)	4.8	1.5	28.8 (16.8)	5.9 (1.7)	17.7 (12.3)
Metal oxide	110 (24.0)	453 (22.0)	73 (20.9)	7	2	46 (26.7)	7 (2)	26 (18.1)

Parenthesized data are percents of total aerosol mass. A/C are molar anion to cation ratios. Metal oxide are sum of Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O. MnO calculated using each metal concentration. Liu (2002) is from Liu *et al.* (2002), Park (2001) is from Park *et al.* (2001), Choi (2001) is from Choi *et al.* (2001), Park (1992) is from Park *et al.* (1992) and Kim (2003) is from Kim *et al.* (2003).

성하고 있음을 알 수 있었다.

그림 3(a)는 전체 사례에 대한 각 이온성분들의 농도를 부산과 서부지역으로 나누어 보여주고 있다. 2000년 3월 27일 황사의 경우 TSP 농도(그림 2)가 다른 황사사례에 비해 그다지 높지 않음에도 불구하고 그 수용성 성분들의 농도가 상당히 높음을 알 수 있으며, 그 외의 경우에는 TSP의 농도에 따라 이온들의 농도수준도 증감하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 앞에서 언급했듯이 부산에 비해서 서울, 인천, 태안이 위치한 서부 지역의 TSP 및 이온성분들의 농도가 더 높다는 것을 확인할 수 있다.

그림 3(b)에서는 각 황사 사례에 대해 주요 이온성분들의 당량농도에 대한 분석결과를 보여주고 있다. 서부지역의 당량농도가 약간 높은 것을 제외하고, 두 경우의 황사 사례별 변화 경향은 유사하게 나타났다. 특히 두 경우 모두 음이온 성분에 비해 NH_4^+ 의 당량농도가 매우 낮게 나타나 황사시기에 주로 존재하는 이온 형태가 암모니아 결합물이 아님을 알 수 있다. Carmichael *et al.* (1997)은 제주 고산 지역의 SO_4^{2-} 에 대한 NH_4^+ 의 당량비는 0.1~4 정도의 수준을 유지하고, 특히 황사 기간동안 그 값이 최

저를 나타내는 것으로 확인하였으며, 이번 황사기간 동안의 당량비는 평균 0.17로 사례별로는 약 0.03~0.43의 값을 나타내었다.

황사시 이온의 존재 형태를 보다 자세히 알아보기 위해 이온성분들 사이의 당량비를 계산하여 표 3에 나타내었다. $\text{NH}_4^+/\text{nss}(\text{non seasalt})\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ 의 값이 2000년과 2001년에는 0.2 미만의 낮은 값을 나타내었고, 2002년에도 0.3 미만의 값을 나타내어 황사시 입자상물질의 수용성 성분 중에서 암모니아 결합물의 형태로 존재하는 이온성분의 양이 평상시에 비해서 많지 않음을 알 수 있다. 반면에 $\text{Ca}^{2+}/\text{nssSO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ 혹은 $\text{Na}^+/\text{nssSO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ 의 값이 상당히 큰 비중을 차지하고 있어, 황사시에는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 , NaNO_3 , Na_2SO_4 의 형태로 황산염 및 질산염(수용성 입자)이 주로 존재하는 것을 알 수 있다. 황산염, 질산염입자들은 토양 및 해염입자가 SO_2 가스 및 HNO_3 와 반응에 의하여 변환·변질되어 생성되는 주요 2차 생성입자(토양혼합입자, 해염입자)들의 주종을 이루는 것으로, 실제로 토양성분의 대기 중 이질반응의 가능성은 실험을 통하여 보고되었다(Mamane and Gottlieb, 1992; Smith *et al.*, 1973). 한진석과

