韓國大氣保全學會誌 第 9 卷 第 3 號
J. KAPRA Vol. 9, No. 3, (1993) pp. 230-235

황사현상시 대기에어로졸 중 무기물질의 동태

Behaviors of Inorganic Components in Atmospheric Aerosols on the Yellow Sand Phenomena

[1)]이 민 희 · 한 의 정 · 신 찬 기 · 한 진 석 · 김 상 균

(주)[1)]삼화환경개발
국립환경연구원 대기연구부
(원고접수 : 1993. 7. 9)

Min-Hee Lee, Eui-Jung Han, Chan-Ki Shin, Jin-Suk Han, Sang-Kyun Kim

[1)]Samhwa Environmental Developement Co. LTD.
Dept. of Air Quality Research, National Institute of Environmental Research
(Received 9 July 1993)

Abstract

The atmospheric aerosol samples during the Yellow Sand Phenomena in April 1993 were analyzed, and they were compared with those during the normal time. The conclusions are as follows:

1) TSP concentrations in the case of Yellow Sand Phenomena appeared to be 2.2times higher than those of normal conditions.

2) The concentration of aerosols; Inorganic components of soil-originated elements (Ca, Fe, Mn, Mg, K) during the Yellow Sand Phenomena were measured to be 1.9-2. 1times higher than those during normal time.

3) During the Yellow Sand Phenomena the EF values of soil-originated metal contents except for elements Cd, Ni, Pb, Zn in the atmospheric aerosol were close to unity.

4) The concentrations of Ca^{2+}, SO_4^{2-}, F^- in water soluble ionic components were higher than those during the normal time.

5) Washout factor by rain fall during the Yellow Sand Phenomena were estimated to 1268.

6) During the Yellow Sand Phenomina average deposition was 37.8ton/km^2.

1. 서 론

매년 3월~5월 사이에 아시아 대륙 내륙의 건조지대에 발생하는 모래먼지 바람에 의해 비산되어 오는 황사현상이 자주 관측된다(石坂隆 외, 1981; 이민희 외, 1986).

황사현상은 자연계의 대규모의 모래먼지가 수송 이동되는 현상의 하나로써 모래먼지에 의해 공급되는 토양입자는 지구대기의 열수지에 영향을 주고 대기 에어로졸의 주요한 성분으로 고려되고 있다(角脇冷, 1980).

황사현상이 우리나라의 대기에어로졸에 미치는 영향을 해명하는데는 지구화학적 입장에서 볼 때나 대기오염 연구의 입장에서도 중요하다고 본다.

본고에서는 1993년 4월 중 황사현상시의 대기에어로졸을 채취한 시료에 대하여 화학분석을 행하고

Table 1. Meteorological Conditions during Yellow Sand Phenomena in seoul.

month	Day	Duration time	Average temp (℃)	R·H (%)	W·S (m/sec)	W·D	Rainfall (mm)
April	1	12:50-24:00	10.6	59	3.3	W-WSW	
	2	00:00-24:00	10.5	58	2.2	W-WS	
	3	00:00-24:00	11.1	60	2.2	W-N	
	4	00:00-14:20	8.7	71	2.4	NE-NW	0.5
	7	06:21-24:00	4.0	42	6.4	W-WS	
	8	00:00-06:20	0.9	78	3.7	W-WSW	
	22	11:20-17:55	18.8	58	3.2	E-WS	14.9
	23	10:30-24:00	19.0	49	2.8	W-SW	3.5
	24	00:00-18:26	13.8	66	3.8	W-SW	17.5
	27	08:20-20:10	14.6	64	1.3	NE-NNE	14.6
May	8	09:20-24:00	18.8	50	3.7	W-SSW	
	9	00:00-24:00	16.5	58	2.1	NE-NW	
	10	00:00-05:20	13.0	75	2.8	WSE-S	
		11:18-24:00	19.2	51	3.9	WSW-WS	
	11	00:00-16:15	17.9	52	3.6	SW-S	

평상시의 대기에어로졸과 비교검토하였기에 그 결과를 보고한다.

2. 조사방법

2. 1 시료채취 및 채취지점

황사현상이 출현한 1993년 4월 1일~7일과 평상시는 1993년 4월 12일~15일에 걸쳐 대기에어로졸을 High Volume Air Sampler(일본 Kimoto사제 Model 120)로 시료를 채취하였다. 시료의 채취는 서울, 부산, 대구, 광주의 4개 도시에서 실시하였다.

