

산성화 과정이 황사입자 내 금속성분의 용해도에 미치는 영향: 실험실 연구결과

Impact of Acidification on the Solubility of Metal Species in Asian Desert Dusts: Results from Laboratory Experiments

심수영 · 박승식* · 김덕래¹⁾ · 이석조¹⁾

전남대학교 환경공학과, ¹⁾국립환경과학원 기후변화연구부

(2012년 11월 6일 접수, 2012년 12월 4일 수정, 2013년 1월 29일 채택)

Soo-Young Sim, Seung Shik Park*, Deok-Rae Kim¹⁾ and Suk-Jo Lee¹⁾

Department of Environmental Engineering, Chonnam National University

¹⁾*Climate Change Research Division, Climate and Air Quality Research Department,
National Institute of Environmental Research*

(Received 6 November 2012, revised 4 December 2012, accepted 29 January 2013)

Abstract

Because some particulate matter emission sources may inherently produce soluble species, or some soluble species may be produced during atmospheric transport, it is important to understand the origin of a particles's solubility when water-soluble tracers are used in source apportionment studies. Laboratory experiments were performed on three types of soils (Mongolia grassland, Mongolia desert, and Korean rural soils), to study the impact of acidification by nitric acid vapor on the solubility of metals in the soils. To achieve this goal, concentrations of water-soluble metals (Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, and Fe) in the soils measured before and after acidification. Contributions of concentrations of water-soluble metal species before and after acidification attack to their total concentrations varied little with soil type. Concentrations of water-soluble Mg, Al, K, Ca, Mn, and Fe from the soils after interaction with nitric acid vapor increased, with significant increases in soluble Ca and Mn for all soil types suggesting soil acidification enhances the amount of leachable metal species in soil dust. There was little increase in water-soluble Na and K after acidification for each soil type. This experiment demonstrates that quantities of water-soluble metal species in particulate matter are produced under high gaseous nitric acid conditions.

Key words : Mongolia desert soils, Domestic rural soils, Acidification, Water-soluble metal species

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)62-530-1863, E-mail : park8162@chonnam.ac.kr

1. 서 론

대기 에어로졸 입자는 탄소화합물 및 수용성 이온 성분들의 복잡한 혼합물들로 이루어져 있으며, 직접적으로 태양에너지를 흡수 또는 산란함으로써 또는 간접적으로 구름 응결핵으로 작용함으로써 지구 기후 변화에 영향을 미친다 (Jacob and Winner, 2009; Andreae and Rosenfeld, 2008). 대기 에어로졸 입자의 수용성 성분들은 지구의 생물지구화순환에서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있으며, 다양한 습도 조건에서 입자크기에 영향을 미친다. 수용성 이온 성분들은 주로 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ 및 K^+ 로 이루어져 있으며, 이들의 용해도는 대기 중에서 일어나는 중요한 화학반응들에 영향을 준다. Zhuang *et al.* (1992)에 의하면 수용성 Fe (II) 성분은 대기 입자의 황 순환에 상당한 역할을 한다. 그리고 수용성 이온 성분들의 대기 흡식·진식 침적과정은 해양 수중 생물에 한계 영양소(철 및 질산염)를 운반하는 주요 기작으로 알려져 있다 (Baker *et al.*, 2006; Chuang *et al.*, 2005). 주로 고체 상태로 존재하는 에어로졸 입자들은 액상으로 존재하는 에어로졸 입자들과 다른 화학반응을 수반한다 (Gibson *et al.*, 2006). 따라서 에어로졸 입자의 친수성질은 대기 이동 중 에어로졸 입자의 화학반응을 결정하는데 중요한 변수가 된다.

대기 에어로졸 입자에 존재하는 수용성 이온 성분들은 보통 오염원 기어도 평가에서 중요한 부분을 차지한다. 일반적으로 황산염 입자는 2차 유기에어로졸 입자의 생성과 관련이 있으며 (Linuma *et al.*, 2004), 수용성 Na^+ 성분은 해염입자의 지시자(tracer)로 수용성 K^+ 성분은 생체소각의 지시자로 사용된다. 각각 구성 물질로 알려진 Al, Si, Fe, Mg, Ca와 같은 금속성분들은 조대입자(2.5~10.0 μm)에서 주로 관측이 되며, 수용성 지시자 성분들의 존재는 에어로졸 입자의 성질에 따라 달라지며 에어로졸 입자의 용해도 기원을 이해하는데 중요하다. 예를 들어, 어떤 수용성 물질들은 입자상 배출 오염원을 통하여 생성되지만 어떤 수용성 성분들은 대기 중에서 2차적으로 생성된다. 대기 이동 중 일어나는 산성화과정이 대기 입자를 구성하는 화학적 성분들의 용해도를 증가시키는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 대기 입자상에서 질산가스의 상호작용이 Ca 또는 Mg의 용해도를