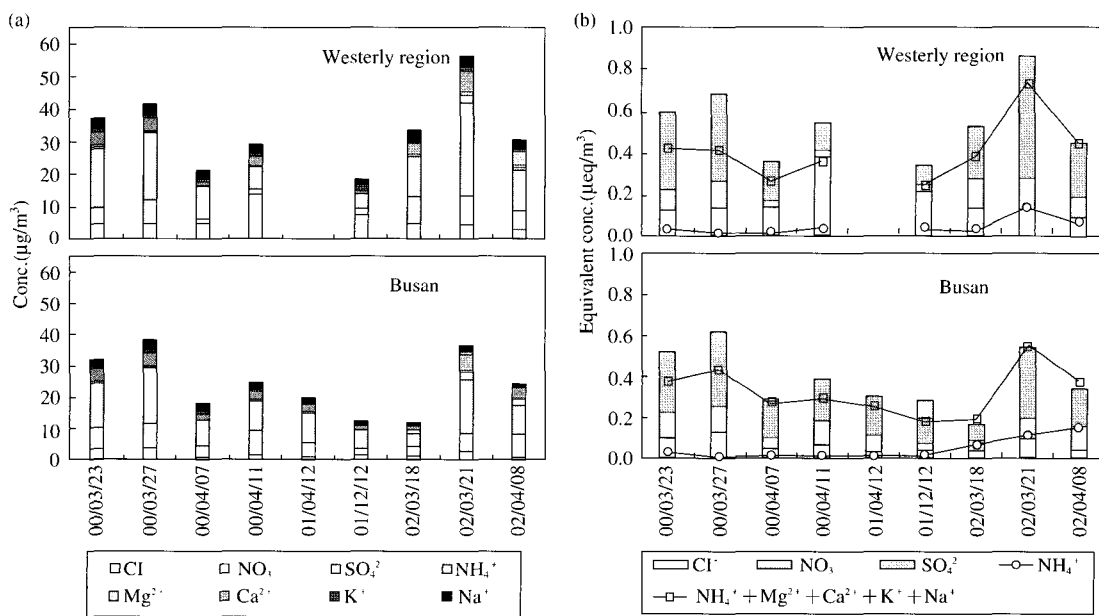


Fig. 3. Distribution of ionic components measured at Westerly region and Busan for (a) ionic mass concentration, (b) molar concentration (Incheon for 2000, Seoul for 2002 and Taean data were used for the rest to compare with Busan).

Table 3. Equivalent ratios between anion and cation species.

	2000. 3. 23	2000. 3. 27	2000. 4. 7	2000. 4. 11	2001. 4. 12	2001. 12. 12	2002. 3. 18	2002. 3. 21	2002. 4. 8
$\text{NH}_4^+/\text{nss SO}_4^{2-}$	0.069	0.094	0.030	0.124	0.054	0.200	0.343	0.207	0.431
$\text{NH}_4^+/\text{nss SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$	0.052	0.065	0.023	0.093	0.038	0.154	0.219	0.163	0.282
$\text{K}^+/\text{nss SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$	0.042	0.035	0.053	0.074	0.033	0.028	0.055	0.047	0.050
$\text{Mg}^{2+}/\text{nss SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$	0.095	0.099	0.053	0.284	0.080	0.264	0.091	0.129	0.137
$\text{Ca}^{2+}/\text{nss SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$	0.486	0.458	0.455	0.601	0.428	0.585	0.469	0.514	0.590
$\text{Na}^+/\text{nss SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$	0.343	0.303	0.699	0.592	0.336	0.654	0.408	0.276	0.283
$\text{NH}_4^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+/\text{nss SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$	1.018	0.960	1.282	1.644	0.915	1.685	1.242	1.130	1.342
Na^+/Cl^-	1.614	1.161	2.900	1.054	3.993	1.491	1.774	1.481	1.529
$\text{NH}_4^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+/\text{nss SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$	0.831	0.718	0.978	0.728	0.844	0.843	0.984	0.927	1.047

김신도(1996)는 회귀모형을 통해 각 이온성분들의 존재형태를 살펴본 결과 Na^+ 의 경우 24.6%만이 NaCl 형태로 존재하고, 39%가 질산염, 43.2%가 황산염으로 나타났으며, Ca^{2+} 의 72.1%, 18.8%, Mg^{2+} 의 3.7%, 68.3%가 각각 황산염, 질산염 형태로, K^+ 의 약 100%가 황산염으로 존재하는 것으로 나타났다. 특히, 황사입자의 경우 고습도하에서 입자표면의 CaCO_3 , MgCO_3 가 SO_2 및 HNO_3 와 반응하여 불용성 핵을 갖고 있는 황산염 및 질산염형태의 토양혼합입자로 변화되며, 이들 혼합입자들은 황사기간동안의 시정악화를 촉진할 수 있다(한진석과 김신도, 1996).