2. 2 시료의 분석

음이온은 Ion chromatography(Dionex사제 Model 2010i), NH_4^+ 이온성분은 Indophenol법, 금속원소성분은 원자흡광광도법(IL사제 Model 951)에 의해 각각 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 황사현상시의 기상개황의 특징

기상청에 의한 기후자료(기상청, 1993)에서 확인한 황사시의 기상상태를 표 1에 나타냈다.

표 1에서 보면 황사현상은 4월과 5월에 걸쳐 발생하였고 황사현상의 발생일수는 14일로 그중 4월에 10일이었다. 또한 황사시의 풍향은 대체로 서풍계열이고 풍속은 1.3~6.4m/sec로 비교적 강한 바람의 특징을 나타냈다.

Table 2. Average Concentration of TSP in Major Urban Areas Sampled by High Volume Air Sampler.

Cities	Yellow Sand		Normal	
	Mean	Range	Mean	Range
Seoul	539	674-300	157	199-88
Pusan	320	451-225	180	195-165
Taegu	257	275-240	136	186-87
Kwangju	273	347-217	144	160-127
Mean	347	674-217	154	199-87

1982년 이래 1993년 5월까지 황사현상이 발생한 총일수는 56일간으로 3, 4, 5월 중에 발생하였다. 월별 발생빈도는 3월에 7일, 4월에 34일, 5월에 15일로 4월이 60.7%로 가장 많이 발생하였고 연도별로는 1993년이 14일로 가장 많은 일수였으나 1986년에는 황사현상이 관측되지 않았다(Lee, 1991).

3. 2 총부유분진 농도

표 2에 황사시와 평상시의 평균 TSP농도를 나타냈다. 표 2로부터 4대 도시의 평균을 비교하면 황사현상시의 TSP농도가 평상시에 비해 약 2.2배나 높게 측정되었다.

그러나 1988년 4월과 1990년 4월에는 각각 3.8배와 2.9배로 측정되었다(이민희 외, 1990). 또한 황사시의 TSP농도를 지역별로 비교하면 서울지역이 가장 높고 대구지역이 가장 낮아 서울지역이 대구지역에 비해 2.1배나 높게 측정되었다.

1988년 4월과 1990년 4월에 측정된 결과는 서울지역과 대구지역이 각각 높게 측정되었다(이민희 외, 1990). 이것은 황사의 지속시간, 기상조건 등의 차이에 의한 것으로 보여진다.

3. 3 금속원소성분 농도

표 3은 4개 도시지역에서 측정된 TSP중 금속성분의 평균농도를 나타낸 것이다. 표 3에서 황사현상시 금속성분 농도는 평상시에 비해 1.9~2.1배로 높게 측정되었다. 높게 측정된 금속성분은 Ca, Fe, Mn, Mg, K의 순으로 토양유래 금속성분이 높았다.

1988년 4월과 1990년 4월 황사시 높게 측정된 금속성분은 Al, Ca, Fe, Mn, Mg 등으로 토양유래 금속성분이었다(Lee, 1990).

대기에어로졸의 원소조성을 이해하기 위한 방법으로 농축계수에 의한 해석방법이 있다. Bowen (1966)이 제시한 다음식으로 농축계수를 계산하였다.

$$\text{Enrichment Factor(EF)} = (X/Y)_{\text{Aerosol}}/(X/Y)_{\text{Reference}} \quad (1)$$

Table 3. The Comparison of Metal Components Average Concentrations in Yellow Sand Periods and Normal Periods.

(Unit : $\mu g/m^3$)

Compo-nent	During Yellow Sand Periods			During the Normal Periods		
	Ave.	Max.	Min.	Ave.	Max.	Min.
Ca	5.71	7.63	4.27	2.93	4.58	2.31
Cd	0.006	0.008	0.004	0.005	0.007	0.004
Cr	0.015	0.024	0.010	0.012	0.018	0.010
Fe	6.84	10.24	4.24	3.64	5.70	3.00
K	3.05	3.80	1.79	1.64	3.41	1.35
Mn	0.17	0.25	0.11	0.08	0.17	0.04
Mg	2.29	3.24	1.63	1.08	1.73	0.84
Na	3.83	4.94	3.17	3.15	5.52	2.63
Ni	0.05	0.08	0.03	0.04	0.08	0.03
Pb	0.35	0.49	0.22	0.32	0.52	0.26
Zn	0.68	0.96	0.42	0.68	0.99	0.56
TSP	347	674	217	154	199	87

Table 4. Enrichment Factors of each Element Observed in Major Urban Areas in Yellow Sand Periods.

