

소백산 대기 중 입자상 물질의 화학적 특성에 관한 연구(II) 금속 원소의 계절적인 변화와 기원을 중심으로

Chemical characteristics of atmospheric particulate species in Mt. Soback, Korea(II)

The sources and seasonal variations of metallic elements

최 만 식¹⁾ · 이 선 기 · 최 재 천 · 이 민 영
¹⁾기초과학지원연구소 동위원소 그룹 · 기상청 기상연구소
(1994년 12월 7일 접수, 1995년 5월 15일 채택)

Man-Sik Choi¹⁾, Sun-Ki Lee, Jae-Cheon Choi, Min-Young Lee
Isotope Lab., Korea Basic Science Institute¹⁾
Meteorological Research Institute, KMA

Abstract

In order to evaluate the distribution and behaviour of atmospheric particulate metals in high-altitude area, we collected 22 aerosol samples using a high volume air sampler at Soback Mt. Meteorological Observation Station from Jan. to Nov. 1993 and analysed for metals(Al, Fe, Mg, Na, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb) with ICP/AES and ICP/MS.

Although sampling site is located in high-altitude and far from local sources of atmospheric pollutants, enrichments of metals are 2 times higher than those of western coastal rural area. This fact may imply that if metallic pollutants in the coastal rural site were came from further western side (e.g. China), atmospheric metals in this study area contain the signal of metropolitan cities located in the main wind direction(NNW). Sea salts are negligible in the aerosol particle population because reference elements of sea salts(Na, Mg) are all originated from soil particles. The contents of soil particles in aerosols are highest in spring and lowest in winter. Atmospheric enriched elements(Ni, Cu, Zn, Cd and Pb) are diluted with soil particles, especially during the yellow sand period.

The results of factor analysis suggest possibility of interpreting their chemical significance in terms of sources(soils, pollutants) and gas-particle conversion processes (formation of ammonium sulfates, ammonium nitrates and/or their mixtures).

1. 서 론

대기 중의 입자상 금속에 대한 정보는 대기 오염 물질의 지표로써 뿐만 아니라 물질의 장거리 이동을 추적하는 지시자로서 활용될 수 있다(Rahn and Lowenthal,

1983; Lowenthal and Rahn, 1988). 그리고 주변에 오염원이 없는 산악 지역이나 해안 지역에서의 입자상 금속에 관한 연구는 광역적인 대기 오염 정도를 평가할 수 있고 오염물질의 이동에 대한 유용한 정보를 제공해주며 오염원의 크기에 대한 배경 수준(background level)을 파악하는데 중요하다. 특히 고산 지역은 상층 기류의

영향을 직접 받는 곳으로 지표면과는 달리 물질의 장거리 이동에 대한 정확한 정보를 줄 수 있다는 점에서 매우 유용하다.

우리나라에서 대기 중 금속 원소에 관한 연구는 주로 도시 지역에서 이루어졌으며(정용 외, 1987; 서양화 와 구자공, 1992) 오염 물질의 장거리 이동에 관한 연구의 일환으로 해안 지역에서의 연구도 보고되었으나(최만식 외, 1989) 상층 기류의 영향을 직접 받을만한 고산 지역에서의 연구는 아직 수행되지 않았다.

본 연구는 상층 기류의 영향을 직접받는 고산 지역(해발 1,340m) 대기에서 입자상 물질의 화학적 특성을 파악하고 기원을 구분하며, 화학성분의 연중 변화 양상을 살펴봄으로써 광역적인 대기 오염 실태를 파악하고 오염 물질의 이동과 근원지를 추적하는데 그 목적이 있다. 연구의 첫 단계로 1993년 1월부터 11월까지 총 22개의 대기 분진을 포집하여 대기 중 금속 농도의 계절적인 변화와 기원에 대해 살펴보았다.

2. 시료 포집 및 실험 방법

대기 분진 시료의 포집 지점과 포집 방법은 이선기 외(1995)에서와 동일하다. 포집한 부유분진은 실험실에서 건조시켜 평량한 후 약 10분의 1을 아크릴 가위로 잘라 혼합산(질산:질산:과염소산=4:4:1) 5ml로 산분해하였다. 산분해 시 60ml 테프론 가압용기를 사용하였으며 시약은 GR급을 석영 비등점화 증류장치(quartz sub-boiling system) 및 테프론 비등점화 증류장치(teflon two-bottle system)로 정제한 후 사용하였다. 산분해한 시료를 증발 건조한 후 1% 질산 용액으로 용출하여 기기분석에 사용하였다.

