

## 2010년 봄철 고농도 황사의 입경별 화학조성 특성

### Chemical Composition Characteristics of Size-fractionated Particles during Heavy Asian Dust Event in Spring, 2010

이동은 · 김원형 · 고희정 · 오용수 · 강창희\*

제주대학교 화학과

(2013년 5월 9일 접수, 2013년 5월 26일 수정, 2013년 5월 29일 채택)

Dong-Eun Lee, Won-Hyung Kim, Hee-Jung Ko, Yong-Soo Oh  
and Chang-Hee Kang\*

Department of Chemistry, Jeju National University

(Received 9 May 2013, revised 26 May 2013, accepted 29 May 2013)

#### Abstract

The size-fractionated aerosol samples have been collected at Gosan Site of Jeju Island during the spring season of 2010, in order to examine the chemical composition characteristics of the Asian Dust and Non-Asian Dust particles. The concentrations of  $\text{HCO}_3^-$ , Al, and  $\text{nss-Ca}^{2+}$  in  $\text{PM}_{10}$  had tremendously increased during the heavy Asian Dust (March 20, 2010). The concentration ratios of Asian Dust to Non-Asian Dust for the soil species ( $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , Al, Fe, Ti, Mn) were 12.2~30.7, meanwhile those for the anthropogenic species ( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ , Zn, Pb, and Cu) were 2.9~7.8. During the heavy Asian Dust event, the concentration increase of  $\text{NO}_3^-$  in  $\text{PM}_{2.5}$  were much more apparent than those of  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  and  $\text{NH}_4^+$ , and the soil species ( $\text{nss-Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$ ) showed much higher concentration increase. The neutralization factor of  $\text{NH}_3$  was higher than that of  $\text{CaCO}_3$ . However, the neutralization factor of  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{PM}_{10}$  was exceptionally high during the heavy Asian Dust, showing the evidence of heavy migration of soil particles. From the study for size fractionated particles, it was found that  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  and  $\text{NH}_4^+$  were mostly distributed in fine particle mode, on the other hand,  $\text{NO}_3^-$  existed evenly in both fine and coarse particle modes, and the soil species ( $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Fe, etc.) were mainly in the latter mode. During the heavy Asian Dust, in particular, the concentrations of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ , Zn, and Pb had increased in coarse particle mode as well.

**Key words** : Asian Dust, Size-fractionated aerosol, Chemical composition, Neutralization characteristics, Gosan Site

#### 1. 서 론

동북아시아 지역의 대기질은 공단 오염물질, 농경

지 소각, 황사 등 다양한 배출원의 영향을 복합적으로 받기 때문에 대기 에어로졸의 특성 역시 매우 복잡한 양상을 보이고 있다(Bates *et al.*, 2004). 최근의 기상이변과 빈번한 황사의 발생은 대기 에어로졸의 화학조성을 변화시키는 요인이 되고 있다. 특히 지구

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)64-754-3545, E-mail : changhee@jejunu.ac.kr

온난화는 겨울철 토양 해동을 단축하고 수분증발을 가속화시킴으로써 표토층 건조와 황사발생을 유발한다. 그리고 아시아 대륙의 편서풍 풍하 측에 위치한 한반도 대기질은 이러한 오염원의 영향을 받고 있는 것으로 나타내고 있다.

2007년의 IPCC 보고서에 의하면 최근 100년간 북반구 고위도 지역 기온상승이 두드러진 것으로 나타나고 있고, 지구 온난화로 인한 황사의 발생 빈도는 더욱 증가할 수 있을 것으로 예측되고 있다(Kim and Lee, 2009). 특히 중국 북방지역의 강수량 감소, 내몽고와 동북 일대의 온대 편서풍 증가는 황사발생 빈도를 높이는 원인으로 추측되고 있다. 또한 무분별한 삼림 벌채, 과도한 자원 개발, 방목 등도 중국 서북 및 화북 지역의 토지 사막화와 황사 발생을 유발하는 주요 요인이다. 중국의 경우 1950년대부터 1980년대까지 목축, 경작 등의 인간 활동으로 인해 사막화가 급격하게 진행되어 왔다. 그리고 1990년대에 적극적인 사막화 저지 운동으로 부분적으로 감소하는 추세를 보였으나 2000년대에는 일부지역에서 다시 증가하는 경향을 보이고 있다(Lee, 2005). Wang *et al.* (2004)의 연구에 의하면, 중국에서 50년간 발생한 황사일수가 1950년대에는 평균 5회이었으나 1990년대에는 23회로 급증한 것으로 나타나고 있다(Wang *et al.*, 2004).

이처럼 중국과 몽골의 사막 지대에서 발생한 황사는 우리나라, 일본에 직접적인 영향을 미치고 있다. 그리고 미세입자는 대기 중에 장기간 체류하여 발생원으로부터 수백~수천 km까지 이동하며, 북미대륙까지 장거리 이동하여 범지구적인 문제로 부각되고 있다(Husar, 2001). 이와 같이 황사의 발생과 피해에 대한 관심이 고조되면서 대기 에어로졸의 장거리 이동 현상을 규명하기 위한 연구들이 다양하게 이루어지고 있다(Fang *et al.*, 2002; Chun *et al.*, 2001).

우리나라에서 황사는 주로 3~5월 봄철에 관측되어 왔으나 최근에는 기상변화의 영향으로 겨울, 가을철에도 황사현상이 나타나고 있다. 황사 발생 빈도 역시 꾸준히 증가하고 있으며, 특히 중부지방에서 강한 황사의 빈도가 증가하고 있다(Lee and Kim, 2006). 2002년 3월에 발생한 황사는 강도가 매우 커서 초등학교 휴교, 항공기 결항, 호흡기 질환 급증, 반도체 등 정밀산업체의 휴업 등과 같은 심각한 피해를 초래하였다. 또 2010년 3월에는 최근 들어 가장

강한 황사가 발생하였다. 3월 19일 몽골 고비사막과 중국 북부지방에서 발생한 황사는 20일 새벽 발해만과 중국 중부지방을 거쳐 20일 오후에 백령도와 전남 지역을 시작으로 전국에 영향을 주었다. 이 황사는 기상청이 PM<sub>10</sub> 미세먼지를 측정하기 시작한 2003년 이래 최고농도를 기록하였고, 전국적으로 황사경보가 발표되었다. 특히 수도권 지역보다 중부 및 남부지방에 더 강하게 영향을 미쳤고, 제주지역에서도 PM<sub>10</sub> 농도가 시간평균 1789 µg/m<sup>3</sup>까지 상승하였다(KMA, 2010).