Element	Seoul	Pusan	Taegu	Kwangju
Ca	1.57	1.56	1.44	1.57
Cd	401.76	439.04	377.74	401.29
Cr	1.55	1.45	1.48	1.69
Fe	1.33	1.30	1.34	1.51
K	1.07	1.89	1.39	1.42
Mg	0.99	1.40	1.33	1.21
Mn	1.68	1.81	1.72	1.75
Na	1.20	1.64	1.71	1.43
Ni	14.29	13.57	18.81	16.19
Pb	240.48	230.05	234.95	243.18
Zn	170.49	170.04	158.23	164.77

식(1)에서 X는 농축계수를 구하는 원소이고 Y는 기준원소이다. 비교의 대상이 되는 원소조성으로는 Bowen(1966)이 제시한 평균토양의 지각물질의 원소조성을 사용하였다.

기준으로 하는 원소 Y는 Al나 Sc를 선택하는 경우가 많으나 본 연구에서는 이민희 외(1990)의 1988년과 1990년에 황사시 측정한 Al농도를 기준으로 하여 각 금속원소의 농축계수를 구한 결과를 표 4에 나타냈다.

각 지역에 출현한 황사에어로졸의 농도에는 큰 차가 보여 서울지역과 대구지역간에는 2.1배나 되는 농도차가 있음에도 그 조성에서는 표 4에 나타난 것처럼 Cd, Ni, Pb, Zn를 제외한 나머지 금속성분들간의 농축계수 (EF)의 값은 각 지점간에 잘 일치하고 있다.

Table 5. The Comparison of Average Water-Soluble Ion Concentrations in Yellow Sand Periods and Normal Periods.

(Unit : $\mu g/m^3$)

Compo-nent	During Yellow Sand Periods			During the Normal Periods		
	Ave.	Max.	Min.	Ave.	Max.	Min.
F^-	0.65	0.73	0.50	0.27	0.32	0.20
Cl^-	6.77	8.50	4.73	4.67	6.58	3.48
NO_3^-	6.25	8.77	4.29	5.00	6.64	3.08
SO_4^{2-}	20.13	25.54	14.71	17.98	20.48	14.05
NH_4^+	4.81	6.60	3.31	4.38	5.25	3.10
K^+	1.99	2.44	1.25	1.33	2.35	0.92
Na^+	2.77	3.95	2.22	2.44	3.64	1.84
Ca^{2+}	4.06	5.37	2.98	2.61	3.54	1.90
Mg^{2+}	1.49	2.11	1.08	0.83	1.13	0.42

그러므로 전국에 걸쳐 관측된 금번의 황사에어로졸은 그 조성면에서는 균일하다는 것을 알 수 있었다. 또한 토양기원의 금속원소 성분의 값이 1에 가까운 값으로 나타나는 것은 황사 에어로졸의 발원지가 우량이 적은 중국대륙의 사막지대였음을 강하게 시사하고 있다.

그러나 Lee(1991)가 1988년 4개 도시에서 측정한 금속성분의 농축계수에는 도시에 따라 2~5배의 차이가 나는 EF의 값을 나타냈다. 이와 같은 변화는 지리적 상황에 의해서도 다를 수가 있다고 사료된다.

3. 4 수용성성분 농도

4대 도시에서 측정된 수용성 이온성분농도의 평균치를 표 5에 나타냈다.

최대치와 최소치의 차가 약 2배를 나타내는 성분도 있으나 황사시와 평상시에 현저한 화학적 특징으로서의 수용성 이온성분 농도의 차는 볼 수 없었고 F, Ca, Mg 이온성분농도는 평상시에 비해 황사시에 높게 측정되었다.

평상시에 대한 황사시의 TSP농도는 평균치로 2.2배의 차가 있음에도 수용성이온성분 농도에 큰 차가 없는 것은 황사입자에는 이들 성분농도가 크게 기여하지 않는 것을 알 수 있다.