증가시켜 에어로졸 내 수분함수율 증가 및 에어로졸의 화학적 성질을 변화시킨다고 하였다 (Grassian, 2002; Song and Carmichael, 2001). 그러나 에어로졸 입자의 산성화가 Fe, Na, Al 및 K와 같은 수용성의 금속 지시자들을 용출하는지에 대해서는 분명하지 않기 때문에 다양한 환경에서 측정된 대기분진에 대해서 연구가 필요하다. Fe는 해양의 한계 영양소로 알려져 있으며 질산가스에 의하여 상당히 영향을 받으며 이 과정이 수생생물 유기체의 생명주기에 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 또한 Al은 대기 에어로졸의 주요 금속성분으로 생물학적 이용 효능성이 증가하면 수중 유기체에 영향을 미칠 수 있다. 수용성 Na^+ 와 K^+ 이온은 해염입자 및 생체소각을 통하여 직접적으로 대기에 배출되기도 하지만, 대기 이동 중 에어로졸 입자의 산성화로 인하여 상당한 양의 수용성 Na^+ 와 수용성 K^+ 가 생성될 수 있다. 즉, 분진의 대기변환과정은 에어로졸 내 금속성분의 용해도를 변화시켜 배출원의 영향과 관계없이 수용성 금속성분의 농도증가를 초래할 수 있다. 이와 같은 현상의 발생은 에어로졸의 화학적 성상과 일반적인 배출원 지시자와의 관계를 통하여 평가되는 에어로졸 입자의 배출 오염원에 대한 부정확한 결과를 초래할 수 있다. 따라서 대기 중 에어로졸 입자의 이동을 정확하게 설명하고 모사하기 위해서는 이와 같은 기작에 대한 이해가 필요하다.

우리나라에 영향을 주는 주요 황사발원지는 내몽고 고원 39%, 몽골 고비사막 23%, 만주 16%, 중국 황토고원 14%, 타클라마칸 사막 8%로써 몽골지역 사막이 60% 이상을 차지하고 있다고 알려져 있다 (Korea Meteorological Administration, KMA, 2001-2007). 또한 몽골은 고비사막 남쪽을 포함한 전 국토의 약 90%가 사막화가 심각하게 진행되고 있는 지역으로서 몽골에서 발생하는 황사의 빈도 및 강도가 점차 증가하는 추세에 있다 (National Institute of Environmental Research (NIER), 2008). 중국/몽골지역에서 황사 발생 시 풍하지역에서 측정된 대기입자 내 수용성 금속성분들의 절대농도는 증가하는 것으로 보고되고 있으나 (Duvall *et al.*, 2008; Park *et al.*, 2007), 농도증가에 대한 원인은 여전히 명확하지 않다. 따라서 연구에서는 중국/몽골 황사발원지의 풍하지역에서 측정된 대기입자의 수용성 금속성분들의 기원에 대한 이해도를 향상시키기 위하여 대기 이동 중 입자표면

에서 일어날 수 있는 불균일 화학현상을 조사하였다. 연구의 목적을 위하여 우리나라에 영향을 주는 황사 발원지인 몽골 고비사막 지역의 발원지 토양을 채취하여 질산가스에 의한 산성화 과정이 토양입자의 지각원소들의 용해도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 몽골 사막지역 토양과 비교를 위하여 국내 시골 지역 토양을 채취하여 동일한 실험을 수행하였다. 이와 같은 토양 지각원소들의 대기변환과정에 대한 이해는 에어로졸 입자의 수용성 지시자 성분들의 배출원에 대한 정확한 평가를 위한 기초자료로 활용이 가능하다.

2. 연구 방법

2.1 토양시료 채취

본 연구에서는 대기 산성화과정에 의한 토양입자 내 지각원소들의 용해도에 미치는 영향 평가를 위하여 세 종류의 토양(몽골지역 2종(사막지역과 초원지역), 국내시골지역 1종)을 사용하였다. 몽골지역에서 채취한 토양시료의 채취장소 및 방법에 대한 내용은 Kim *et al.* (2010)에 상세히 기술되어 있다. 간단히 정리하면, 토양시료 채취기간은 2008년 7월 21일~8월 25일까지 6주에 걸쳐 이루어졌으며, 시료채취지점은 몽골 고비사막의 사막지역 및 초원지역 (grassland)에서 총 34개의 시료(표토, 0~5 cm)를 확보하였다. 국내시골지역 토양시료는 주변 오염원이 전혀 없는 전라남도 담양군 지역에서 2012년 봄과 여름에 총 9개 채취하였으며, 몽골지역 토양 시료채취방법과 동일하게 이루어졌다.

2.2 토양시료 원소성분 추출 및 분석

2.2.1 토양시료 전처리

채취한 몽골지역 및 국내시골 토양에 대한 원소성분(Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe)의 총 농도분석은 미국 환경청 3051A 방법(US EPA, 2007)을 적용하였다. 토양시료는 250 mesh를 이용하여 체거름한 후 시료 0.4g을 칭량하여 conical tube 15 mL에 넣는다. 그리고 나서 3:1의 부피비로 HNO₃/HCl(3 mL HNO₃/1 mL HCl)을 넣은 후 마이크로파 분해 장치를 이용하여 추출하였다.

2.2.2 토양시료 원소성분 총 농도분석

전처리 후 얻은 추출액은 원심분리기에서 3,000 rpm으로 20분간 원심분리 후 상등액을 취하여 ICP-OES(Perkin Elmer, Optima 4300DV)에 의해 원소성분(Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe)을 정량하였다. ICP-OES 분석 시 Mg, Al, K, Ca, Mn 및 Fe의 검정곡선은 0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 ppm 농도에 대하여 이루어졌으며, 실험결과 모든 원소성분에 대한 상관계수(r) 값은 0.999 이상의 높은 선형관계를 보여주었다. 원소성분 농도의 측정 정밀도는 표준편차 또는 상대표준편차(% RSD)를 구하여 평가하였다. 상대표준편차는 원소성분들의 농도에 따라 큰 차이를 보였으나, 대체적으로 20% 이하의 값을 보였다. 또한 분석의 정확도(quality assurance)를 보증하기 위해 NIST(National Institute of Standards and Technology)에서 제공하는 SRM 1640a를 사용하였다. 분석에 사용된 원소들에서 공인 값과 측정된 값의 편차가 10% 이내 범위에 존재하는 것으로 나타나 분석의 정확성은 신뢰할 만한 수준이었다. 대표적으로 Al, Mn 및 Fe의 분석정확도(측정 값/공인 값)는 각각 1.04, 1.01, 1.02로 확인이 되었다.