3. 3 황사의 금속성분

전체사례에 대한 황사 기간동안의 금속성분 평균 농도는 $71.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 황사기간의 전체질량농도(TSP) $458 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 약 15.7%에 해당하는 값을 보이고 있다(표 2). 반면 Al, Ca, Fe, Mg, K, Mn, Na와 같은 주요 금속성분들을 금속산화물의 형태로 환산하여 그 농도를 계산한 결과 질량농도 $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 즉 전체질량의 약 24%를 차지하는 것으로 나타났다. 주요 금속성분인 Al, Ca, Fe, Mg, K, Mn, Na, V, Co, Cr, Ni, Cd, Cu, Pb, Zn, 각 성분들의 질량농도를 표 1에 각 사례별로 정리하였다. 금속성분들이 전체 질량에서 차지하는 비중은 사례별로 8.1~19.0% ($15.1 \sim 247.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$)로, 질량농도가 가장 높았던 2002년 3월 21일에 그 최대값을 보였다.

각 성분별로 살펴보면, 황사기간동안 금속성분 Al, Ca, Fe, Mg, K, Na, Mn의 평균농도는 17.57, 25.03, 19.17, 5.86, 2.78, 0.3, $0.402 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 그 외 V, Co, Cr, Ni, Cd, Cu, Pb, Zn의 평균농도는 각각 22, 9, 22, 18,

2, 202, 79, $249 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 $\text{Ca} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Mn} > \text{Na}$ 의 순으로 나타났다(표 2). 주요한 토양성분인 Al, Ca, Fe, Mg, Mn을 살펴보면 에어로졸 농도가 가장 높은 2002년 3월 21일 황사에서 모두 최고농도를 보이고 있고, 반면 2001년 12월에 발생한 겨울 황사기간에는 대부분의 금속성분들이 최소값을 보였다. 각 토양성분들이 전체 질량에서 차지하는 비율은 각각 3.8, 5.4, 4.2, 1.3, 0.1%로 나타났으며, 인위적 오염물질에 해당하는 Cd, Pb, Zn의 경우 0.1% 미만의 비중을 차지하였다.

표 2의 Minqin지역은 앞에서 언급했던바와 같이 사막으로 둘러싸인 중국 내륙지방의 도시로, 연 강수량 115 mm 에 봄철이면 평균 24일 정도의 모래폭풍이 발생하는 곳이다(Xu *et al.*, 1995). Liu (2002)는 이 Minqin 지역의 자료 중에서 이번 황사연구기간동안의 평균 에어로졸 농도인 $485 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 근접하는 경우와 비정상적으로 농도가 높은 두개의 사례를 선별하여 제시한 결과로써, 전자의 경우 대부분의 금속성분 농도가 이번 연구결과들과 비슷한 수준을 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 Cu, Pb, Zn과 같은 도시형, 인위적 오염물질의 경우 상대적으로 매우 작은 값을 나타내었다. 1999년에서 2000년에 걸쳐 중국 북경에서 분석한 $\text{PM}_{2.5}$ 자료에 따르면, Ca/Al 비는 약 0.5~3 정도의 수준을 유지하였으며(Kebin *et al.*, 2001), 이번 분석기간 동안의 Ca/Al 비는 평균 1.14로 사례별로는 약 0.50~2.33, 그리고 Park (2001)과 Choi (2001)의 경우는 각각 1.14, 0.66의 값을 나타내었다. 중국의 경우 모래폭풍이 영향을 미치는 봄철 Ca/Al은 그 비율이 최대가 되었으며(Kebin *et al.*, 2001), 따라서 중국에서 발생하는 모래폭풍이