기기분석은 유도결합 플라즈마 분광분석기(ICP/AES; SHIMAZ ICPS-IV Model) 및 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP/MS; VG PQII+Model)를 이용하였는데 전자로는 Al, Fe, Mg, Na, Ca, Mn을, 후자로는 Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb를 분석하였다. ICP/AES로 분석할 때는 검량선을 매 10개 시료당 다시 만들어 기기 감도 변화를 추적하였고, ICP/MS로 분석할 때는 기기 감도 변화(drift) 및 배경 효과(matrix effect)를 보정하기 위하여 내부 표준물질(internal standard)을 시료와 표준용액에 같은 농도로 첨가하였는데 이 때 사용한 내부표준물질은 ^{115}In 과 ^{205}Tl 이었다. 분석시 자료의 신뢰성을 평가하기 위하여 NIST 표준물질 1646을 시료와 함께 분석하였는데 위 실험 방법의 오차는 원소에 따라 다소 차이가 있었으나 대체로

5~10% 정도 범위였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소백산 대기 중 금속원소의 농도 분포

표 1은 총 22개 대기 분진에서 분석한 입자상물질의 자료이다. 시료 포집시 풍향은 대부분의 시료에서 북북서(NNW)풍이 우세하였고, 간헐적으로 남(S) 내지 남동(SE)풍이 불었다. 전체적인 농도 수준을 표현하기 위하여 기하평균값과 산술평균값도 표 1에 표시하였으며 대부분의 시료에서 산술평균값이 기하평균값보다 컸다.

시료 포집 지점의 대기 중 금속 농도 수준을 다른 지역과 비교하기 위하여 오염원이 없는 만리포 해안과 태평양에서 포집한 대기 분진 중의 금속 농도를 비교군으로 설정하였다(표 2). 이들이 비록 동 시기의 자료는 아니나 전체적인 농도 수준을 비교하는데는 큰 무리가 없는 것으로 생각된다. 먼저 다른 지역에서 해염 입자 기원으로 알려진 Na, Mg는 소백산에서는 매우 낮은 농도(만리포의 10~20분의 1)를 보여 이들 원소들의 기원이 비교 지역과는 다름을 알 수 있다. 그리고 다른 원소들의 농도는 태평양 지역보다는 100배 이상 높은 농도를 보이거나 만리포 지역보다는 비슷하거나 약간 낮은 농도를 보인다. 그러나 토양 기원의 지시자로 알려져 있는 Al의 농도 차이와 비교할 때 상대적인 농도는 오히려 만리포 지역보다 큰것을 알 수 있다.

입자상 물질 상호간의 상관 관계를 각 성분 간의 상관 계수를 통해 살펴보았는데 표 3에 이를 요약하였다. Na, Mg, Ca, Al, Fe, Mn, Co는 상호간의 상관 계수 0.9 이상으로 매우 양호한 상관 관계를 나타내고, 총 부유분진 농도는 이들 원소들과 미약하나마 상관 관계가 있다. 암모늄, 황산염, 질산염 이온들은 서로 상관 관계가 양호하며 다른 원소들과는 관련성을 보이지 않는다. Ni, Cu, Zn, Cd, Pb는 상호간의 상관 계수 0.8 이상으로 매우 양호한 관계를 나타내고, Ni는 앞의 Al과 관련되는 원소들과도 어느 정도 양호한 관련성을 보인다.

암모늄, 황산염, 질산염 이온들이 함께 상관성이 좋은 것은 이들 물질들이 대기 중의 질산 및 황산과 암모니아 사이의 산-염기 반응에 의해 형성된 것임을 의미한다. 대기 중에서 암모니아와 황산염의 결합은 다습 기후 지역 및 건조 기후 지역 모두에서 보고되었으며 이들은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 형태로 존재한다(Moyers et al., 1977). 또한 대기중의 질산은 암모늄 이온에 의해 중화되어 입자상 질산염 이온이 되는데 이들의 형성은 온도가 낮을

Table 1. Concentrations of particulate species in Mt. Soback Atmosphere.