2.2.3 토양시료 산성화 전·후 금속성분 분석

토양시료의 산성화 전·후의 금속성분 분석결과를 대기 중 질산가스의 산성화과정이 대기입자 내 수용성 금속성분들의 용해도에 미치는 영향을 평가하기 위하여 산성화 실험을 수행하였다. 채취된 토양시료는 63 μ m mesh체(250 mesh)를 이용하여 건조 처리한 후 두 가지 실험을 수행하였다. 첫 번째는 건조 처리된 토양시료 3 mg을 20 mL 바이알에 넣고 초 순수(18.2 M Ω)로 추출한다(“산 미처리” 토양시료). 두 번째는 체질한 3mg의 토양시료를 4 mL 테플론 용기에 넣는다. 500 mL 용량의 2개의 테플론 용기에 각각 농축 질산(16N, trace metal 급, Fisher Scientific)을 절반정도 채우고 데시케이터(desiccator)의 바닥에 놓아둔다(Duvall *et al.*, 2008). 그리고 데시케이터 안에서 구멍이 뚫린 플라스틱 받침을 500 mL 용량의 테플론 용기위에 놓고 토양시료가 담긴 작은 4 mL 테플론 용기를 받침대 위에 올려둔다. 그리고 나서 데시케이터 뚜껑을 덮고 완전히 기밀 시킨 후 질산증기가 토양시료와 상호 작용하도록 실온에서 24시간 동안 암실에 놓아둔다. 이와 같은 환경에서는 대기가

질산증기로 포화된 상태이므로 산 증기와의 반응이 종료되는 시점으로 수용성 금속의 농도를 관찰한다. 토양시료와 질산증기를 약 24시간 동안 접촉시킨 후 토양시료가 담긴 테플론 용기를 제거하고 산 처리된 토양시료를 초 순수로 추출하였다 (“산 처리” 토양시료). 두 가지 실험을 통해 얻은 산 처리 전·후의 추출액을 각각 ICP-OES에 의하여 7종의 금속원소 (Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe)를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 몽골지역 및 국내시골 토양시료들의 원소성분 특성

표 1은 몽골지역 토양 34개 시료 중 29개 (초원지역 14개, 사막지역 15개) 및 국내시골토양 9개 시료 중 4개의 7종의 금속성분의 농도분석결과를 보여준다. 표 1에서 주석 “a”와 “b”는 각각 산 미처리, 산 처리 토양시료를 물로 추출한 후 분석한 수용성 금속성분들의 농도를 의미하며, “c”는 2.2.2절의 방법에 의하여 분석한 금속성분들의 총 농도를 나타낸다. 몽골 조사지역에서 초원지역 14곳의 Al, K, Mn 및 Fe 성분들의 평균농도는 각각 6599, 1595, 338, 15694 mg/kg으로 사막지역 15곳의 해당 금속성분들의 평균농도보다 높거나 비슷한 수준을 보여준 반면에, Mg와 Ca 성분의 평균농도는 사막지역에서 더 높은 농도수준을 나타내었다. 몽골 황사발원지 지역과 국내시골에서 채취한 토양시료의 금속성분들의 농도비교에서는 국내시골 토양에서 Ca 성분을 제외한 Mg, Al, K, Mn, Fe 성분들의 평균농도가 약 4배 정도 높게 측정이 되었다. 과거에 국내에서 발생한 황사 중 금속성분을 분석한 결과에 의하면 대부분의 금속성분 농도가 증가하였고, 특히 Al, Ca, K, Fe의 토양기원 금속성분이 크게 증가하였다(Park and Cho, 2013; Kim *et al.*, 2009; Park *et al.*, 2007). 그러나 본 연구의 몽골 사막 및 초원지역에서 채취한 토양시료의 금속성분 농도는 중국 황사발원지 토양에서의 금속성분들 농도보다 낮은 것으로 나타났다(Han *et al.*, 2004). 중국 황사발원지 토양의 경우, Mg, Al, K, Ca, Mn 및 Fe 성분들의 평균농도는 각각 13950, 26500, 2050, 94450, 450, 23300 mg/kg이었다. 이와 같은 차이는 아마도 두 지역의 근본적인 토질의 차이와 중국의

급격한 도시화 및 산업화 과정에서 발생된 인위적인 금속성분들의 배출이 황사발원지 토양의 화학적 조성의 변화에 기인된 것으로 판단된다.