본 연구에서는 국내 배경지역인 제주도 고산지역에서 봄철 대기 에어로졸 시료를 입자크기별로 채취하여 주요 성분을 분석하였고, 그 결과로부터 에어로졸의 화학조성을 입경별로 비교하였다. 특히 2010년 3월 20일에 발생한 고농도 황사의 사례분석을 통해 황사 입자의 입경분포, 입경별 화학조성, 오염특성 등을 조사하였고, 이를 비황사 입자와 상호 비교함으로써 황사가 대기질에 미치는 영향을 면밀히 검토하고자 하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 에어로졸 시료 채취

대기 에어로졸 시료는 2010년 3~5월 봄철에 배경지역인 제주도 고산측정소(33.17°N, 126.10°E, 72 m asl)에서 채취하였다. PM<sub>10</sub> 에어로졸 시료는 Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-102, Korea)와 테프론 필터(Pall Co., Zefluor™, PTFE 47 µm, 2.0 µm, USA)를 사용하여 24시간 단위로 모두 32회에 걸쳐 채취하였다. 또 PM<sub>2.5</sub> 역시 Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-103, Korea)와 테프론 필터를 사용하여 동일 기간에 총 32회 채취하였다. 샘플러의 공기 유속은 MFC를 부착한 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 시료 중에서 강수량이 3 mm 이상이거나 채취 시간이 일치하지 않는 경우를 제외하였고, 최종 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 시료는 각각 26개이다. 시료 필터는 현장에서 플라스틱 페트리디쉬(SPL life Science, PS, 52.7×12.6 mm)에 넣어 밀봉하였고, 실험실에서 건조 후 무게를 측정하였다. 무게 측정을 마친 시료 필터는 페트리디쉬에 넣어 밀봉한 후 분석

**Table 1. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for ion chromatography analysis.**

Species	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
IDL (μg/L)	6.0	9.1	13.9	15.1	14.8	25.3	9.0	2.2
CV (%)	1.78	2.41	4.17	4.30	4.39	7.24	3.15	0.92

전까지 -24°C 냉동고에 보관하였다. 입경별 에어로졸 시료는 8-Stage Cascade Impactor (Thermo Andersen, model 20-800, USA)와 membrane filter (SIBATA, TF filter T60A20, 80 mm ø)를 사용하여 총 4회(3월 13~15일, 3월 20~21일, 5월 1일~4일, 5월 8일~11일)에 걸쳐 채취하였다. 이 중 3월 20~21일에 아주 심한 고농도 황사가 발생하였고, 이 시기를 황사, 나머지 기간 모두를 비황사로 구분하였다. Cascade Impactor의 공기 유속은 초기에 28.3 L/min이 되도록 조절하였고, 초기와 종료 시의 유속을 평균하여 전체 유량을 계산하였다(Lee *et al.*, 2011).

## 2. 2 에어로졸 시료 분석

### 2.2.1 수용성 이온성분 분석

PM<sub>10</sub> 필터와 입경별로 채취한 Cascade Impactor 필터는 원형 필터를 반으로 이등분한 후 이 중 한 개는 수용성 성분, 나머지 한 개는 원소성분 분석에 이용하였다. 반면에 PM<sub>2.5</sub> 필터는 전체를 이온 분석에 이용하였다. 시료 필터는 에탄올 소량을 가한 후 침적시킨 후 초순수 30 mL를 가하여 초음파 세척기에서 30분, 진탕기에서 1시간 동안 수용성 성분들을 용출시켰다. 용출액은 주사기 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm, 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 및 음이온 분석용 시료로 이용하였다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 양이온은 Metrohm Modula IC (Metrohm, model 818 IC pump/819 IC detector, Switzerland)를 사용하여 Metrohm Metrosep Cation C-4-150 분리관, 0.9 mL/min 이하 유속, 100 μL 주입량, 4.0 mM Nitric acid 용리액의 조건으로 분석하였다. 그리고 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> 음이온은 Metrohm Modula IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관, 0.7 mL/min 유속, 100 μL 주입량, 1.8 mM NaHCO<sub>3</sub>/1.7 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용리액, 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 썬프레서 용액의 조건으로 분석하였다. 본 연구에서 수용성 이온성분 분석에 사용한 IC의 검출한계와 변동계수는 표 1과 같다(Ko *et al.*, 2010; Kang *et al.*, 2009).

### 2.2.2 원소성분 분석

이등분한 PM<sub>10</sub>과 Cascade Impactor 필터를 이용하여 에어로졸의 원소성분을 분석하였다. 원소성분은 US EPA 방법(Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air, Method IO-3)으로 마이크로파 분해장치를 사용하여 혼산용액으로 용출한 후 분석하였다. 시료 필터를 테프론(PFA) 용기에 넣은 후 5.55% HNO<sub>3</sub>/16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가하였다. 그리고 마이크로파를 조사하여 10분 동안에 온도를 180°C로 올리고 이 온도에서 10분간 유지시킨 후 상온으로 냉각하여 원소성분을 용출하였다. 마이크로파 분해를 거친 용액은 주사기 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm, 13 mm)로 여과하여 불용성 입자를 거른 후 초순수를 가하여 최종적으로 25 mL로 희석하였다. 원소성분은 ICP-OES(Thermo Jarrell Ash, Model IRIS-DUO, USA)로 20종의 원소 성분을 분석하였다. 이때 표준용액은 AccuStandard사의 ICP용 1000 ppm 용액을 희석하여 조제하였고, 용매는 매트릭스 효과를 최소화하기 위하여 시료와 동일한 농도의 HNO<sub>3</sub>과 HCl 혼합용액을 사용하였다. 검정곡선 작성용 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.01~5.0 μg/mL, 저농도 성분들은 0.01~1.0 μg/mL 범위로 조제하였다. ICP-OES 분석 시 기기조건은 RF power=1150 W, RF Frequency=40.68 MHz, Ar Flow: Carrier=0.5 L/min, Auxiliary=1.5 L/min, Coolant=16.0 L/min 이며, 미량 성분들은 Ultrasonic Nebulizer (CETAC Tech., U-5000AT)를 사용하여 농축한 후 분석하였다. ICP-OES 분석 시 기기검출한계(IDL)는 성분마다 최소 0.3 μg/L에서 최대 12.9 μg/L의 범위를 나타내었다(Ko *et al.*, 2011).

또한 인증표준물질인 NIST SRM 1648a (Urban Particulate Matter)를 사용하여 원소성분 분석법에 대한 QA/QC를 실시하였다. SRM 1648a를 시료로 위와 동일한 방법으로 주요 원소성분 18종(Al, Fe, Mg, Na, K, S, Ti, Mn, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Cd)을 분석한 결과로부터 분석 정밀도와 정확도를 측정하

였다. 정밀도는 이 시료를 5회 반복 분석한 결과로부터 각 성분들에 대한 변동계수를 구하여 측정하였고, 그 결과 1.0~10.9%의 범위를 나타내었다. 이 중 Ti (10.9%)을 제외하면 다른 성분들은 모두 6.2% 이하의 변동계수를 나타내었다. 또 정확도 확인을 위하여 회수율을 측정한 결과에서는 대체적으로 88.5~114.1%의 범위를 나타내었다. 그러나 이 중 Al (60.5%), Ti (46.0%), Cr (36.6%) 등은 아주 낮은 회수율을 나타내었고, 이를 제외한 15개 대상 성분들은 모두 88.5% 이상의 비교적 양호한 회수율을 나타내었다.

### 2.2.3 pH 측정

PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, Cascade Impactor 시료의 pH는 이온 분석용 수용성 용출용액을 이용하여 측정하였다. 이 용액 일부를 분취하여 대략 25°C 항온이 되도록 온도를 조절한 후 pH 미터 (ORION, model 720A, USA)와 Combination pH Ross Electrode (ORION, model 81-02)로 측정하였다. pH 미터는 pH 4.10 (25°C)과 pH 6.97 (25°C)의 Low ionic strength pH buffer (Thermo Scientific, Orion Application Solution)를 사용하여 사전에 보정한 후 시료 측정에 이용하였다 (Lee *et al.*, 2011).