Sampling data (1993)	NH ₄ ⁺ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SO ₄ ²⁻ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NO ₃ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mass ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Na ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mg ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ca ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Al ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fe ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mn (ng/m^3)	Co (ng/m^3)	Ni (ng/m^3)	Cu (ng/m^3)	Zn (ng/m^3)	Cd (ng/m^3)	Pb (ng/m^3)
12-Jan.	0.73	2.53	1.70	41	0.14	0.09	0.80	0.26	0.21	6.8	0.15	2.07	5.3	23.3	1.14	31.0
21-Jan.	1.08	2.42	2.40	60	0.17	0.06	0.29	0.39	0.22	8.3	0.17	2.86	9.8	34.3	0.92	34.2
27-Jan.	1.24	4.09	1.66	83	0.22	0.10	0.38	0.56	0.35	13.2	0.26	2.72	6.6	39.8	1.20	84.2
29-Jan.	0.91	3.52	2.13	42	0.20	0.06	0.35	0.30	0.19	6.3	0.17	1.88	4.1	20.5	0.58	29.1
8-Feb.	1.72	3.73	2.96	53	0.20	0.13	0.65	0.57	0.38	15.7	0.33	3.88	7.9	58.6	1.63	113.4
19-Feb.	1.13	2.60	2.41	16	0.10	0.05	0.36	0.27	0.13	6.7	0.12	1.33	3.3	21.4	0.45	34.4
18-Mar.	1.35	3.73	1.92	9	0.22	0.09	0.51	0.35	0.19	5.9	0.09	0.43	1.7	11.3	0.38	17.3
26-Mar.	4.67	7.53	6.02	111	0.34	0.32	1.34	1.22	0.77	37.0	0.44	4.02	11.3	86.8	1.58	103.8
1-Apr.	2.91	5.56	4.02	53	0.78	1.36	2.45	5.66	3.11	91.5	1.26	4.99	8.1	54.9	1.21	97.7
14-Apr.	2.66	5.77	4.52	34	0.35	0.34	1.55	1.49	0.80	27.3	0.41	1.76	3.8	24.8	0.34	25.0
20-Apr.	5.77	9.36	6.85	22	0.44	0.38	1.71	1.85	1.01	40.0	0.49	2.54	6.1	44.0	0.69	53.4
10-May	2.74	6.33	5.00	156	0.85	1.39	3.41	5.87	3.11	92.6	1.24	3.97	5.8	41.0	0.78	52.2
15-May	1.41	3.45	2.34	24	0.28	0.14	0.41	0.69	0.39	16.0	0.27	1.92	4.4	27.0	0.49	28.6
26-May	1.86	4.22	2.76	30	0.22	0.13	0.70	0.57	0.33	10.8	0.24	1.46	3.7	31.0	0.45	42.9
31-May	1.50	3.76	1.61	11	0.21	0.10	0.30	0.62	0.32	13.7	0.22	1.78	4.7	28.1	0.62	22.9
5-Jun.	3.67	5.36	4.47	23	0.19	0.13	0.51	0.66	0.35	14.4	0.28	2.41	8.2	45.6	0.82	78.4
10-Jun.	5.35	5.55	3.92	9	0.12	0.05	0.22	0.27	0.20	7.5	0.17	2.38	7.2	36.2	0.67	49.6
5-Jul.	0.72	1.99	0.90	26	0.11	0.04	0.19	0.22	0.12	3.4	0.08	0.62	2.1	7.2	0.12	8.3
29-Aug.	1.35	3.32	2.43	46	0.13	0.06	0.65	0.28	0.20	13.0	0.14	2.45	6.5	38.6	0.62	40.4
5-Sep.	1.78	4.05	3.11	15	0.22	0.11	0.94	0.51	0.29	11.0	0.23	1.58	4.9	24.7	0.51	33.6
26-Oct.	1.07	2.45	3.52	30	0.17	0.14	1.30	0.64	0.39	14.8	0.25	2.13	6.9	46.0	0.80	84.3
3-Nov.	1.34	3.84	1.79	22	0.14	0.10	0.44	0.59	0.25	10.9	0.16	0.94	2.3	17.0	0.28	22.3
Geometric Mean	1.76	4.01	2.78	31	0.22	0.14	0.65	0.64	0.37	14.1	0.25	1.98	5.1	30.4	0.63	40.9
Arithmetic Mean	2.13	4.32	3.11	42	0.26	0.24	0.88	1.08	0.61	21.2	0.33	2.28	5.7	34.6	0.74	49.4
Min.	0.72	1.99	0.90	9	0.10	0.04	0.19	0.22	0.12	3.4	0.08	0.43	1.7	7.2	0.12	8.3
Max.	5.77	9.36	6.85	156	0.85	1.39	3.41	5.87	3.11	92.6	1.26	4.99	11.3	86.8	1.63	113.4

Table 2. Comparison of metal contents and crustal enrichment factors in atmospheric particulate matters with other remote sites.

Elements	This study ¹		Rural coast ²		Pacific island ³	
	Conc.*	E. F.** Mean(range)	Conc.	E. F.	Conc.	E. F.
Na, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.22	1.02(0.4~1.9)	3.10	18.1	5.2	1800
Mg, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.14	0.85(0.7~1.4)	0.57	2.18	0.65	300
Al, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.64	1	1.43	1	0.021	1
Fe, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.37	0.94(0.7~1.3)	0.92	1.11	0.018	0.84
Mn, mg/m^3	14.1	1.33(0.7~4.8)	22.6	1.60	0.29	0.96
Co, mg/m^3	0.25	1.12(0.6~1.9)	0.55	1.25	0.0076	0.93
Ni, mg/m^3	1.98	2.48(0.5~7.1)	2.50	2.00		
Cu, mg/m^3	5.1	8.96(1.1~30)	4.68	4.84	0.044	3.2
Zn, mg/m^3	30.4	50.0(7.3~147)	52.0	43	0.18	13
Cd, mg/m^3	0.64	827(111~3609)	0.55	158	0.0035	130
Pb, mg/m^3	40.9	675(94~2106)	78.0	358	0.12	40