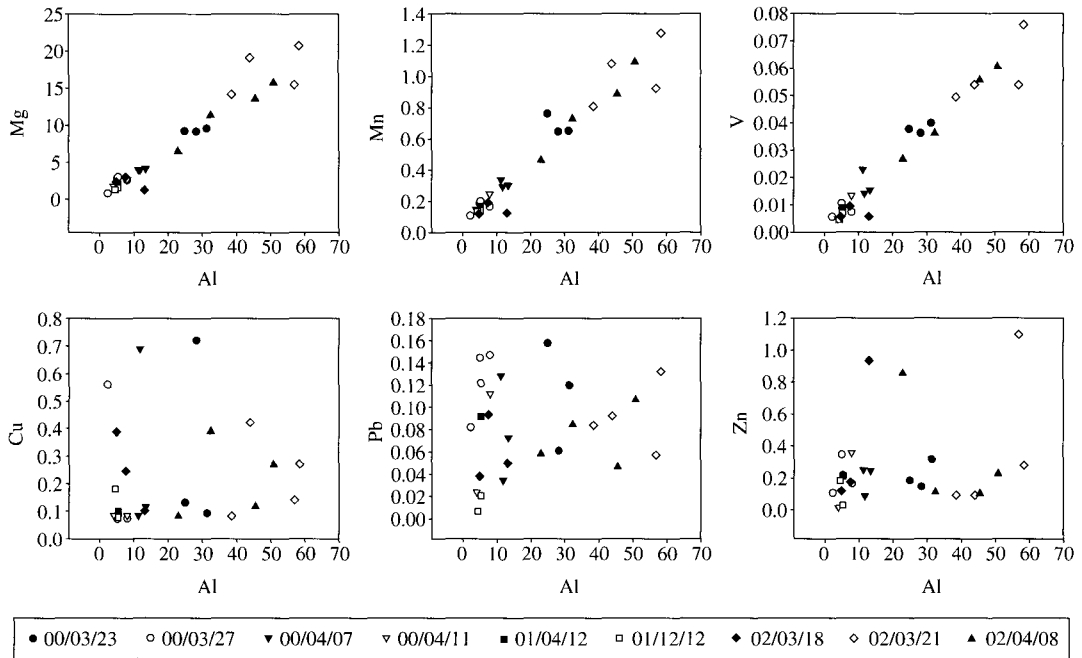


Fig. 4. The Correlation of each metal component to Al.

우리나라에 영향을 미치게 되는 황사기간 동안 한반도의 Ca/Al 역시 증가할 수 있을 것으로 보여지나, 이런 경향은 중국에서 모래폭풍이 발생하는 지역의 토양특성에 따라 그 영향이 크게 달라지는 것으로 사료된다.

각 황사 사례에 대한 금속성분들 사이의 상관성을 살펴보기 위하여 그림 4와 같이 나타내었다. 금속성분이나 황사사례에 따라 다양한 상관성을 보이는데, 특히 Al은 토양성분인 Mg, Mn, V 등과 높은 상관관계를 보여주고 있어, 이러한 성분들이 모두 황사 성분과 관련되어 증가된 것으로 생각되어진다. 또한 Al은 Cu, Pb, Zn과 같이 인위적 오염원을 가지는 것으로 알려진 성분들과는 비교적 상관성이 낮게 나타났다.

금속 성분들 사이의 비율은 에어로졸의 화학적 특성 및 해당 시료의 발생원을 추정하는데 있어서 중요한 정보를 제공하는 것으로 알려져 있다(Chester *et al.*, 2000; Peirson *et al.*, 1974). 토양 조성비를 근거로 하여 계산하는 농축계수(enrichment factors) 역시 이러한 정보를 제공하는 수치로 많이 사용되고 있으며, 구하는 식은 다음과 같다.

Table 4. Enrichment factors with other studies.