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 고농도 황사의 발생

2010년 3월에 발생한 황사는 기상청에서 PM<sub>10</sub> 미세먼지를 측정하기 시작한 이후 가장 심한 농도를 나타내었다. 3월 19일에 몽골에서 발원한 황사는 내몽골 주리허 (9046 µg/m<sup>3</sup>)와 우라터중치 (9284 µg/m<sup>3</sup>), 그리고 황토고원 동성 (8014 µg/m<sup>3</sup>)에서 최고농도를 나타내었다. 그리고 남동진하는 저기압 영향으로 고비사막, 중국 북부지방, 황토고원과 발해만, 산둥반도를 거쳐 우리나라로 이동하였다. 20일 새벽에 발해만과 중국 중부지방을 거쳐 우리나라로 이동한 황사는 오후에 백령도와 전남 지역을 시작으로 전국에 영향을 미쳤다. 중부와 남부지방에서도 매우 짙은 황사가 발생하였고 서울·경기지방을 시작으로 빠르게 남동진하여 전국적으로 확대되었다. 20일 오후 8시에 흑산도의 1시간 평균 미세먼지 (PM<sub>10</sub>) 농도는 2712 µg/m<sup>3</sup>로 2003년 기상청이 미세먼지농도를 측정하기 시작한 이래 최고치를 경신했다. 그리고 2006년 4월 8

일 백령도에서 측정된 2371 µg/m<sup>3</sup>의 종전 기록을 능가하였다. 이어 오후 9시에는 진도에서 2408 µg/m<sup>3</sup>, 오후 10시에 대구에서 2684 µg/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다. 주요 관측지점에서 기록된 1시간 평균 농도는 최고치가 진주 2265 µg/m<sup>3</sup>, 울릉도 2227 µg/m<sup>3</sup>, 안동 1788 µg/m<sup>3</sup>, 광주 1591 µg/m<sup>3</sup>, 속초 1228 µg/m<sup>3</sup>, 전주 970 µg/m<sup>3</sup>, 수원 564 µg/m<sup>3</sup>, 서울 466 µg/m<sup>3</sup>, 강화 377 µg/m<sup>3</sup> 등이다. 이 황사는 제주도에도 매우 높은 농도를 보였고, 고산관측소에서 22시에 시간 최대 1789 µg/m<sup>3</sup>를 기록하여 최근 들어 가장 강한 질량농도를 기록하였다 (KMA, 2010). 또한 5월 10~11일에 발생한 황사는 몽골과 내몽골에서 발생하여 북서풍을 타고 요동, 발해만을 거쳐 한반도를 이동하였고, 주로 10일과 11일에 우리나라에 영향을 미쳤다. 제주도 고산지역에서 이 황사의 최고농도는 11일 19시에 시간평균 104 µg/m<sup>3</sup> (PM<sub>10</sub> 기준)로 비교적 약한 농도를 나타내었다 (KMA, 2011).

### 3.2 PM<sub>10</sub> 입자의 조성

2010년 봄철에 발생한 고농도 황사(3월 20일)와 일반 황사(5월 11일)의 PM<sub>10</sub> 이온 및 원소 성분 농도를 표 2에 나타내었다. 그리고 황사와 강우(3 mm 이상) 시료를 제외한 나머지 3~5월 비황사 시료의 성분 농도를 두 황사와 상호 비교하였다. 표에서 H<sup>+</sup> 농도는 pH 측정 결과로부터 계산하였고, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도는 식 「[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=10<sup>(pH-11.3)</sup>」에 의해 pH로부터 계산한 결과이다 (Avila, 1996; Stumm and Morgan, 1981). 또 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 Ca<sup>2+</sup>은 고산지역이 해안에 위치한 곳을 고려하여 비해염 (non-sea salt) 농도로 환산하였다.

고농도 황사, 일반 황사, 비황사 시 PM<sub>10</sub> 농도는 각각 441.3, 51.9, 33.9 µg/m<sup>3</sup>로 비황사에 비해 고농도 황사 시에 약 13배, 황사 시에 약 1.5배 정도 더 높은 농도를 나타내었다. 각 성분의 농도는 고농도 황사가 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Na<sup>+</sup>>Al>nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Cl<sup>-</sup>>nss-Ca<sup>2+</sup>>Fe>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>>Ti>Pb>Mn>Zn>Co>Cu>Ba>Sr>Ni>V>Cr>Mo>Cd>H<sup>+</sup> 순으로 높은 농도를 나타내었다. 또 황사 시에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Na<sup>+</sup>>Cl<sup>-</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>Al>nss-Ca<sup>2+</sup>>Fe>Mg<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>>Ni>Zn>Mn>Pb>Co>Ti>Cr>Mo>Cu>Ba>V>Sr>Cd>H<sup>+</sup> 순이었다. 반면에 비황사 시에는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>Al>Fe>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>nss-Ca<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>>

**Table 2. Concentrations and their ratios of PM<sub>10</sub> components for heavy Asian Dust (HAD), Asian Dust (AD) and non-Asian Dust (NAD) particles.**

Species	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )			Ratio	
	HAD	AD	NAD	HAD/NAD	AD/NAD
H <sup>+</sup>	2.3 × 10 <sup>-2</sup>	3.8 × 10 <sup>-1</sup>	4.8	4.8 × 10 <sup>-3</sup>	8.0 × 10 <sup>-2</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	8626.0	1971.9	2755.9	3.1	0.7
Na <sup>+</sup>	25493.0	4112.5	2702.3	9.4	1.5
K <sup>+</sup>	1383.7	467.5	285.5	4.8	1.6
nss-Ca <sup>2+</sup>	19245.1	1724.3	627.7	30.7	2.8
Mg <sup>2+</sup>	2379.5	562.2	265.7	9.0	2.1
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	21758.4	5947.4	7439.6	2.9	0.8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15388.9	8106.4	4684.6	3.3	1.7
Cl <sup>-</sup>	19247.8	2634.2	2892.6	6.7	0.9
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	84165.1	5071.5	815.6	103.2	6.2
Al	22410.2	1921.4	1329.8	16.9	1.4
Fe	18489.0	1420.5	1000.4	18.5	1.4
Ti	554.7	34.5	21.1	26.3	1.6
Mn	389.4	52.2	32.0	12.2	1.6
Ba	155.5	9.5	8.0	19.4	1.2
Sr	154.8	6.7	4.6	33.8	1.5
Zn	297.5	55.1	38.1	7.8	1.5
V	58.6	7.2	5.9	10.0	1.2
Cr	46.3	31.5	30.9	1.5	1.0
Pb	488.3	48.0	63.1	7.7	0.8
Cu	218.8	11.3	17.7	12.4	0.6
Ni	59.6	58.2	62.9	0.9	0.9
Co	231.8	36.7	23.8	9.7	1.5
Mo	19.4	18.4	21.3	0.9	0.9
Cd	0.6	1.1	0.9	0.7	1.2

Mg<sup>2+</sup> > Pb > Ni > Zn > Mn > Cr > Co > Mo > Ti > Cu > Ba > V > H<sup>+</sup> > Sr > Cd 순으로 높은 농도를 나타내어 황사와 비황사 간에 큰 차이를 보였다. 수용성 성분들 중에서는 황사 시에 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 비황사 시에 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 상대적으로 높은 농도를 나타내었고, 전체 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 중 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 차지하는 비율 역시 각각 77.3, 85.2, 91.6%로 황사보다 비황사 시에 해염성분의 기여도가 큰 것으로 조사되었다.