- 1 : Geometric mean concentration and enrichment factor of 22 samples.
- 2 : Choi et al.(1989). Mallipo, Korea. Geometric mean conc. and e.f. of 25 samples
- 3 : Duce et al.(1983). Enewatek Atoll, North Pacific island. Geometric mean conc. and e.f. of 55 samples.
- * : concentration units are shown at right side of element name.
- ** : E. F. = $(X/Al)_{\text{aerosol}} / (X/Al)_{\text{crust}}$

Table 3. Linear correlation coefficients for aerosol samples.

	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Mass	Na	Mg	Ca	Al	Fe	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
SO ₄ ²⁻	0.90														
NO ₃ ⁻	0.86	0.89													
Mass	0.11	0.31	0.34												
Na	0.37	0.59	0.56	0.61											
Mg	0.30	0.48	0.48	0.60	0.97										
Ca	0.36	0.57	0.65	0.62	0.92	0.92									
Al	0.31	0.49	0.49	0.59	0.98	1.00	0.91								
Fe	0.32	0.50	0.50	0.60	0.98	1.00	0.92	1.00							
Mn	0.40	0.58	0.58	0.63	0.98	0.99	0.93	0.99	0.99						
Co	0.36	0.54	0.55	0.62	0.98	0.99	0.91	0.99	0.99	0.99					
Ni	0.41	0.46	0.55	0.67	0.66	0.67	0.61	0.66	0.69	0.73	0.75				
Cu	0.46	0.35	0.52	0.47	0.22	0.22	0.23	0.21	0.24	0.31	0.31	0.81			
Zn	0.55	0.55	0.67	0.54	0.37	0.35	0.41	0.34	0.37	0.46	0.45	0.84	0.87		
Cd	0.24	0.25	0.32	0.53	0.24	0.24	0.24	0.23	0.26	0.31	0.34	0.81	0.81	0.83	
Pb	0.38	0.37	0.49	0.44	0.32	0.33	0.34	0.32	0.35	0.41	0.43	0.79	0.76	0.89	0.85

수록 활성화된다(천만영 외, 1992). 그림 1은 암모늄 이온과 황산염 이온 및 질산염 이온의 상관 관계인데 먼 저 황산염 이온과 질산염 이온이 각각 암모늄 이온과 양호한 직선 관계를 보이는 것은 이들 이온이 대기 중에서 산-염기 반응으로 ammonium sulfate와 ammonium nitrate 혹은 이들의 혼합물로 존재함을 나타낸다. 그리고 회귀식에서 절편이 있는 것은 암모늄 이온과 결합하지 않는 황산염 및 질산염 이온도 존재함을 나타낸다.

대기 중 입자상 금속의 계절적인 변화를 파악하기 위하여 각 계절별 평균값과 표준편차 값을 표 4에 계산하였고 특히 황사가 관측되었던 3월 말과 5월 초 사이의 시료에 대한 값도 함께 열거하였다. Al과 양호한 상관 관계를 보였던 원소들(Na, Mg, Ca, Fe, Mn, Co)의 농도는 봄철이 다른 계절보다 3배 이상의 농도를 보이고 황사 시기에는 봄철 평균값보다 1.5~2배 가량 높은 농도를 보인다. 암모늄, 황산염 및 질산염 이온의 농

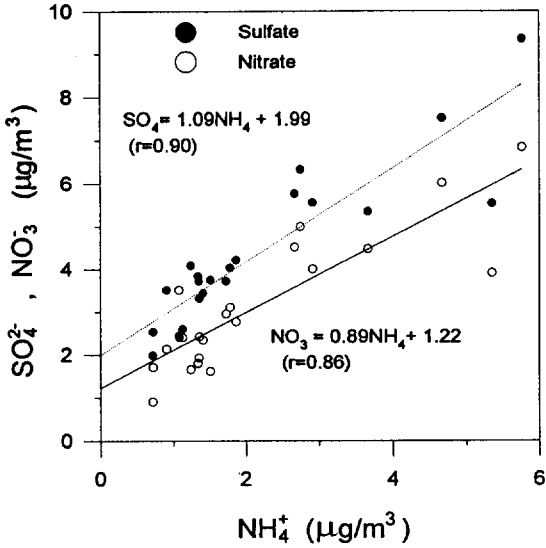


Fig. 1. Scatter plots of sulfate and nitrate ions with ammonium ion. Best fitted linear regression lines and equations are also depicted.