3.2 토양입자 산성화에 의한 수용성 금속성분 농도의 영향

Park *et al.* (2007)에 의하면, 2001년 ACE-Asia 기간 중 광주에서 측정된 미세입자에 존재하는 수용성 Na^+ 와 K^+ 의 농도는 황사먼지가 중국/몽골지역으로부터 한반도에 유입되는 경우에 중국, 한반도 및 중국 북쪽으로부터 발생한 분진 에피소드 기간의 기간에 비하여 훨씬 높게 관측되었다. 반면 Chuang *et al.* (2005)의 조사에 의하면 수용성 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 와 달리 수용성 Al와 Fe 성분의 농도는 주요 황사발생기간 중에 높게 나타나지 않았으며, 수용성 Al과 Fe 농도는 K^+ 농도사이에 전혀 상관성이 확인되지 않았다. 이와 같은 현상들은 기간의 유입경로에 따라 상당한 차이를 보이는 것으로 설명하고 있다. 또한 2001년 봄철 ACE-Asia 집중측정기간 중 얻은 결과에 의하면, 고산지역의 먼지에서 황사발원지 인접한 지역의 먼지보다 인위적 활동에 의한 수용성 오염성분 (Na^+ , K^+)들의 양이 훨씬 많이 포함되어 있다고 보고하였다(Duvall *et al.*, 2008). 이것은 기간 이동 중 오염지역에서 배출한 오염물질의 유입 또는 대기변환과정에 의한 농도증가현상에 기인한다고 할 수 있다. 그리고 고산지역에서 측정된 수용성 금속성분들 (Mg, Al, Ca, Mn, Fe)의 농도는 중국/몽골 황사발원지의 인접한 지역에서 채취한 먼지 내 수용성 금속성분들의 농도보다 상대적으로 높게 조사되었다. 두 지점사이의 수용성 금속성분들의 농도차이는 중국/몽골 황사발원지에서 발생한 먼지가 대기이동하면서 질산가스의 산성화 과정에 의하여 금속성분들의 용해도를 증가시켜 고산지역의 수용성 금속성분들의 농도를 향상시켰을 것으로 추정하였다. 그러나 황사발생 시 Mn, Fe 및 Al 성분에 대하여 총 농도에 대한 수용성 금속성분들의 농도 비율은 감소하지만 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 및 K^+ 성분들의 비율은 거의 변하지 않은 상태로 존재한다고 하였다(Duvall *et al.*, 2008).

연구에서는 다음의 화학반응 ($CaCO_3(S)+2HNO_3(g) \rightarrow Ca(NO_3)_2(S)+CO_2(g)+H_2O(g)$) (Grassian, 2002; Song and Carmichael, 2001)에 의하여 황사먼지 내의 Ca와 다른 금속성분들의 용해도에 영향을 미치는지

Table 1. Comparison between water-soluble and total metal concentrations (mg/kg) in Mongolia grassland, desert, and domestic rural soils.

Element	Note	Mongolia grassland soils		Mongolia desert soils		Domestic rural soils (Tamyang)	
		Concentration (range)	% soluble	Concentration (range)	% soluble	Concentration (range)	% soluble
Na	a	777 (321~1515)		749 (N.D.~2111)		723 (1227~2057)	
	b	632 (373~1327)		444 (100~813)		837 (680~1007)	
	c	—		—		—	
Mg	a	42 (20~132)	1.6 (0.8~3.1)	83 (20~283)	2.7 (0.9~7.8)	44 (492~1064)	0.6 (0.3~0.8)
	b	263 (77~670)	9.4 (5.9~14.3)	395 (150~1090)	13.2 (9.1~17.4)	675 (460~1147)	8.2 (5.2~12.9)
	c	2712 (947~5043)		2922 (1335~7411)		8139 (6933~8881)	
Al	a	7 (3~17)	0.13 (0.05~0.36)	5 (2~13)	0.15 (0.02~0.27)	5 (25~66)	0.03 (0.02~0.05)
	b	357 (132~895)	5.3 (3.6~7.6)	193 (21~383)	4.7 (1.1~7.2)	778 (569~1117)	4.1 (3.4~5.5)
	c	6599 (2864~11775)		3968 (1953~8688)		18577 (16130~20241)	
K	a	40 (24~66)	2.6 (1.5~4.4)	34 (N.D.~87)	3.6 (0.0~7.7)	26 (3~9)	0.7 (0.5~0.9)
	b	75 (27~142)	4.2 (2.4~7.4)	59 (27~113)	5.6 (3.0~9.9)	52 (22~76)	1.2 (0.7~1.8)
	c	1595 (898~2268)		1014 (496~1877)		4188 (3342~4974)	
Ca	a	192 (95~361)	5.5 (2.3~13.6)	421 (79~1487)	6.5 (2.5~12.8)	155 (17~40)	3.3 (2.3~4.0)
	b	1569 (487~2773)	37.9 (30.3~49.7)	2285 (534~5370)	40.5 (31.6~48.1)	1991 (1444~2609)	42.1 (33.9~47.4)
	c	4162 (1573~7580)		5767 (1687~16139)		4809 (3047~5760)	
Mn	a	2 (1~5)	0.8 (0.2~1.7)	2 (N.D.~3)	1.0 (0.0~1.8)	2 (109~206)	0.2 (0.1~0.3)
	b	131 (47~266)	40.0 (22.8~48.1)	95 (27~410)	33.5 (20.7~49.4)	265 (197~320)	27.5 (21.7~32.5)
	c	338 (125~820)		200 (76~461)		970 (749~1151)	
Fe	a	7 (N.D.~17)	0.04 (0.00~0.13)	12 (N.D.~30)	0.09 (0.00~0.20)	6 (1~3)	0.01 (0.01~0.02)
	b	217 (57~683)	1.2 (0.5~3.0)	197 (77~350)	1.2 (0.5~2.0)	1541 (1227~2057)	3.5 (2.6~4.1)
	c	15694 (7624~23337)		12683 (5931~21762)		43890 (36002~49949)	

Note: a: water-soluble metals in non-acidified soils (ICP), b: water-soluble metals in acidified soils (ICP), c: total metals in soils (ICP)
 ND: Not detected.