또 황사가 PM<sub>10</sub> 입자에 미치는 영향을 확인하기 위하여 각 성분들의 황사/비황사 농도비를 구하였고, 그 결과를 표 2에 수록하였다. nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, Zn, Pb, Cu 성분의 황사/비황사 농도비는 고농도 황사에서 각각 2.9, 3.1, 3.3, 4.8, 7.8, 7.7, 황사 시에 각각 0.8, 0.7, 1.7, 1.6, 1.5, 0.8, 0.6의 비율을 보였고, 고농도 황사 시에 큰 증가율을 나타내었다. 더욱이 주요 토양성분인 nss-Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Al, Fe, Ti, Mn은 황사/비황사 농도비가 고농도 황사 시에 각각 30.7, 103.2, 16.9, 18.5, 26.3, 12.2로, 황사 시에 각각 2.8,

6.2, 1.4, 1.4, 1.6, 1.6으로 인위적 성분보다도 훨씬 높은 증가율을 나타내었다. 그리고 이례적으로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 황사/비황사 농도비가 3.1로 일반적인 황사와 다르게 큰 값을 나타내었고, 고농도 황사 시에 다량의 2차 오염물질이 함께 유입된 것으로 추정된다.

또한 고농도 황사의 PM<sub>10</sub> 조성비는 주요 인위기원 성분들이 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 9.0%, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 3.6%, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 6.4%, K<sup>+</sup> 0.6%, Zn 0.1%, Pb 0.2%, Cu 0.1%로 전체의 20.0%를 차지하였다. 그리고 일반 황사 시에는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 17.3%, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 5.7%, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 23.6%, K<sup>+</sup> 1.4%, Zn 0.2%, Pb 0.1%, Cu 0.03%로 전체의 48.3%를 차지하였다. 그러나 비황사 시에는 이들 성분들이 각각 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 29.6%, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 11.0%, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 18.6%, K<sup>+</sup> 1.1%, Zn 0.2%, Pb 0.3%, Cu 0.1%로 전체의 60.9%를 차지하였다. 반면에 주요 토양기원 성분들은 nss-Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Al, Fe, Ti, Mn이 고농도 황사에서 각각 8.0, 34.9, 9.3, 7.7, 0.2, 0.2%로 전체의 60.3%, 황사 시에 각각 5.0, 14.8, 5.6, 4.1, 0.1, 0.2%로 전체의 29.8%를 나타내었

**Table 3. Concentrations and their ratios of PM<sub>2.5</sub> components for heavy Asian Dust (HAD), Asian Dust (AD) and non-Asian Dust (NAD) particles.**

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			Ratio	
	HAD	AD	NAD	HAD/NAD	AD/NAD
H <sup>+</sup>	$1.6 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-3}$	$5.3 \times 10^{-2}$	$3.6 \times 10^{-1}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.28	1.91	2.70	1.6	0.7
Na <sup>+</sup>	3.11	0.39	0.42	7.4	0.9
K <sup>+</sup>	0.58	0.15	0.13	4.4	1.1
nss-Ca <sup>2+</sup>	1.99	0.09	0.07	27.8	1.2
Mg <sup>2+</sup>	0.59	0.05	0.05	12.0	1.1
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12.51	5.56	6.72	1.9	0.8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8.21	0.84	1.81	4.5	0.5
Cl <sup>-</sup>	2.84	0.02	0.17	16.4	0.1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.12	0.46	0.42	7.4	1.1

다. 그러나 비황사 시에는 이들 성분들이 각각 2.5, 3.2, 5.3, 4.0, 0.1, 0.1%로 15.2%를 차지하여 인위적 기원 성분들과는 상반된 조성비를 나타내었다. 반면에 해양기원의 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup> 성분들은 고농도 황사에서 각각 10.6%, 8.0%, 1.0%로 전체의 19.6%를 차지하였다. 그리고 일반 황사에서는 각각 12.0, 7.7, 1.6%로 전체의 21.3%, 비황사 시에 각각 10.8, 11.5, 1.1%로 전체의 23.4%를 차지하여 별다른 차이를 보이지 않았다.

### 3. 3 PM<sub>2.5</sub> 입자의 조성

고농도 황사(3월 20일), 일반 황사(5월 11일), 그리고 비황사 PM<sub>2.5</sub>의 이온성분 농도를 상호 비교하였다. 연구기간에 채취한 총 32의 PM<sub>2.5</sub> 시료 중 황사와 강우일을 제외한 나머지 23개 시료의 이온 분석 결과는 표 3과 같다. 표에서 H<sup>+</sup>과 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도는 PM<sub>10</sub>과 마찬가지로 pH 측정 결과로부터 환산한 결과이다. 먼저 PM<sub>2.5</sub> 질량농도를 보면, 3월 20일의 고농도 황사, 5월 11일의 일반 황사와 비황사 시에 각각 87.9, 19.2, 20.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 고농도 황사 시에 4.4 배 증가하였지만 PM<sub>10</sub>의 13배보다는 훨씬 더 작은 차이를 나타내었다. 또 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 질량농도는 고농도 황사 시에 각각 441.3, 87.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 PM<sub>2.5</sub>가 PM<sub>10</sub>의 50.2%를 차지하였고, 황사 시에는 이들 농도가 각각 51.9, 19.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 37.0%를 차지하였다. 그러나 비황사 시에는 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 농도가 각각 33.9, 20.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 PM<sub>2.5</sub>가 PM<sub>10</sub>의 59.8%를 차지하여 황사 시에 비해 초미세입의 비율이 증가한 것으로 조사되었다.

이온성분의 농도는 고농도 황사 시에 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > H<sup>+</sup>, 일반 황사 시에 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Cl<sup>-</sup> > H<sup>+</sup> 순으로 높게 나타났다. 그리고 비황사 시에는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > K<sup>+</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > H<sup>+</sup> 순으로 PM<sub>2.5</sub> 에어로졸에서는 황사, 비황사 모두 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 가장 높았고, 고농도 황사 시에 약 1.9배 상승한 것으로 조사되었다.

또한 전체 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 중 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 차지하는 비율은 고농도 황사, 일반 황사, 비황사 시에 각각 94.1, 98.3, 99.4%로 해양 기여도가 PM<sub>2.5</sub>에서 훨씬 더 낮은 결과를 보였다. 다음으로 농도가 높은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 황사/비황사 농도비는 고농도 황사 시 각각 1.6, 4.5로 다른 성분들에 비해 특히 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 크게 증가한 것으로 확인되었다. 그리고 토양의 주요 성분인 nss-Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 경우, 황사/비황사 농도비가 각각 27.9, 7.4로 2차 오염물질들에 비해서 훨씬 큰 차이를 보였다. 또한 일반 황사 시 황사/비황사 농도비는 인위적인 성분 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 각각 0.8, 0.7, 0.5 비율을 보였다. 그리고 토양의 주요 성분인 nss-Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 경우 각각 1.2, 1.1 비율을 보여 비황사와 유사하고 고농도 황사와는 큰 차이를 나타내었다.