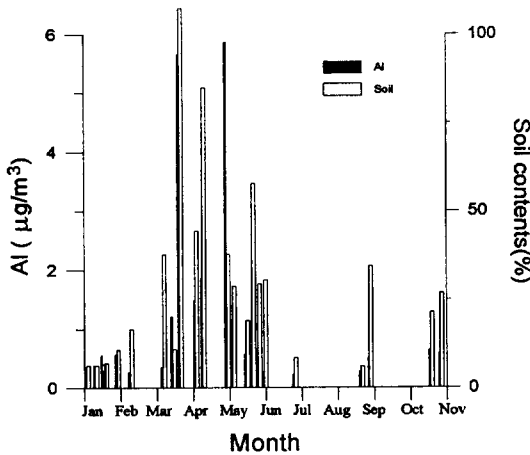


Fig. 2. Variations of Al and soil contents in the Mt. Soback atmosphere.

도도 봄철에 가장 높았고 황사 시기에 약간 더 증가하였으나 다른 계절과의 차이가 크지는 않았다. Cu, Zn, Cd 및 Pb는 각 계절의 평균값이 거의 유사한 수준으로 황사 시에도 농도가 크게 변화하지 않았다. 총 대기분진 중 토양 성분의 함량을 Al농도와 총 부유 분진의 농도를 통하여 구할 수 있고 대개 토양 중 Al의 함량은 8% 정

도이므로 이 값을 이용하면 조사 지역 대기 분진 중 토양 성분이 차지하는 비율은 10~107%까지 넓은 범위의 값을 보여준다. 이 값의 계절적인 변화를 그림 2에 Al 농도와 함께 도시하였는데 봄철에 최대 함량을 보이고 겨울철에 최소값을 보인다. 이는 황사가 관측된 시기 뿐만 아니라 봄철에 전반적으로 높은 토양 함량을 나타내 주는 것으로 시료 포집 시의 지상풍의 방향과 속도가 전반적으로 유사하였다는 점을 고려할 때 주변 토양에서 비산된 입자만으로는 설명하기 어렵고 장거리를 이동해 온 토양 입자들도 어느정도 포함될 가능성을 시사한다. 태평양에서 관측된 토양 성분의 계절적인 변화는 조사 지점과 유사하게 봄철에 최대값을 나타내고 시간이 지남에 따라 급격히 함량이 줄어드는 것을 보여주었고 이들의 기원이 아시아 대륙에서 편서풍과 함께 이동하는 황사와 관련하는 것으로 보고하고 있다(Uematsu et al., 1983).

3.2 대기 중 금속 원소의 기원

대기 중의 어떤 금속의 기원을 알기 위해서 널리 쓰이는 방법은 선택한 기원 물질에서의 농도와 대기 중의 농도를 비교하는 것이다. 토양 기원의 경우 지각 물질 축

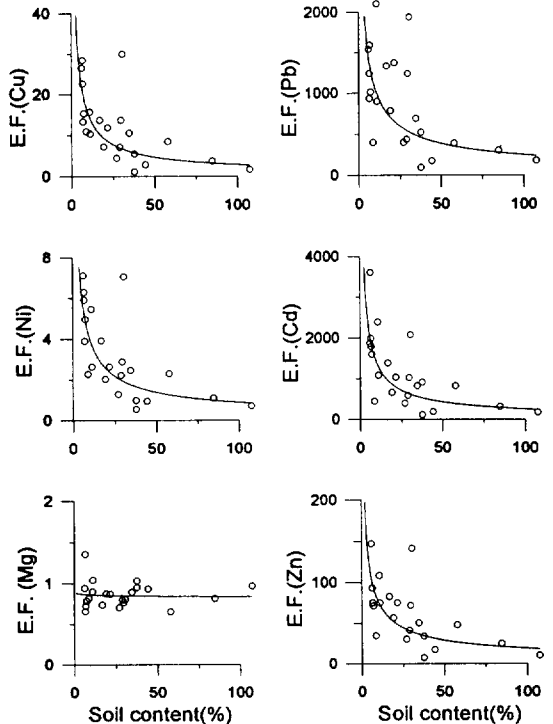


Fig. 3. Relationships between enrichment factors of metals and soil contents.