이민희 외(1988)의 1988년 황사시 서울지역에서 측정한 수용성 이온성분 농도에서 황사시와 평상시 사이에 현저한 차이를 확인 못하였다고 보고하고 있다.

그림 1에 황사시와 평상시로 나누어 총 양이온성분과 총 음이온성분의 이온수지를 나타냈다. 평상시는 이온수지가 비교적 잘 취하여져 있으나 황사시는 양이온 과잉의 결과를 나타낸다.

이것은 황사시의 대기에어로졸에 많은 존재가 예상되는 탄산염의 영향으로 생각되어진다.

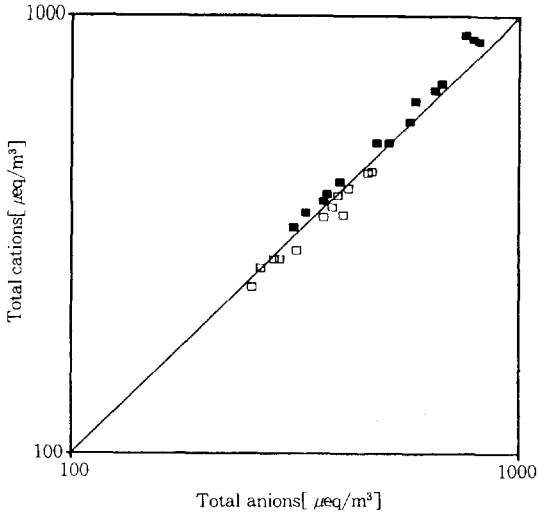

Fig. 1. Ion balance of Acid Precipitation in Yellow Sand periods(■) and Normal periods(□).

Table 6. Comparison of $(X/Na)_{Sample}/(X/Na)_{Seawater}$ Average Values in Yellow Sand Periods and Normal Periods.

Ion	Yellow Sand Periods				Normal Periods			
	Seoul	Pusan	Taegu	Kwangju	Seoul	Pusan	Taegu	Kwangju
Cl^-	1.48	1.12	1.20	1.25	1.12	1.08	1.08	0.88
SO_4^{2-}	31.78	21.55	27.66	27.12	30.67	28.36	34.42	25.20
K^+	20.32	18.22	22.89	17.91	16.75	12.65	15.64	11.73
Ca^{2+}	43.16	27.62	36.34	33.96	30.55	26.16	30.47	22.01
Ng^{2+}	4.47	4.07	4.72	4.57	3.08	2.52	3.67	1.73

Sakamoto외 (1991)는 1988년 황사시의 대기에어로졸의 시료를 분석한 결과 총양이온이 과잉으로 포함되었다고 보고하고 있다.

해염입자의 영향을 알기 위하여 Na을 기준으로 한 해수의 조성비로 규격화한 결과를 표 6에 나타냈다. 해수의 조성비로 규격화하기 위한 계산식은 Terada(1991)가 제시한 다음식으로 계산하였다.

$$E=(X/Na)_{Samlpe}/(X/Na)_{Seawater} \quad (2)$$

식 (2)에서 E는 Na에 대한 농축률, X는 이온성분 농도, 해양조성비는 일본해양학회(1984)가 제시한 값을 이용하였다.

해수의 조성비로 규격화한 수용성 이온성분의 값은 황사시에는 Cl^-와 Mg^{2+}를 제외한 성분에는 큰 차가 있다. 또한 평상시는 Cl^-을 제외한 성분간에도 큰 차가 있다. 황사시나 평상시 다같이 Cl은 해양기원으로 생각되나 그외 성분의 기원은 해양 이외의 토양과 인위적 발생원에 유래되는 것으로 생각되여진다.

Sakamoto 외(1991)의 보고에 따르면 해수의 조성비로 규격화한 수용성 이온성분의 값은 Ca^{2+}과 SO_4^{2+}의 값이 다른 이온성분의 값에 비해 월등히 크고 특히 Ca^{2+}이 크다고 하였다.