PM<sub>2.5</sub> 이온성분의 조성비는 고농도 황사에서 2차 오염물질의 조성비가 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 33.6%, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 11.5%, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 22.0%로 전체 조성의 67.1%를 차지하였다. 그러나 5월 황사에서는 2차 오염물질의 조성비가 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 58.7%, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 20.2%, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 8.8%로 전체의



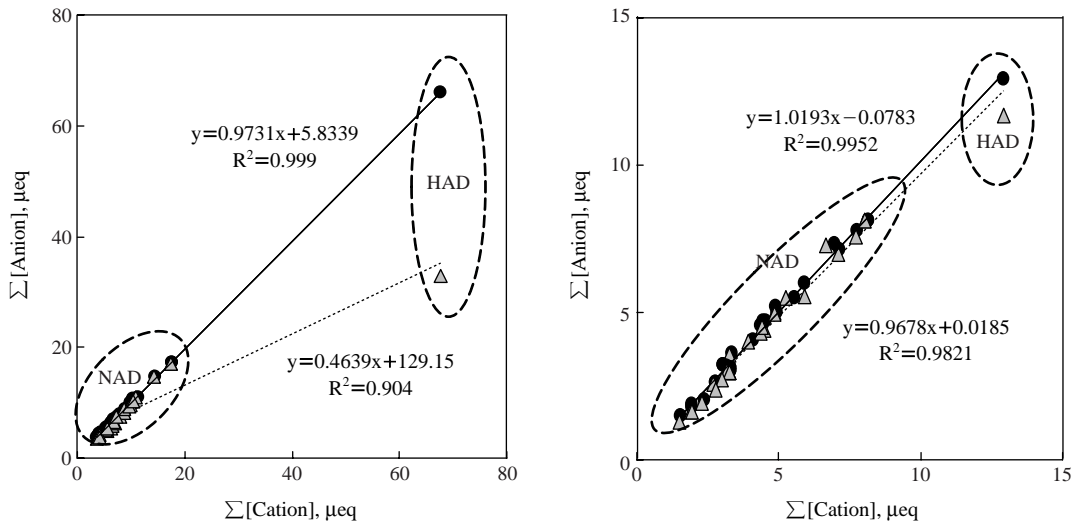


Fig. 1. Ion balances between the sums of cationic and anionic equivalent concentrations in PM<sub>10</sub> (left) and PM<sub>2.5</sub> (right) aerosols (n=24).

87.7%를 차지하였다. 반면에 비황사 입자에서 이들 성분들은 각각 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 53.8%, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 21.6%, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 14.5%의 조성비를 나타내었고, 전체 조성의 89.9%를 차지하였다. 이처럼 PM<sub>2.5</sub> 미세입자에서는 상대적으로 인위적 기원 성분들이 황사보다 비황사 시에 훨씬 더 높은 조성비를 나타내는 특징을 보였다. 반면에 토양기원의 nss-Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 조성비는 고농도 황사 시에 각각 5.3, 8.4%, 일반 황사 시에 각각 0.9, 4.9%, 비황사 시에 각각 0.6, 3.4%로 황사 시에 그 비율이 크게 증가한 것으로 확인되었다. 또 해양기원의 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup> 성분들은 고농도 황사 시에 각각 8.4, 7.6, 1.6%로 전체의 17.6%를 차지하였고, 황사 시에 각각 4.1, 0.2, 0.6%로 전체의 4.9%, 비황사 시에 3.4, 1.4, 0.4%로 총 5.2%를 차지하여 고농도 황사 시에 그 비율이 증가하였다.

### 3. 4 황사입자의 중화반응 특성

제주도 고산지역의 2010년 봄철 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지를 대상으로 고농도 황사와 비황사 이온성분 조성과 중화 특성을 상호 비교하였다. 그림 1은 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 이온성분의 이온수지를 나타낸 결과로 양이온 당량농도 합(∑[Cation]<sub>μeq</sub>)과 음이온 당량농도 합(∑[Anion]<sub>μeq</sub>) 간의 상관관계를 도시한 것이다. 그

림에서 점선은 양이온 H<sup>+</sup>과 음이온 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 제외한 상태에서 양이온과 음이온 당량농도 합 간의 상관관계를 나타낸 추세선이다. 그리고 실선은 H<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 두 성분의 농도를 포함시켜 구한 추세선이다. 그림에서 보듯이 H<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 제외했을 때와 포함시켰을 때 PM<sub>10</sub>에서 추세선의 기울기는 각각 0.9731, 0.4639를 나타내었다. 그리고 PM<sub>2.5</sub>에서 두 경우의 추세선 기울기는 각각 0.9678, 1.0193이었다. 이처럼 H<sup>+</sup>과 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 포함시킬 경우, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 모두 추세선 기울기가 상승하였다. 그리고 이러한 결과는 고농도 황사 시에 더욱 큰 차이를 보였으며, PM<sub>2.5</sub>보다는 PM<sub>10</sub>에서 더 뚜렷한 차이를 나타내고 있다. 이러한 차이는 황사에서 토양의 주요 알칼리성 성분인 CaCO<sub>3</sub>에 기인하며, 양이온인 Ca<sup>2+</sup>은 분석결과에 포함시켰으나 그 상대 음이온인 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>은 제외시켰기 때문에 발생하는 편차에 기인한다(Park and Lim, 2006; Wang *et al.*, 2005). 그리고 이러한 결과로 보아 미세입자에서 주요 산성물질의 중화반응은 황사 시에 조대입자 영역에서 더 잘 일어나고 있음을 알 수 있다. 특히 황사입자에서 토양기원의 알칼리성분이 에어로졸의 중화반응에 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

대기 에어로졸의 산 물질을 중화시키는 주요 염기

성 물질들로는 NH<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> 등을 들 수 있다. 이 중에서도 NH<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>이 상대적으로 중화 기여율이 높은 것으로 나타나고 있다. 따라서 본 연구에서는 다음의 두 식으로부터 중화인자(neutralization factor, NF)를 구하여 이들의 기여도를 평가하였다 (Lee *et al.*, 2011; Galloway and Keene, 1989).

$$NF_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+]}{[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-]}$$

$$NF_{Ca^{2+}} = \frac{[nss-Ca^{2+}]}{[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-]}$$

식에서 [nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>], [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>], [nss-Ca<sup>2+</sup>]는 각 성분의 당량농도를 나타낸다. 본 연구에서는 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 미세먼지의 이온 분석 결과로부터 위 식에 의해 중화인자를 구하였다. 이렇게 구한 결과에서 NH<sub>3</sub>에 의한 중화율은 고농도 황사 시에 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>에서 각각 0.68, 0.60, 일반 황사 시에 각각 0.43,

0.82, 비황사 시에 각각 0.68, 0.90로 비황사 시에 PM<sub>2.5</sub>에서 가장 높은 중화 기여율을 나타내었다. 반면에 CaCO<sub>3</sub>에 의한 중화율은 고농도 황사 시에 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>에서 각각 1.38, 0.25, 황사 시에 0.34, 0.03, 비황사 시에 0.13, 0.02로 대체적으로 NH<sub>3</sub>에 비해 훨씬 더 낮은 기여율을 보였다. 그러나 고농도 황사 시 PM<sub>10</sub>에서는 특이하게 그 기여율이 1 이상의 큰 값을 보였다. 그리고 이 경우 추출용액의 pH도 8.04로 다른 시료들에 비해 훨씬 더 염기성을 나타내었고, 3월 20일의 고농도 황사 시에 아주 다량의 토양입자가 대기 에어로졸에 유입되었음을 확인할 수 있었다.