EFs	This study	Park (2001)	Liu (2002)
Ca	0.44	0.36	-
Fe	1.26	1.39	0.64
Mg	0.66	-	-
K	2.06	-	-
Na	3.86	-	49.20
Mn	1.36	1.62	0.72
V	1.19	4.20	1.30
Cu	12.74	8.96	1.07
Pb	5.45	40.80	0.41
Zn	9.88	40.40	1.28

enrichment factors were calculated using Al as the soil reference element and China soil data from Han *et al.* (2004). Park (2001) and Liu (2002) used metal data from Park *et al.* (2001) and Liu *et al.* (2002).

$$EF_{crust(x)} = \frac{(X/Al)_{aerosol}}{(X/Al)_{crust}}$$

여기에서 X는 각 금속성분들의 농도이며, 계산에 사용되어진 토양중 금속성분들의 값은 중국의 토양 성분조성 (한진석 등, 2004)을 사용하여 산출하였으며, 그 결과는 표 4와 같이 나타났다.

표 4에서 Park (2001)과 Liu (2002)는 각각 한국의 고산지역과 중국의 Minqin 지역에서 채취한 TSP 분석결과를 토대로 EF 값을 산출한 것이다. 일반적으로 EF값이 10보다 적은 경우 해당성분은 상당한 토양 조성을 갖고 있는 것으로 생각되며, 비농축성분으로 규정한다. 반대로 10보다 큰 경우 비토양성분이 지배적인 것으로 해석되며, 농축성분으로 규정한다 (Chester *et al.*, 2000). 이를 토대로 표를 살펴보면 Ca, Fe, Mg, K, V과 같은 금속성분들이 토양으로부터 상당부분 유입되었음을 알 수 있으며, 그 외 Cu, Pb, Zn과 같은 물질들은 농축성분으로 해석할 수 있다. 특히 Liu (2002)의 경우 시료를 채취한 지역이 황사의 주요발생원으로 지적되고 있는 중국 북서부 지역이라는 지리적 위치로 인해 Cu, Pb, Zn을 포함하여 대부분 매우 낮은 EF 값을 보여주고 있다.

또한, Liu *et al.* (2002)는 농축계수값을 이용하여 금속성분에 대한 토양의 기여도 ($R_c = 1/EF_{crust}$)를 산출하기도 하였으며, 이를 토대로 이번 분석기간동안 우리나라에서 관측된 Mn과 V 성분에 대한 토양의 기여도를 산출한 결과 각각 73.4%와 84.2%의 값을 나타내어 황사기간동안에 우리나라에 영향을 미치는 중국토양의 기여도를 간접적으로 확인할 수 있었다.

4. 결 론

2000년부터 2002년 봄(5월) 사이에 9 차례의 황사 사례에 대한 성분 분석을 실시한 결과, 평균 질량농도(TSP)는 $458 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 이온성분은 평균 $27.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (6.1%), 금속성분은 $71.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 황사기간의 전체질량농도(TSP)의 약 15.7%에 해당하는 값을 보이고 있다. 관측된 황사의 질량농도(TSP)는 120~1742 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사 사례·강도별로 다양한 값을 나타내었으며, 서해안에 위치해 있는 지역에서 다소 높은 값을 보여주었다. 이는 황사가 한반도를 가로질러 이동하면서 발생한 확산 및 강하의 영향으로 두 지역 간 농도차이가 나타나는 것으로 사료된다.

황사의 질량농도가 증가하는 경우 상대적으로 총 이온량이 차지하는 비중은 감소하는 경향을 보였다. 이온성분들 중에서는 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 가 가장 큰 비중을 차지하였으며, 양이온의 경우 Ca^{2+} , Na^+ 가 황사의 주요한 이온성분을, 특히 Ca^{2+} 는 일반적인 에어

로졸의 조성비와 비교하여 현저한 증가를 보여주었다. 이온 성분들 사이의 당량비를 계산한 결과, 황사 시에는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 , NaNO_3 , Na_2SO_4 의 형태로 황산염 및 질산염(수용성입자)이 주로 존재하는 것을 알 수 있었다. 금속성분들이 전체 질량에서 차지하는 비중은 사례별로 8.1~19.0% ($15.1 \sim 247.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$)로, Ca/Al 비는 평균 1.14, 사례별로는 약 0.50~2.33로 일반적인 한반도의 토양비율보다는 다소 높은 값을 보였으며, 이는 황사질량의 많은 부분을 차지하고 있는 중국 토양에 의한 영향인 것으로 사료된다.