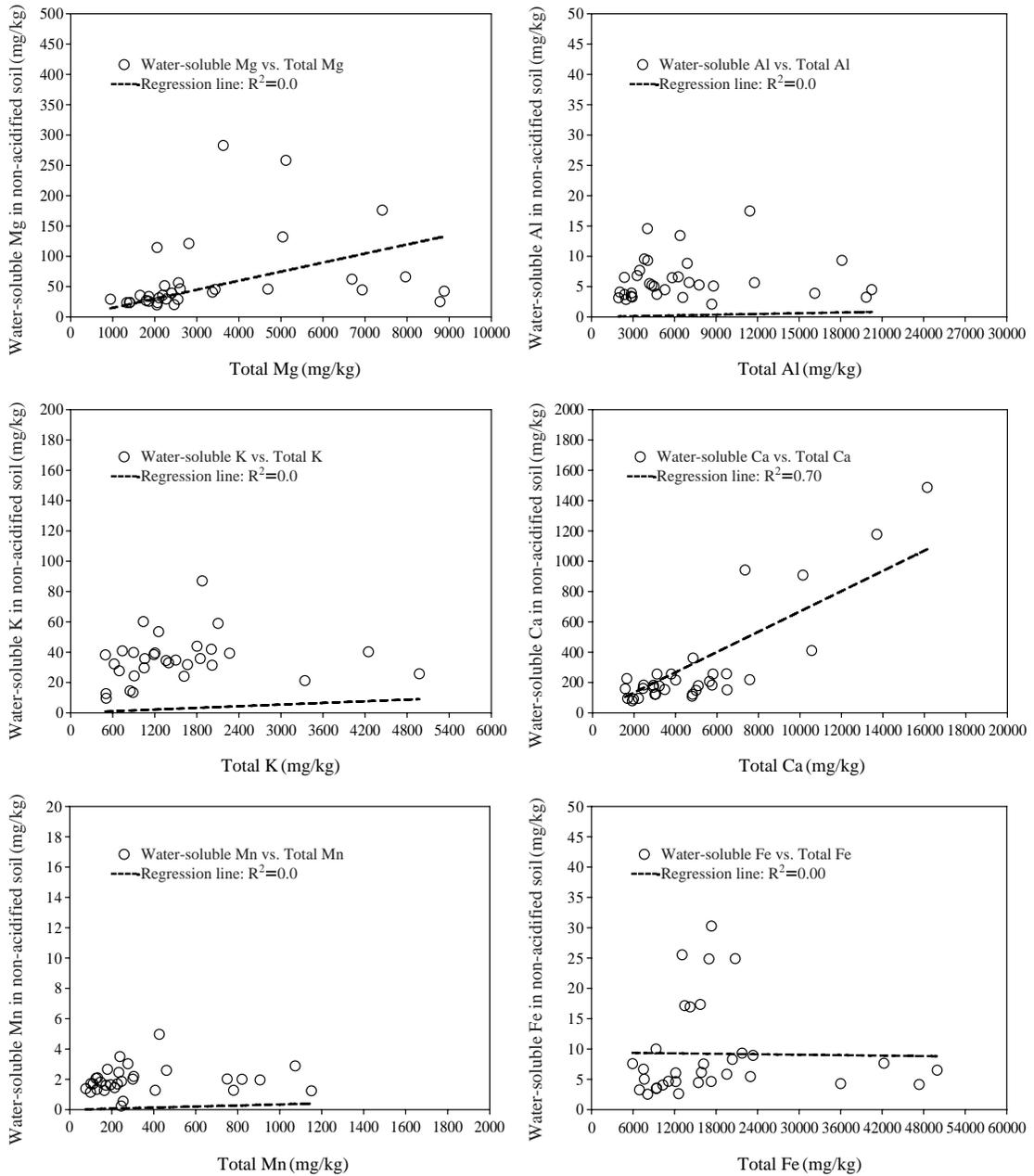


Fig. 1. Relationship between water-soluble metals in non-acidified soils and total metals.

이해하기 위하여 몽골지역 채취 토양 및 국내시골 토양시료에 대하여 산성화여부 실험을 수행하였다. 세 종류의 토양시료 (몽골 초원지역, 몽골 사막지역, 국내시골)에 질산가스를 접촉시키기 전·후의 수용성

금속성분들의 농도 (주석 “a”와 “b”)와 금속성분 총 농도 (주석 “c”)에 대한 분율을 표 1에 포함시켰다. 여기서 산성화 전의 수용성 성분은 초순수로만 처리한 후 ICP-OES로 분석한 결과이다. 표 1의 수용성