### 3.5 입경별 에어로졸 조성

고농도 황사와 비황사 입자를 분석한 결과로부터 에어로졸의 입경별 조성 특성을 조사하였다. Cascade Impactor를 사용하여 2010년 3월 20~21일에 채취한 고농도 황사 시료와 3월 13~15일, 5월 1일~4일,

**Table 4. Concentrations of aerosol species in coarse and fine particle modes for heavy Asian Dust (HAD) and non-Asian Dust (NAD) periods.**

Species	Coarse			Fine		
	HAD	NAD	HAD/NAD	HAD	NAD	HAD/NAD
H <sup>+</sup>	0.4	9.2	0.0 <sub>4</sub>	0.6	1.9	0.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3965.4	240.4	16.5	5750.3	1278.0	4.5
Na <sup>+</sup>	5274.7	1868.1	2.8	640.8	1021.7	0.6
K <sup>+</sup>	1380.1	307.2	4.5	948.3	333.0	2.8
nss-Ca <sup>2+</sup>	14897.9	873.6	17.1	1178.8	235.5	5.0
Mg <sup>2+</sup>	1309.2	177.2	7.4	170.4	57.4	3.0
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10391.7	1581.4	6.6	8069.0	4819.6	1.7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7736.8	3225.3	2.4	3387.6	675.5	5.0
Cl <sup>-</sup>	5323.0	2001.2	2.7	398.7	452.1	0.9
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	51082.2	1241.6	41.1	13001.4	942.2	13.8
Al	2254.6	842.0	2.7	450.1	493.8	0.9
Fe	1501.9	326.1	4.6	618.1	97.3	6.4
Ti	461.3	42.0	11.0	35.3	9.2	3.8
Mn	512.7	26.0	19.7	24.1	8.4	2.9
Ba	194.3	114.5	1.7	254.6	39.2	6.5
Sr	321.4	73.2	4.4	22.9	41.4	0.6
Zn	635.8	230.7	2.8	233.1	402.7	0.6
V	63.8	5.2	12.2	5.0	4.0	1.3
Cr	191.7	30.4	6.3	44.2	10.2	4.3
Pb	559.7	15.5	36.0	72.8	45.4	1.6
Cu	57.6	16.1	3.6	15.0	10.6	1.4
Ni	76.2	22.6	3.4	43.1	14.5	3.0
Co	16.5	1.33	12.4	3.6	0.7	5.3
Mo	38.7	15.1	2.6	6.6	6.5	1.0
Cd	9.6	1.34	7.1	1.8	0.8	2.2



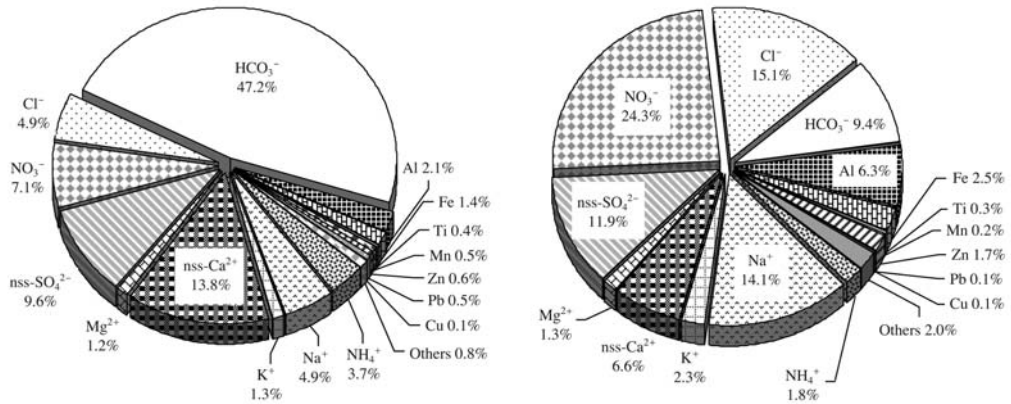


Fig. 2. Composition of coarse particles during heavy Asian Dust (left) and non-Asian Dust (right) periods.

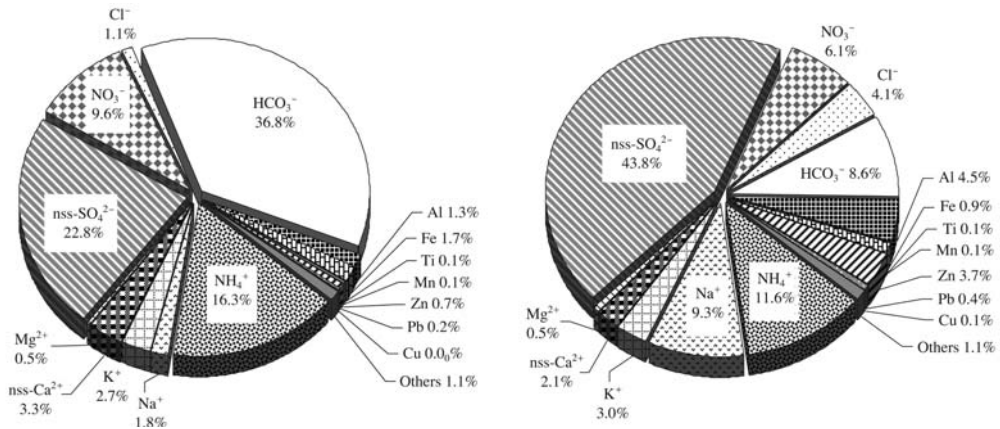


Fig. 3. Composition of fine particles during heavy Asian Dust (left) and non-Asian Dust (right) periods.

5월 8일~11일에 3회에 걸쳐 채취한 비황사 시료의 입경별 화학조성을 상호 비교하였다. 각 성분의 농도는 2.1 μm을 기준으로 조대입자(Coarse)와 미세입자(Fine)로 분류하였고, 그 결과를 표 4에 수록하였다. 먼저 황사 기간에 조대입자 성분의 농도는 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Al > Fe > K<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Zn > Pb > Mn > Ti > Sr > Ba > Cr > Ni > V > Cu > Mo > Co > Cd > H<sup>+</sup> 순으로 높은 농도를 나타내었다. 그러나 미세입자에서는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Al > Fe > K<sup>+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Zn > Mg<sup>2+</sup> > Ba > Sr > Ti > Cr > Mn > Ni > Cu > Pb > Mo > H<sup>+</sup> > V > Cd > Co 순으로 높은 농도를 나타내었다.

반면에 비황사 기간에는 조대입자 성분들의 농도가 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Al > Fe > K<sup>+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Zn > Mg<sup>2+</sup> > Ba > Sr > Ti > Cr > Mn > Ni > Cu > Pb > Mo > H<sup>+</sup> > V > Cd > Co 순으로 높은 경향을 보였다. 그리고 미세입자 성분들은 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Al > Cl<sup>-</sup> > Zn > K<sup>+</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Fe > Mg<sup>2+</sup> > Pb > Sr > Ba > Ni > Cu > Cr > Ti > Mn > Mo > V > H<sup>+</sup> > Cd > Co 순으로 높은 농도를 나타내었다.