3. 5 황사에어로졸의 강하량

황사시 대기에어로졸의 강하를 추정하기 위하여 Duce, Uematsu 등 (1983)가 보고한 다음식으로부터 강하량을 산출하였다.

$$F=1.3\ F'=1.3(PWC/\rho) \quad (3)$$

$F'=KP.\ W=K\rho/C$

F : 전강하량($\mu g/cm^2$)

F′ : 강수에 의해 대기중의 물질이 제거되는 양 ($\mu g/cm^3$)

W : 강수중의 물질농도와 대기중의 물질 농도비

K : 우수중의 성분농도($\mu g/g$)

P : 강수량(g/cm^2)

ρ : 대기밀도 ($1200g/cm^3$)

C : 대기중의 물질농도($\mu g/m^3$)

Duce(1982)는 북태평양상의 Al, Mn, Fe 등의 토양기원원소의 W가 연간을 통하여 500±300이 된다고 보고하였다. 강수 중 물질농도와 대기 중 물질농도비(W)는 성분의 종류와 대기 중 물질농도의 분포수준에 따라서 차이가 있을 것으로 생각된다. 황사기간과 같이 대기 중 분진의 농도가 급격히 증대되었을 때의 W값을 검토하기 위하여 1988년 황사발생시와 본 조사기간(1993년 4월)의 황사발생시 서울 불광동지점에서 측정된 우수의 이온성분과 분진의 이온성분을 이용하여 W값을 계산한 결과는 표 7, 8과 같다. 표 8에서 우수 중 이온성분 농도는 강우량 가중평균에 의하여 산출된 값이다.

표 7과 8에서 이온성분별 W값의 분포는 423-4645로써 매우 넓게 나타났으며 Duce(1992)에 의해 조사된 값에 비해 높은 수치를 보였다. 이는 황사로 인한 높은 분진농도의 영향과 이온성분들에 대한 W값은 일부 가스상물질의 흡수작용과 구름이동과정에서 Rainout에 의한 오염물질의 혼입부분을 포함하고 있는데 기인하는 것으로 추정된다.

전체적인 성분에 대한 W값을 고려하기 위하여 1988년, 1993년의 각 성분별 W값을 분진의 이온농도에 1988년, 1993년의 각 성분별 W값을 분진의 이온농도에 대한 가중 평균치를 구한 결과 1988년의 경우 1113, 1993년의 경우는 1268로써 비슷한 수치를 보였다.

전강하량 추정식(식 3)에 의해서 황사기간 중 서울지역의 전강하량을 추정하기 위해서 W값 1268,

Table 7. Ion Concentrations in Ambient Particulates and in Rain during the Yellow Sand Phenomena(Lee M. H. 1988, 1989).

	SO_4^{2+}	NO_3^-	Cl^-	NH^+	Na^+	Ca^{2+}
TSP ($\mu g/m^3$)	64.43	15.3	4.9	7.26	26.1	3.13
Precipitation (mg/l)	62	10.7	12.7	9.3	11.0	6.6
W*	1155	839	3110	1537	506	2530

W* : Wash-out factor (dimensionless)

Table 8. Ion Concentrations in Ambient Particulates and in Rain during the Yellow Sand Phenomena; 1993.

	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+
TSP ($\mu g/m^3$)	39.0	22.2	9.6	8.8	1.39	4.17	0.61	0.77
Precipitation (mg/l)	34.1	8.75	23.4	3.1	4.14	16.14	0.84	1.62
W*	1033	473	2925	423	3574	4645	1652	2525

W* : Wash-out factor (dimensionless)

황사기간 중 강수량(기상청 1993) 및 대기분진농도를 적용한 결과 강수에 의한 강하량은 29ton/km^2, 전강하량은 37.8ton/km^2이었다.

1993년 불광동지점에서 조사한 황사기간 중 분진 평균 농도는 377 $\mu g/m^3$이었고 분석된 이온성분의 농도합은 87.14 $\mu g/m^3$으로서 분진 중 이온성분이 23.1%를 차지하고 있었다.

본 조사기간 중 불광동지점에서 측정 · 분석된 우수의 이온성분의 합은 92.09mg/ℓ로써 강수에 의한 강하량은 4.7ton/km^2이고 SO_4^{2-} 이온의 강하량은 1.74ton/km^2이었다. 또한 분진성분 중 이온성분의 존재비(23.1%)와 같이 우수중에 분진이 세정되었다고 가정하면 강수에 의한 강하량은 20.32ton/m^2 황사기간중 분진농도의 차이(서울 539, 불광동 377 $\mu g/m^3$)를 감안하면 불광동지역의 우수의 성분을 분석, 실측한 자료로부터 산출된 강수에 의한 강하량과 강하량 추정식(식 3)으로부터 산출된 서울지역의 강수에 의한 강하량은 유사한 결과인 것으로 판단되었다.