황사의 질량농도, 이온, 금속성분들은 동일한 사례에 대해서는 지역별로 큰 차이를 보이지 않았지만, 시간에 따른 각 사례별 조성비에 있어서는 상당히 차이를 나타내었으며, 이는 황사의 기원이 되는 중국의 토양과 황사의 이동경로, 그리고 당시의 기상조건에 따른 영향으로 판단되어진다. 따라서 본 연구에서 나타나고 있는 한반도 황사의 사례별 차이를 설명하기 위해서는 앞의 인자들에 대한 연구가 함께 진행되어야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 국립환경연구원 (2002) 황사피해 최소화를 위한 대응대책 세미나, 국립환경연구원 & 시민환경연구소, 8pp.
- 박민하, 김용표, 강창희 (2001) 황사/비황사의 입자 조성 변화: 1993~1996년 봄철 고산 측정자료, 한국대기환경학회지, 17(6), 487~492.
- 박태술, 한진석, 김윤신 (1992) 황사현상시 입자상물질의 금속 및 이온 성분에 관한 연구, 서울시립대학교 환경공학연구회, 연구발표회강연논문집, 99~110.
- 한진석과 김신도 (1996) 서울시 대기중 입자상 오염물질의 조성에 관한 연구, 한국대기보전학회, 12(4), 389~398.
- 한진석, 신선아, 공부주, 박문수, 박순용, 김수진 (2004) 황사 발생지역에서 토양입자의 화학적 특성, 한국환경영양평가학회지, 13(6), 277~284.
- Carmichael, G.R. and M.S. Hong (1997) Aerosol composition at Cheju island, Korea, J. Geophys. Res., 102, 6047~6061.
- Chester, R.M., Nimmo, G.R. Fones, S. Keyse, and J. Zhang (2000) Trace metals chemistry of particulates aerosols from the UK mainland coastal rim of the NE Irish Sea, Atmos. Environ., 34, 949~958.

- Choi, J.C., M.H. Lee, Y.S. Chun, J.Y. Kim, and S.N. Oh (2001) Chemical composition and source signature of spring aerosol in seoul, Korea, *J. Geophys. Res.*, 106, 18,06725-18,074.
- Fujita, S. and A. Takahashi (1993) Acidic deposition in East Asia, report, 22pp, Cent. Res. Inst. of Elec. Power Ind., Kommae, Japan.
- Jie, Xuan and Irina N. Sokolik (2002) Characterization of sources and emission rates of mineral dust in Northern China, *Atmos. Environ.*, 36(131), 4863-4876.
- Kebin, He, Fumo Yang, Yongliang Ma, Qiang Zhang, Xiaohong Yao, Chak k. Chan, Steven Cadle, Tai Chan, and Patricia Mulawa (2001) The Characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 35, 4959-4970.
- Kim, K.H., G.H. Choi, C.H. Kang, J.H. Lee, J.Y. Kim, Y.H. Youn, and Lee S.R. (2003) The chemical composition of fine and coarse particles in relation with the Asian Dust events, *Atmos. Environ.*, 37, 753-765.
- Liu, C.L., J. Zhang, and Z.B. Shen (2002) Spatial and temporal variability of trace metals in aerosol from the desert region of China and the Yellow Sea, *J. Geophys. Res.*, 107, 10,325-10,333.
- Mamane, Y. and J. Gottlieb (1992) Nitrate formation on sea-salt and mineral particles : A single particle approach, *Atmos. Environ.*, 26a, 1763-1769.
- Peirson, D.H., P.A. Cawse, and R.S. Cambrey (1974) Chemical uniformity of airborne particulate material and marine effect, *Nature*, 251, 675-679.
- Smith, K.A., J.M. Bremner, and M.A. Tabatabai (1973) Sorption of gaseous atmospheric pollutants by soil, *Soil Sci.*, 116, 1207-1210.
- Xu, Y.S. (1995) The climatic characteristics of Minqin desert area, *J. Gansu For. Sci. Techno.*, 3, 29-33.