이처럼 황사 시에는 특히 조대입자에서 nss-Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 그리고 미세입자에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 상대적으로 크게 상승하는 경향을 보이고 있다. 특히 큰 차이를 보인 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 경우, 황사/비황사 농도비

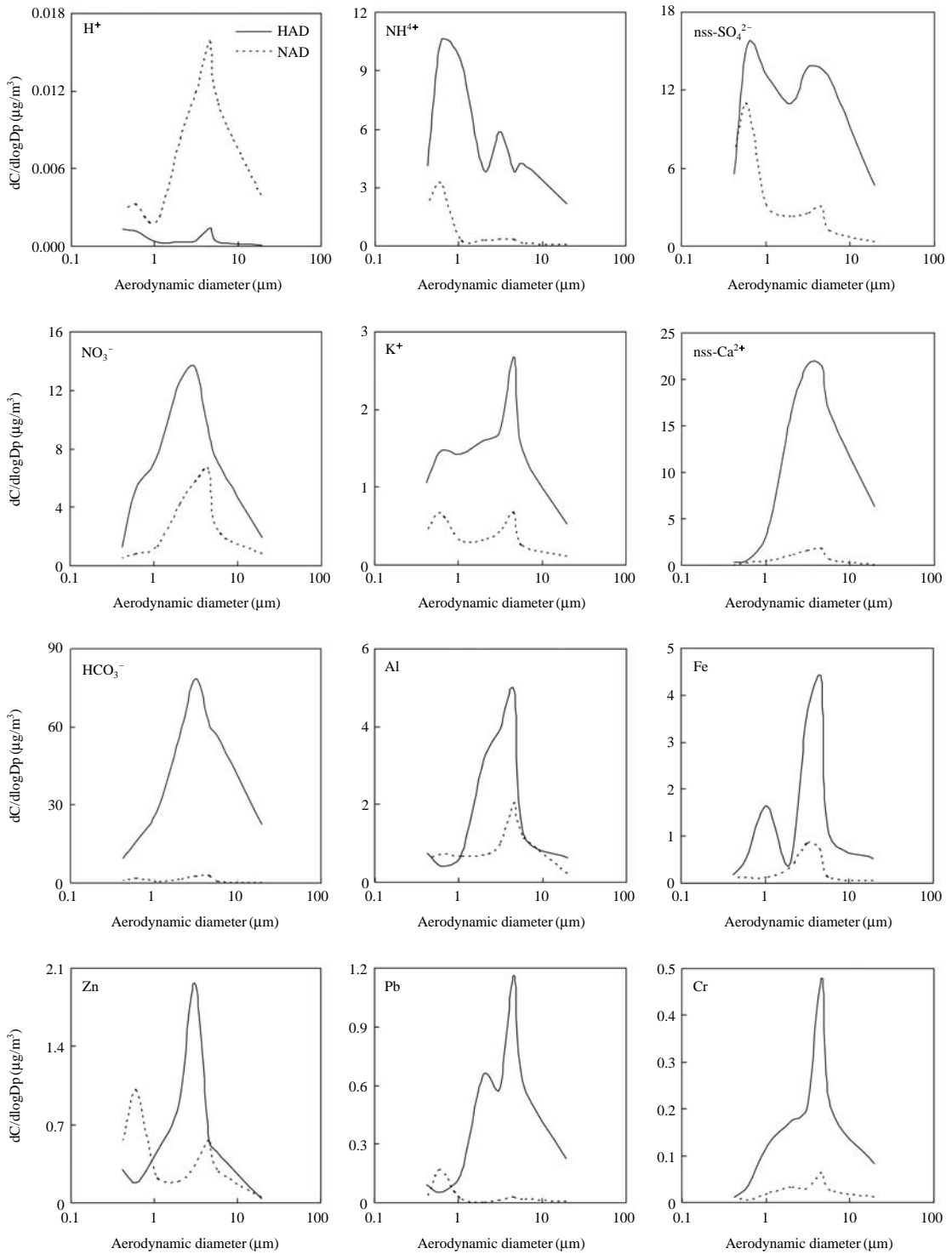


Fig. 4. Size distributions of aerosol components in heavy Asian Dust (HAD) and non-Asian Dust (NAD) particles.

가 조대입자에서 41.1배, 미세입자에서 13.8배의 차이를 보였다. 이 외에도 주요 토양성분인  $nss-Ca^{2+}$ , Al, Fe, Ti, Mn, Ba의 황사/비황사 농도비가 조대입자에서 각각 17.1, 2.7, 4.6, 11.0, 19.7, 1.7, 미세입자에서 각각 5.0, 0.9, 6.4, 3.8, 2.9, 6.5로 이들 성분들의 농도가 크게 상승한 것으로 확인되었다. 그리고 주요 인위성분인  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ , Zn, Pb의 황사/비황사 농도비 역시 조대입자에서 각각 6.6, 2.4, 16.5, 2.8, 36.0, 미세입자에서 각각 1.7, 5.0, 4.5, 0.6, 1.6배의 차이를 보였다. 이처럼 2010년 3월 20일에 발생한 황사는 조대입자는 물론 미세입자에서도 토양과 인위 기원 성분들의 농도가 크게 증가한 것으로 조사되었다. 이처럼 고농도 황사 시 조대입자에서 인위 기원의  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$  농도비가 크게 증가한 것은 아주 이례적인 현상이다. 이는 3월 20일에 발생한 황사가 중국 동부의 산업지역을 통과하는 과정에서 다량의 오염물질이 유입되었을 가능성을 암시하는 결과이다.

또 황사와 비황사 시 에어로졸의 화학조성을 조대입자와 미세입자로 구분하여 비교하였고, 그 결과를 그림 2~3에 나타내었다. 결과에서 주요 인위적 기원 성분들( $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , Zn, Pb, Cu)의 조성은 조대입자에서 황사와 비황사 시에 각각 22.9, 42.2%, 미세입자에서 각각 52.3, 68.7%로 이들 조성비는 비황사시에 상대적으로 더 큰 경향을 보였다. 그러나 토양 성분들( $nss-Ca^{2+}$ , Al, Fe, Ti, Mn)은 조대입자에서 황사와 비황사 조성이 각각 18.2, 15.9%, 미세입자에서 각각 6.5, 7.7%로 황사 시 조대입자에서 조성비가 증가하였다. 특히  $HCO_3^-$ 의 조성비는 조대입자에서 황사와 비황사 시 각각 47.2, 9.4%, 미세입자에서 각각 36.8, 8.6%로 황사 시에 그 조성비가 크게 증가한 것으로 확인되었다.

또한 황사와 비황사 성분의 입경별 분포를 그림 4에 비교하였다. 그림의 결과와 같이 주요 에어로졸 성분들은 이차오염물질의 경우,  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$  등은 주로 미세입자 영역에 많이 분포하나  $NO_3^-$ 은 미세입자와 조대입자에 동시에 분포하는 경향을 보였다. 반면에 주요 토양기원 성분인  $nss-Ca^{2+}$ , Al, Fe 등은 대부분 조대입자 영역에 분포하는 경향을 나타내었다. 그러나 황사 시에는 다소 다른 경향을 보이고 있다. 이를테면  $NH_4^+$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ 의 경우 2010년 3월의 고농도 황사 시에는 조대입자 영역에서도 이들의

농도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 황사 시  $NH_3$ 가 조대입자에서 산성물질과 반응을 일으키거나  $NH_4NO_3$ ,  $NH_4HSO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  등이 응고, 배기와 같은 물리적 과정을 통해 조대입자로 이동된 것으로 추정된다(Yeatman *et al.*, 2001).