은 토양의 값과 비교하여 대기 중의 농축정도를 판단한다. 이러한 농축인자는 지각 물질에서의 그 금속의 농도와 기준 원소의 농도 사이의 비율과 대기 중의 그것과 나누어 계산된다. 본 연구에서는 Al을 토양 기원에 대한 기준 원소로 하여 다음과 같은 식에서 농축인자를 계산하였다.

$$\text{농축인자} = \frac{\frac{\text{대기 중의 금속 원소 농도}}{\text{대기 중의 Al 농도}}}{\frac{\text{지각 물질에서의 금속 원소 농도}}{\text{지각 물질에서의 Al의 농도}}}$$

표 2에 각 원소의 농축인자의 평균값과 범위를 나타내었는데 Na, Mg, Fe, Ca, Mn, Co의 농축 인자는 2 이하로 이들 원소들이 대부분 토양 기원을 갖는 것으로 보인다. 앞의 상관 관계를 나타내는 표 3에서도 이들 원소 사이의 상관 관계가 매우 양호함을 보였다. Ni, Cu, Zn, Cd, Pb은 토양 기원보다는 대기에 농축된 원소들로 나타나고 이들 역시 상호 상관 관계가 매우 높은 것으로 나타났었다.

Na 및 Mg은 해양이나 연안에서는 지각 물질에 대한 농축 인자가 매우 컸는데(표 2) 본 연구 지역에서는 이들이 지각 물질과 서로 유사한 조성을 보였다. 이들 원소들은 주로 해양 입자와 관계있는 것으로 보고 되었으며

Table 4. Seasonal variations of concentrations and crustal enrichment factors.

	NH ₄ ⁺ 1	SO ₄ ²⁻ 1	NO ₃ 1	Mass 1	Na 1	Mg 1	Ca 1	Al 1
Concentrations								
Winter	1.13(0.34)*	3.15(0.72)	2.21(0.49)	49(22)	0.17(0.04)	0.08(0.03)	0.47(0.2)	0.39(0.14)
Spring	2.76(1.54)	5.52(1.99)	3.89(1.86)	50(50)	0.41(0.24)	0.47(0.52)	1.38(1.05)	2.03(2.17)
Summer	2.77(2.13)	4.05(1.71)	2.93(1.61)	26(15)	0.14(0.04)	0.07(0.04)	0.39(0.21)	0.36(0.21)
Autumn1.	40(0.36)	3.44(0.87)	2.81(0.90)	22(8)	0.18(0.04)	0.12(0.02)	0.89(0.43)	0.58(0.07)
Yellow sand Period	3.52(1.50)	6.76(1.77)	5.10(1.24)	66(61)	0.61(0.25)	0.87(0.59)	2.28(0.85)	3.72(2.37)
Enrichment factor								
Winter					1.4(0.3)	0.9(0.3)	2.1(1.4)	
Spring					0.9(0.5)	0.9(0.1)	1.4(0.6)	
Summer					1.3(0.3)	0.8(0.1)	1.9(1.2)	
Autumn					0.9(0.3)	0.8(0.1)	2.4(1.1)	
Yellow sand period					0.6(0.2)	0.9(0.1)	1.2(0.5)	

	Fe 1	Mn 1	Co 2	N 2	iCu 2	Zn 2	Cd 2	Pb 2	No. of sample
Concentrations									
Winter	0.25(0.10)	9.51(3.96)	0.20(0.08)	2.45(0.9)	6.19(2.44)	33.0(14.8)	0.98(0.43)	54.4(35.7)	n=6
Spring	1.12(1.16)	37.2(33.2)	0.52(0.43)	2.54(1.48)	5.50(2.81)	38.8(22)	0.72(0.41)	49.3(31.9)	n=9
Summer	22(0.09)	9.60(5.07)	0.17(0.09)	1.96(0.90)	6.01(2.67)	31.9(16.9)	0.55(0.30)	44.2(28.9)	n=4
Autumn	0.31(0.07)	12.2(2.2)	0.21(0.05)	1.55(0.60)	4.68(2.29)	29.2(15.0)	0.53(0.26)	46.7(33.0)	n=3
Yellow sand Period	2.01(1.27)	62.9(34.1)	0.85(0.46)	3.31(1.44)	5.95(1.73)	41.2(12.4)	0.75(0.36)	57.1(30.1)	n=4
Enrichment factor									
Winter	1.0(0.2)	1.4(0.2)	1.5(0.2)	5.1(1.0)	18(6)	87(14)	2129(803)	1371(431)	
Spring	0.9(0.1)	1.2(0.3)	0.9(0.2)	1.5(0.8)	5(3)	35(23)	540(357)	422(276)	
Summer	1.0(0.2)	1.7(0.8)	1.4(0.4)	4.8(2.6)	20(9)	99(55)	1353(754)	1282(654)	
Autumn	0.9(0.2)	1.3(0.1)	1.1(0.2)	2.1(0.7)	9(4)	52(22)	754(325)	823(502)	
Yellow sand period	0.9(0.0)	1.1(0.2)	0.7(0.1)	0.8(0.3)	2.3(1.2)	15(7)	197(83)	189(86)	

concentration unit 1 ; (Ag/m³) concentration unit 2 ; (mg/m³)
* : mean(Standard deviation)