4. 결 론

1993년 4월중에 우리나라 전역에 황사현상이 관측되었다. 동 황사현상 기간과 이 기간을 전후로 한 평상시에 대기중의 에어로졸을 채취하여 분진 내에 함유되어 있는 이온성분 및 금속성분을 분석하여 구성 성분들의 분포특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 황사시의 TSP농도는 평상시에 비해 2.2배 높게 측정되었다.

2) Ca, Fe, Mn, K 등의 토양유래의 금속성분이 평상시에 비해 황사시가 1.9~2.1배로 높게 측정되었다.

3) 황사시 대기에어로졸 구성 원소 중 Cd, Ni, Pb, Zn를 제외한 토양유래 금속성분의 EF값은 1에 가까웠다.

4) 수용성 이온성분에서는 Ca^{2+}, SO_4^{2-}, F^- 이온성분농도가 평상시에 비해 황사시가 높게 측정되었다.

5) Cl^- 이온성분은 평상시와 황사시의 해수에서 유래된 것으로 추정되었다.

6) 황사기간 중 강수에 의한 Washout factor는 1268로 추정되었다.

7) 불광동지점에서의 황사시 강수에 의한 강하량은 20.3ton/km^2, 이온성분 강하량은 4.7ton/km^2이었다.

8) 황사시 대기에어로졸의 평균 강하량은 37.8ton/km^2였다.

참 고 문 헌

이민희, 한의정, 원양수 (1986) 황사현상이 우리나라에 미치는 영향, 한국대기보전학회지, 2(3), pp. 34-44.

이민희, 황규호, 김은식 외 (1990) 황사현상시 대기오염물질 동태에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 6(2), pp. 183-191.

이민희, 한의정, 신찬기, 한진석(1988) 황사현상시 분진의 입도 분포와 화학조성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 4(2), pp. 57-68.

이민희, 한진석, 한의정, 신찬기(1989) 황사현상시 강수의 화학적 성분에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 5(2), pp. 1-11.

日本海洋學會 (1984) 日本海洋觀測指針(日本氣象廳編), 日本海洋學會, 東京, P. 145.

坂本和彦 外 (1991) 黃砂エアロッ"ルに關する調査研究, 照和 63年度 環境廳報告書, P. 19.

Bowen, H. J. M. (1966) Trace Elements in Bio-Chemistry, Academic press, New York, P. 39.

Central Meteorological Office, Republic of Korea (1993), Monthly Weather Report, April.

Duce, R. A., (1982) Sea and Trace Element Transport across the Sealair Interface Paper pre-

sented at the Joint Oceanographic Assembly Halifax Nova Scofia, Canada, August.

Duce, R. A. M. Uematsu at el. (1983) Transport of Mineral Aerosol from Asia over the North Pacific Ocean ibid, 88, 5343-5352.

Lee, M. H. (1988) Long-range Transport of Pollutants in Korea by Yellow Sand Phenomena, Proceedings of the 1st Korea-Japan Symposium on Envirunmental Science & Technology, November 22-24, 1988, Seoul, Korea.

Lee, M. H. (1990) Environmental Impacts Due to the Deposition of Air Pollutants in Korea, Proceedings of the 2nd Japan-Korea Symposium on Environmental Science & Technology, February 19-21, 1990, Kitakyushu, Japan.

Lee, M. H. (1991) Fundamental Studies on Analysis of Inorganic Components in Atmospheric Aerosols on the Basis of Yellow Sand Phenomena in Korea, Doctorate Dissertation, Japan, Kanazawa Univ., 10-49.

Lee, M. H. (1992) Behavior of Suspended Particulate Matter in Korea, Japan Association of Aerosol Science and Technology, 2, 71-81.

Terada, K. (1991) Contribution of Air Born Sea Salts to Chemical Composition of pond waters located in Central Area of Noto Peninsula, Bullention of the Japan Sea Research Institite, Kanazawa Univ., 23, 59-76.