반면에  $NO_3^-$  성분은 황사, 비황사 기간에 모두 2.1~5.8  $\mu m$  범위의 조대입자 영역에서 가장 높은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. 이러한 원인은 앞에서 기술한 바와 같이 토양입자의  $CaCO_3$ 과 산성물질의 중화반응에 의해 조대입자에서 질산염을 생성했기 때문인 것으로 판단된다. 또한  $K^+$ , Zn, Pb 등의 경우 비황사 시에는 대체적으로 미세입자 영역에 분포되는 경향을 보였으나 고농도 황사 시에는 조대입자 영역에서도 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 그러나 이들의 증가 원인이 중국 중부지역을 통과하는 과정에서 오염물질의 유입에 기인하는 것인지 아니면 토양입자의 유입에 기인하는 것인지는 좀 더 면밀한 검토가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

국내 배경지역의 봄철 대기 에어로졸 시료를 채취하여 황사와 비황사 입자의 입경별 화학조성 특성을 상호 비교하였다. 제주도 고산지역에서 측정된  $PM_{10}$  에어로졸 조성은 2010년 3월 20일의 고농도 황사 시에  $HCO_3^-$ , Al,  $nss-Ca^{2+}$  등의 농도가 크게 상승하였고, 황사/비황사 농도비가 주요 인위적 기원 성분들( $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $K^+$ , Zn, Pb, Cu)은 2.9~7.8, 토양성분( $nss-Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ , Al, Fe, Ti, Mn)은 12.2~30.7의 범위를 나타내었다.  $PM_{2.5}$  이온성분은 고농도 황사 시에  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ 보다  $NO_3^-$ 이 훨씬 더 높은 농도 증가율을 보였고, 토양기원 성분( $nss-Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ) 농도비가 2차 오염물질들에 비해 훨씬 더 큰 차이를 나타내었다. 2차 오염물질( $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ )의 조성비는 고농도 황사기간에 67.1%를 차지하지만 비황사 시에는 89.9%를 차지하여 비황사 기간에 상대적으로 더 높은 비율을 나타내었다. 황사와 비황사 입자의 중화 특성을 조사한 결과,  $NH_3$ 에 의한 중화율이  $CaCO_3$ 에 의한 중화율보다 훨씬 높은 경향을 보였다. 그러나 3월 20일의 고농도 황사 시에는  $PM_{10}$ 에서  $CaCO_3$ 에 의한 중화율이 예

외적으로 높은 결과를 보였고, 이로부터 토양입자가 다량으로 대기 에어로졸에 유입되었음을 확인할 수 있었다.

에어로졸 성분의 입경별 분포를 조사해 본 결과, 이차오염물질인  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ 은 주로 미세입자 영역에 많이 분포하나  $\text{NO}_3^-$ 은 미세입자와 조대입자에 동시에 분포하는 경향을 보였다. 그리고 주요 토양기원 성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , Al, Fe 등은 대부분 조대입자 영역에 분포하는 경향을 나타내었다. 그러나 고농도 황사 시에는 이례적으로 조대입자 영역에서  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ , Zn, Pb의 농도가 증가하였고, 특히  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  농도가 크게 증가하였다. 이는 고농도 황사가 중국 동부의 산업지역을 통과하여 한반도로 이동하였고, 이 과정에서 다량의 오염물질들이 함께 유입되었기 때문인 것으로 추정된다.

## 감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업지원을 받아 수행된 것임(과제번호: 2010-0025296).

## 참고 문헌

- Avila, A. (1996) Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in northeastern Spain for the period 1983-1994, *Atmospheric Environment*, 30(9), 1363-1373.
- Bates, T.S., P.K. Quinn, D.J. Coffman, D.S. Covert, T.L. Miller, J.E. Johnson, G.R. Carmichael, I. Uno, S.A. Guazzotti, D.A. Sodeman, K.A. Prather, M. Rivera, L.M. Russell, and J.T. Merrill (2004), Marine boundary layer dust and pollution transport associated with the passage of a frontal system over eastern Asia, *Journal of Geophysical Research*, 109, D19S19, doi:10.1029/2003JD004094.
- Chun, Y.S., J.Y. Kim, J.C. Choi, K.O. Boo, S.N. Oh, and M.H. Lee (2001) Characteristic number size distribution of aerosol during Asian dust period in Korea, *Atmospheric Environment*, 35(15), 2715-2721.
- Fang, G.C., C.N. Chang, Y.S. Wu, S.C. Lu, P.P.C. Fu, S.C. Chang, C.D. Cheng, and W.H. Yuen (2002) Concentration of atmospheric particulates during a dust storm period in central Taiwan, Taichung, *The Science of the Total Environment*, 287(1-2), 141-145.
- Galloway, J.N. and W.C. Keene (1989) Processes controlling the concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCOOH}_T$  and  $\text{CH}_3\text{COO}_T$  in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427-443.
- Husar, R.B., D.M. Tratt, B.A. Schichtel, S.R. Falke, F. Li, D. Jaffe, S. Gassó, T. Gill, N.S. Laulainen, F. Lu, M.C. Reheis, Y. Chun, D. Westphal, B.N. Holben, C. Gueymard, I. McKendry, N. Kuring, G.C. Feldman, C. McClain, R.J. Frouin, J. Merrill, D. DuBois, F. Vignola, T. Murayama, S. Nickovic, W.E. Wilson, K. Sassen, N. Sugimoto, and W.C. Malm (2001) Asian dust event of April 1998, *Journal of Geophysical Research*, 106(D16), 18317-18331.
- Kang, C.H., W.H. Kim, H.J. Ko, and S.B. Hong (2009) Asian Dust effects on Total Suspended Particulate (TSP) compositions at Gosan in Jeju Island, Korea, *Atmospheric Research*, 94(2), 345-355.
- Kim, S.Y. and S.H. Lee (2009) The Study on Occurrence of Asian Dust and Their Controlling Factors in Korea, *Journal of Korean Geographical Society*, 44(6), 675-690.
- KMA (Korea Meteorological Administration) (2010) Press Release on March 21, 2010.
- KMA (Korea Meteorological Administration) (2011) Press Release on March 25, 2011.
- Ko, H.J., C.H. Kang, W.H. Kim, S.B. Lee, and H.S. Kang (2010) Long-term Variation of Ionic Constituent Concentrations in TSP at Jeju Island, *J. KOSAE*, 26(4), 420-431. (in Korean with English abstract)
- Ko, H.J., W.H. Kim, M.Y. Lee, J.M. Song, C.H. Kang, and Y.P. Kim (2011) Variation of TSP compositions in accordance with the pathways of inflowing air mass at Jeju Island, *J. KOSAE*, 27(3), 347-357. (in Korean with English abstract)
- Lee, D.E., W.H. Kim, E.K. Jo, J.H. Han, C.H. Kang and K.H. Kim (2011) Acidification and Neutralization Characteristics of Atmospheric Fine Particles at Gosan Site of Jeju Island in 2008, *J. KOSAE*, 27(5), 603-613. (in Korean with English abstract)
- Lee, K.W. (2005) The Land Use Change and the Desertification in the East Inner Mongolia, China - A Case Study on Horqin Desert -, *Journal of Korean Geographical Society*, 40(6), 694-715.
- Lee, S.H. and S.Y. Kim (2006) The Spatial Distribution and Change of Frequency of the Yellow Sand Days in Korea, *Journal of Environmental Impact Assessment*,

- 15(3), 207-215.
- Park, J.Y. and H.J. Lim (2006) Characteristics of water soluble ions in fine particles during the winter and spring in Deagu, J. KOSAE, 22(5), 627-641. (in Korean with English abstract)
- Stumm, W. and J.J. Morgan (1981) Aquatic chemistry, Wiley, New York, 180.
- Wang, X., Z. Dong, J. Zhang, and L. Liu (2004) Modern dust storms in China: an overview, Journal of Arid Environments, 58(4), 559-574.
- Wang, Y., G. Zhuang, Y. Sun, and Z. An (2005) Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season-evidence of the mixing between mineral and pollution aerosols, Atmospheric Environment, 39(37), 7020-7029.
- Yeatman, S.G., L.J. Spokes, and T.D. Jickells (2001) Comparisons of coarse-mode aerosol nitrate and ammonium at two polluted coastal sites, Atmospheric Environment, 35, 1321-1335.