로 이 지역에는 해염 입자의 영향이 거의 없음을 알 수 있다(Arimoto et al., 1985). 이 지역의 강우에서도 해염 입자의 영향이 거의 없다고 보고된 바 있다(최재천 외, 1994). 대기 중에 농축된 원소들의 농축 인자를 오염원이 없는 다른 지역과 비교해 보면(표 2) 서해안 만리포 지역에 비하여 이들 원소들이 2배 이상 농축되어 있고, 태평양 보다는 3~12배 가량 농축되어 있다. 본 조사 지역이 고산 지대이고 특정한 오염원이 없는 곳임을 생각할 때 이들 원소들이 먼 오염원에서 장거리 이동되어 왔음을 의미한다. 특히 서해안 만리포 지역이 중국쪽에서 이동된 오염 물질을 대표한다면 이 지역에 이동된 오염 물질들은 주된 바람 방향인 북서쪽에 위치하는 수도권 대기의 영향을 함께 반영하는 것으로 생각된다. 물론 이 농축 인자 값은 Al에 대한 상대적인 비율에 의해 계산된 값이고, 대기 중 Al은 조대 입자에 주로 분포하고 농축된 원소들은 주로 미세 입자에 분포하므로 고산지역으로 이동하면서 입자 크기 차이에 의해 분급(sorting)이 일어날 수 있어 농축 인자의 차이가 무의미 할 수도 있다.

농축 인자의 계절적인 변화를 나타낸 표 4를 보면, 대기 중에 농축된 원소들은 봄철에 최소값의 농축 인자를 보이고 특히 황사 기간에는 Cu, Zn, Cd의 농축 인자가 태평양의 값과 유사한 수준으로 낮은 값을 보인다. 그러나 Pb은 이 때에도 농축 인자가 4배 가량 크다. 즉, 대기 중 토양 입자 함량이 크게 증가하는 봄철에는

이들에 의해 대기 중의 금속들이 희석되어 금속의 농도는 계절에 따라 차이가 없으나 농축 인자는 이 계절에 최소 값을 보인다. 이러한 양상은 그림 3에서 잘 볼 수 있는데 토양 입자 함량이 증가함에 따라 토양 기원 원소인 Mg의 농축인자는 일정하나 대기 중에 농축된 원소들의 농축인자는 급격하게 감소한다.

위에 열거한 조사 지역 대기 중의 입자상 물질의 특성을 요인 분석(factor analysis)에 의해 잘 표현할 수 있다(Gaarenstroom et al., 1977). 표 5는 Varimax 회전법에 의한 요인 분석 결과인데 4개의 요인으로 전체 변이의 95%를 설명할 수 있었다. 첫번째 요인은 Na, Mg, Ca, Al, Fe, Mn, Co에 큰 부하값을, Mass와 Ni에 중간 크기의 부하값을 보이는 것으로 토양 입자에 의한 영향으로 해석되고, 두번째 요인은 Ni, Cu, Zn, Cd, Pb에 높은 값이, Mass에 중간 값이 부여되는 것으로 일차 오염물질(primary contaminants)에 의한 영향을 반영한다. 세번째 요인은 암모늄, 황산염, 질산염 이온에 큰 부하값이 적용되는 것으로 이 요인은 대기에 방출된 후 이동 중에 생산된 이차 에어로졸을 의미한다. 마지막 요인은 Mass에 의한 것으로 Mass는 첫째와 두번째 요인과도 어느 정도 관련 있으므로 본 연구에서 분석하지 못한 다른 입자상 물질(예를 들면 탄소)로 생각된다.

Table 5. Factor analysis loadings: rotated four-factor solutions.

Elements	1	2	3	4	Communality
NH ₄ ⁺	0.14	0.23	0.93	-0.10	0.95
SO ₄ ²⁻	0.34	0.16	0.89	0.08	0.94
NO ₃ ⁻	0.33	0.30	0.85	0.09	0.94
Mass	0.50	0.41	0.01	0.75	0.98
Na	0.94	0.12	0.24	0.12	0.98
Mg	0.98	0.14	0.13	0.07	0.99
Ca	0.87	0.12	0.30	0.21	0.91
Al	0.98	0.13	0.15	0.07	1.00
Fe	0.97	0.16	0.15	0.06	1.00
Mn	0.94	0.22	0.24	0.10	0.99
Co	0.95	0.24	0.18	0.06	1.00
Ni	0.54	0.79	0.16	0.11	0.96
Cu	0.04	0.88	0.26	0.15	0.87
Zn	0.17	0.87	0.39	0.13	0.95
Cd	0.11	0.94	0.01	0.13	0.91
Pb	0.20	0.90	0.17	-0.08	0.89
Fraction of total variance	0.62	0.20	0.11	0.03	0.95
Possible sources	Soil particles	Primary contaminants	Secondary aerosols	Others	