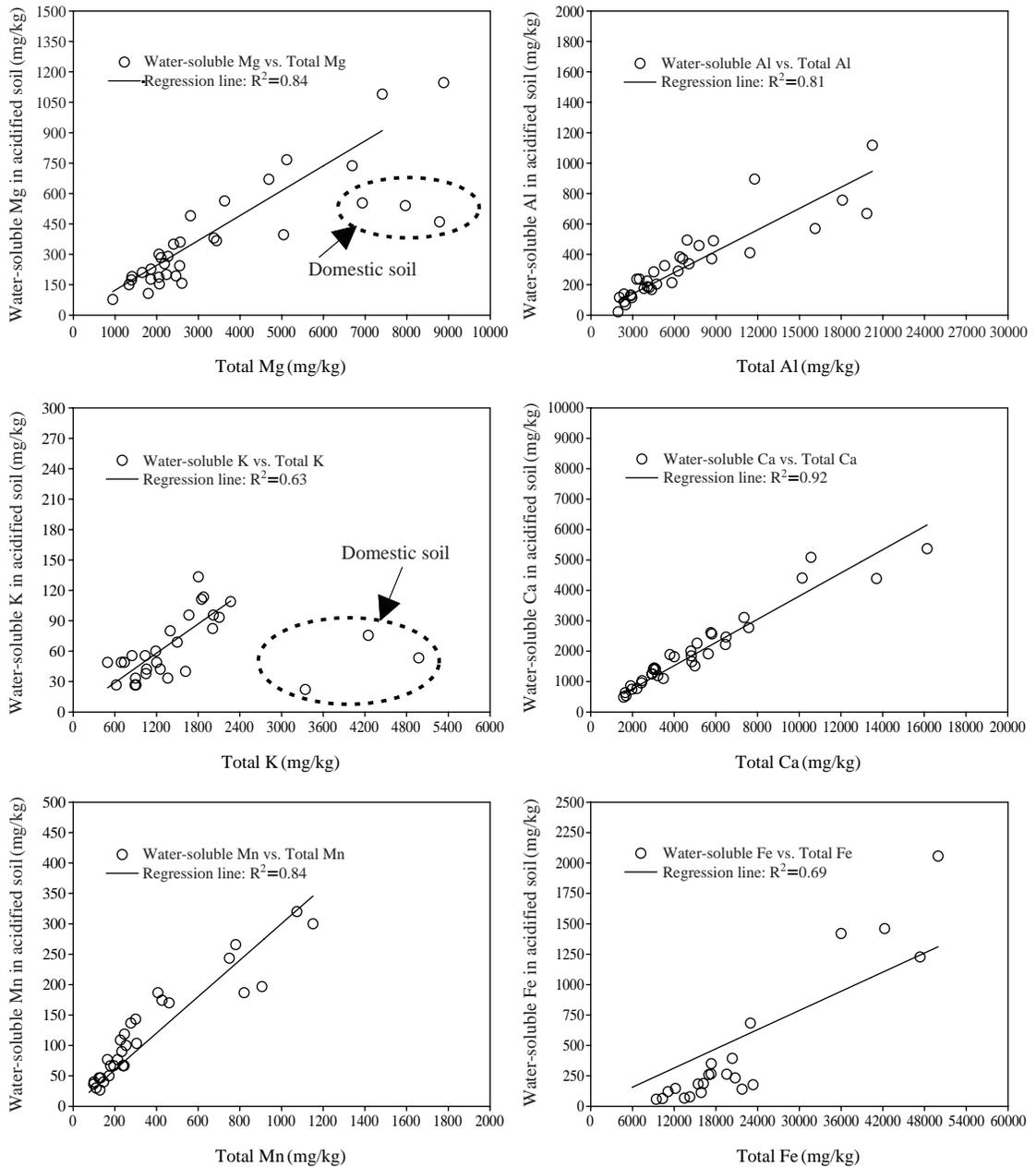


Fig. 2. Relationship between water-soluble metals in acidified soils and total metals.

분율(% soluble)에 대한 값들은 해당 금속성분의 총 농도에 대한 산성화 전·후의 수용성 금속성분의 농도의 비를 나타낸다. 그림 1과 2는 모든 토양시료에 대한 Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe 성분들의 총 농도와 질

산가스에 의한 산성화 과정 전·후의 수용성 성분들의 농도사이의 상관관계를 보여주는 그림이다. 그림 2에서 Mg와 K성분에 대한 회귀선은 국내시골토양 자료 3개를 outlier로 처리한 후 나타낸 것이다. 그림

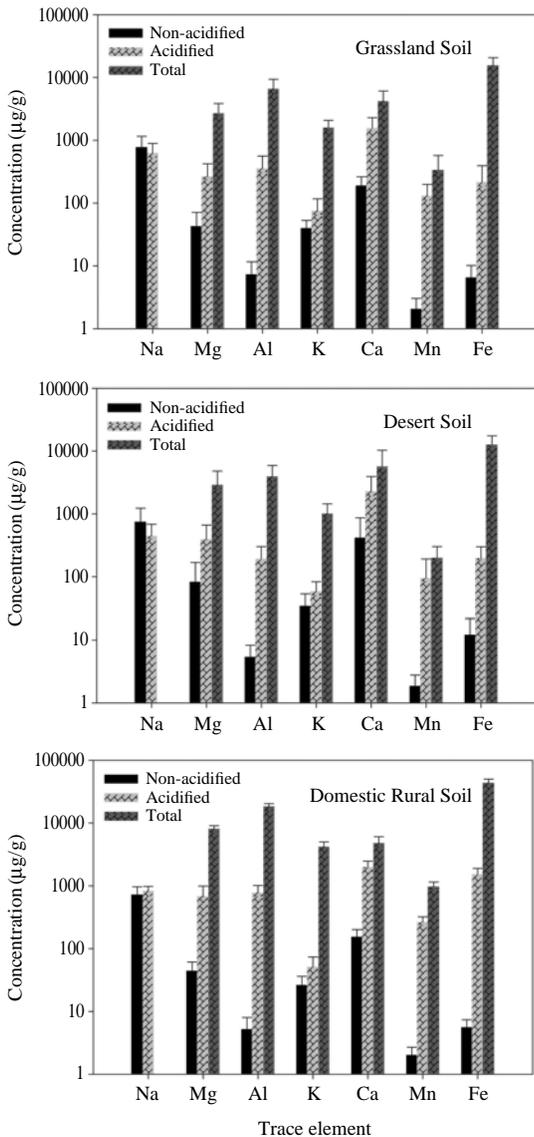


Fig. 3. Water-soluble metals concentrations before and after acidification in Mongolia grassland, desert, and domestic rural soils.