4. 결 론

소백산 고산 지역에서 93년 1월부터 11월까지 총 22개의 대기 분진을 포집하여 금속 원소를 분석하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

소백산 대기 중의 금속 원소 농도는 고산 지역이고 주변에 오염원이 없는데도 불구하고 서해안 만리포 지역과 유사한 수준을 보이나 토양 기원 원소인 Al에 대한 상대적인 농도는 오히려 높게 나타났으며 농축인자가 2배 이상이었다. 이는 만리포 대기 중의 금속 오염 물질이 주로 중국쪽에서 유래한다고 가정할 때 소백산 대기 중의 오염물질은 여기에 수도권 대기 중의 금속 오염물질이 함께 포함되는 것으로 생각할 수 있다. Na 및 Mg의 농축 인자는 이 지역의 대기에 해염 입자의 영향이 거의 없음을 지지해주고, 토양 입자의 함량은 봄철에 최대이고 겨울철에 최소값을 보였다. 일차 오염물질로 해석되는 Ni, Cu, Zn, Cd, Pb의 농축 정도는 봄철에 가장 낮았으며 이는 토양 입자의 함량이 증가함에 따라 오염 기원 금속들이 토양 입자에 의해 희석된 효과로 해석되었다. 암모늄, 질산염 및 황산염 이온의 농도는 서로 상관 관계가 매우 양호하였으며 금속원소 및 부유분진 총량과는 관련성이 없었다. 이들의 존재 형태는 대기 중의 기체상과 입자상 사이의 산-염기 반응에 의해 결정된다. 요인 분석 결과 소백산 대기 중 입자상 물질들은 토양 입자, 일차 오염물질(primary contaminants), 이차 에어로졸 및 본 연구에서 분석하지 못했으나 총 부유분진 량에 크게 영향을 수 있는 물질(예를 들면 탄소)로 구성되어 있으며 이들이 전체 변이의 95%를 설명할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 서양화, 구자공(1992) 대기 분진의 무기 화학적 조성 성분과 Chemical Mass Balance에 의한 오염원 기여도 산출, 한국대기보전학회지, 8(2), 112-120.
- 이선기, 최재천, 이민영, 최만식(1995) 소백산 대기 중 입자상 물질의 화학적 특성에 관한 연구(I)-이온 성분의 분포와 거동을 중심으로-, 한국대기보전학회지, 11(2), 179-184
- 정용, 장재연, 주의근(1987) 도시 대기 중 중금속에 관한 연구-서울시 신촌지역을 중심으로-, 한국대기보전학회지, 3(2), 18-26.
- 천만영, 강병욱, 김희강(1992) 도시 대기중에서 NH_3 , $\text{NO}_3(\text{s})$ - $\text{HNO}_3(\text{g})$ - $\text{NH}_3(\text{g})$ 의 평형에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(3), 198-203.
- 최만식, 조성록, 이동수(1989) 서해안 대기 분진의 화학 조성 및 기원에 대한 연구(1), 한국대기보전학회지, 5(2), 72-83.
- 최재천, 이민영, 이선기(1994) 고산지역 강수의 화학 성분 특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 10(1), 64-72.
- Arimoto, R., R.A. Duce, B.J. Ray and C.K. Unni(1985) Atmospheric trace elements at Enewetak atoll: 2. Transport to the ocean by wet and dry deposition, J. Geophys. Res., 90(D1), 2391-2408.
- Duce, R. A., R. Arimoto, B.J. Ray, C.K. Unni and P.J. Harder(1983) Atmospheric trace elements at Enewetak atoll: 1. Concentrations, sources and temporal variability, J. Geophys. Res., 88, 5321-5342.
- Gaarenstroom P.D., S.P. Perone and J.L. Moyers(1977) Application of pattern recognition and factor analysis for characterization of atmospheric particulate composition in southwest desert atmosphere, Environ. Sci. & Tech., 11(8), 795-800.
- Lowenthal, D. H. and K.A. Rahn(1988) Tests of regional elemental tracers of pollution aerosols. 2. Sensitivity of signatures and apportionments to variations in operating parameters, Environmental Sci. & Tech., 22, 420-426.
- Moyers, J. L., L.E. Ranweiler, S.B. Hopf and N. E. Korte(1977) Evaluation of particulate species in southwest desert atmosphere, Environ. Sci. & Tech., 11(8), 789-795.
- Rahn, K.A., and D.H. Lowenthal(1983) Elemental tracers of distant regional pollution aerosols, Science, 223, 132-139.
- Uematsu, M., R.A. Duce, J.M. Prospero, L. Chen, J.T. Merrill and R.L. McDonald(1983) Transport of mineral aerosol from Asia over the North Pacific ocean, J. Geophys. Res., 88(c9), 5343-5352.