3은 각 토양종류에 대한 금속성분 총 농도와 산성화 전·후 수용성 금속성분들의 농도를 나타낸 그림이다. 그림 1에 의하면 Mg, Al, K, Mn 및 Fe의 경우 두 방법사이의 상관성이 전혀 없는 것으로 조사되었지만, Ca 성분의 경우에는 0.70의 높은 결정계수(R^2)를 보이는 것으로 판단할 때 Ca 입자에 상당한 양의 수

용성 입자가 존재했을 것으로 생각된다. 반면에 산성화 과정을 거친 후 토양입자 내 수용성 금속성분들의 농도는 금속성분의 총 농도와 매우 높은 상관관계를 나타내었다(그림 2). 두 농도사이의 Mg, Al, K, Ca, Mn 및 Fe 성분의 R^2 값은 각각 0.84, 0.81, 0.63, 0.92, 0.84, 0.69였다. 금속성분의 총 농도와 산성화 후 수용성 농도사이의 높은 R^2 값은 질산가스의 산성화 과정이 금속성분들의 용출량을 증가시키는데 기여하였음을 의미한다.

표 1을 보면 산성화 이전의 토양입자 내 금속성분 총 농도에 대한 수용성 금속성분 농도의 비율은 토양종류에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 전형적인 토양기원물질로 알려진 Al, Mn 및 Fe 성분의 평균 수용성 비율은 각각 0.03 (국내시골토양) - 0.13% (몽골초원토양), 0.2 (국내시골토양) - 1.0% (몽골사막토양), 0.01 (국내시골토양) - 0.09% (몽골사막토양)로 매우 낮은 비율을 나타내었다. Mg와 K 성분의 평균 수용성 비율은 각각 0.6 (국내시골토양) - 2.7% (몽골사막토양), 0.7 (국내시골토양) - 3.6% (몽골사막토양)로 분포하였다. 반면에 Ca성분의 경우는 3.3 (국내시골토양) - 6.5% (몽골사막토양)로 다른 금속성분들에 비하여 많은 양의 수용성 비율이 존재하였다. 표 1과 그림 3에 의하면 토양입자표면에 질산가스가 접촉하게 되면 수용성 금속성분들의 농도가 산성화 과정 이전의 농도보다 확실하게 증가하였으며, 특히 Ca와 Mn 성분의 경우 큰 증가율을 보여주었다. 이것은 산성화 과정이 입자 내 금속성분들의 용해도를 증가시켜 용출량을 증가시켰을 것으로 생각된다. 이 효과는 몽골 초원토양, 몽골사막토양, 및 국내 시골토양에서 비슷하게 나타났다. 산성화 이전의 경우에는, 몽골초원토양의 수용성 Fe, 몽골사막토양에서는 수용성 Na, K, Mn, 및 Fe 성분들이 일부 시료에서 검출이 되지 않았지만, 산성화 과정을 거친 후에 검출이 되었다. 수용성 Na 또는 K 성분에 대해서는 다른 금속성분들에 비하여 질산가스의 영향이 크게 나타나지 않았는데, 이것은 아마도 두 성분들이 이미 쉽게 용해 가능한 형태로 존재했음을 의미한다. 산성화 후 분석한 수용성 Fe와 Mn 농도는 각각 3.3 (국내시골토양) - 6.5% (몽골사막토양), 0.2 (국내시골토양) - 1.0% (몽골사막토양)에서 37.9 (몽골초원토양) - 42.1% (국내시골토양), 27.5 (국내시골토양) - 40.0% (몽골초원토양)로 증가하였다. 다른 금속성분들의 경우는 산성화 과정 전

의 농도와 비교하여 증가는 하였지만 증가율은 크지 않았다. 예를 들어 Al, K 및 Fe 성분의 경우, 수용성 분율은 각각 0.03 (국내시골토양) - 0.15% (몽골사막토양), 0.7 (국내시골토양) - 3.6% (몽골사막토양), 0.01 (국내시골토양) - 0.09% (몽골사막토양)에서 4.1 (국내시골토양) - 5.3% (몽골초원토양), 1.2 (국내시골토양) - 5.6% (몽골사막토양), 1.2 (몽골초원토양) - 3.5% (국내시골토양)로 변화했다. Na의 경우에는 총 농도의 분석이 이루어지 않아서 수용성 분율 산정이 어렵지만 토양입자의 질산가스에 의한 산성화 전·후 농도의 뚜렷한 변화를 발견할 수 없었다. 결론적으로 토양입자 표면에서 일어난 질산가스의 산성화 과정은 수용성 금속성분의 농도 분율을 향상시켰으며 금속성분에 따라 큰 차이를 보여주었다. 그러나 토양종류에 따른 수용성 금속성분 농도의 증가율은 별 차이를 보이지 않았다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 세 종류의 토양시료 (몽골초원토양, 몽골사막토양 확인 및 국내시골토양)에 대해 토양입자가 대기 중에서 질산가스에 노출될 때 Na, Mg, Al, K, Ca, Mn 및 Fe 성분들의 용해도에 미치는 영향을 실험실에서 평가하였다. 토양시료의 산성화 과정에 의해 일어날 수 있는 수용성 금속성분들의 양의 변화를 관찰하기 위하여 산성화 전·후의 토양시료 내 수용성 금속성분과 금속성분의 총 함량을 분석하였다. 질산가스에 의한 토양입자 표면의 산성화 전·후의 토양입자 내 수용성 Mg, Al, K, Ca, Mn 및 Fe 성분들의 농도는 실험한 토양시료 종류에는 큰 영향을 받지 않고 비슷한 결과를 보여주었다. 산성화 이전의 수용성 Mg, Al, K, Ca, Mn 및 Fe 성분들의 평균농도는 각각 해당 금속성분의 총 농도 중의 0.6~2.7%, 0.03~0.15%, 0.7~3.6%, 3.3~6.5%, 0.2~1.0%, 0.01~0.09%를 차지하였다. 그러나 질산가스의 상호작용 후에 분석한 토양입자 내 수용성 Mg, Al, K, Ca, Mn 및 Fe 성분들의 평균농도는 모두 증가하였으며, 특히 Ca와 Mn의 수용성 분율의 농도는 현저히 증가하였다. 산성화 후 토양입자 내 수용성 Mg, Al, Ca, Mn 및 Fe 성분들의 평균농도는 해당 금속성분의 총 농도에서 각각 8.2~13.2%, 4.1~5.3%, 37.9~42.1%, 27.5~

40.0%, 1.2~3.5%를 차지하였다. 그러나 Na와 K성분의 경우는 총 농도에서 수용성 농도가 차지하는 분율이 산성화 전·후에 큰 차이를 보이지 않았다. 이것은 Na와 K 성분이 다른 금속성분들과 비교하여 질산가스의 산성화 과정에 의해 크게 영향을 받지 않았음을 의미한다. 본 실험결과는 대기 이동 중 분진 내 어떤 금속성분이 질산가스와 상호작용을 통하여 입자 내 수용성 함량의 변화를 보이는 지 조사하는데 기초자료로 활용이 가능하다. 또한 여러 지역 토양시료의 질산가스 주입 전·후의 수용성 금속성분의 농도비교 결과는 대기분진 내 수용성 물질들의 기원을 밝히는데 중요하게 활용이 가능할 것이다. 그러나 대기입자 내 수용성 물질들의 오염원에 대한 이해도를 향상시키기 위해서는 실제로 많은 대기시료측정과 다양한 토양시료에 대한 실험실 연구가 추가적으로 필요할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다 (No. 2011-0007222).

참고 문헌

- Andrea, M.O. and D. Rosenfeld (2008). Aerosol-cloud-precipitation interactions. part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols, *Earth-Science Reviews*, 89, 13-41.
- Baker, A.R., T.D. Jickells, M. Witt, and K.L. Linge (2006) Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 98(1), 43-58.
- Chuang, P.Y., R.M. Duvall, M.M. Shafer, and J.J. Schauer (2005) The origin of water soluble particulate iron in the Asian atmospheric outflow. *Geophys. Res. Lett.*, 32, L07813.
- Duvall, R.M., B.J. Majstic, M.M. Shafer, P.Y. Chuang, B.R.T. Simoneit, and J.J. Schauer (2008) The water-soluble fraction of carbon, sulfur, and crustal elements in Asian aerosols and Asian soils, *Atmos. Environ.*, 42, 5872-5884.

- Gibson, E.R., P.K. Hudson, and V.H. Grassian (2006) Physicochemical properties of nitrate aerosols: implications for the atmosphere. *J. Phys. Chem. A* 110(42), 11785-11799.
- Grassian, V.H. (2002) Chemical reactions of nitrogen oxides on the surface of oxide, carbonate, soot, and mineral dust particles: implications for the chemical balance of the troposphere. *J. Phys. Chem. A*, 106(6), 860-877.
- Han, J.-S., S.-A. Shin, B.-J. Kong, M.-S. Park, S.-U. Park, and S.-J. Kim (2004) Soil chemical properties in asian dust source region in northern China, *Environmental Impact Assessment*, 13(6), 277-284. (in Korean with English abstract)
- Jacob, D.J. and D.A. Winner (2009) Effect of climate change on air quality, *Atmos. Environ.*, 43, 51-63.
- Kim, D.-R., J.-S. Kim, and S.-J. Ban (2010) A study on the characteristics of soil in the Asian dust source regions of Mongolia, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 26(6), 605-615. (in Korean with English abstract)
- Kim, N.-K., H.-J. Park, and Y.-P. Kim (2009) Chemical composition change in TSP due to dust storm at Gosan, Korea: Do the concentrations of anthropogenic species increase due to dust storm?, *Water Air Soil Pollut.*, 204, 165-175.
- Korea Meteorological Administration (2001 ~ 2007) Analysis Transport Paths of Asian Dust.
- Linuma, Y., O. Boge, T. Gnauk, and H. Herrmann (2004) Aerosol-chamber study of the alpha-pinene/O₃ reaction: influence of particle acidity on aerosol yields and products. *Atmos. Environ.*, 38, 761-773.
- National Institute of Environmental Research (2008) Research on the current status of Asian dust from Mongolia and countermeasures, 189pp.
- Park, S.S., Y.J. Kim, S.Y. Cho, and S.J. Kim (2007) Characterization of PM_{2.5} aerosols dominated by local pollution and Asian dust observed at an urban site in Korea during ACE-Asia project. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 57(4), 434-443.
- Park, S.S. and S.Y. Cho (2013) Characterization of organic aerosols in PM_{2.5} observed during Asian dust events in spring 2010, *Aerosol Air Qual. Res.* in press.
- Song, C.H. and G.R. Carmichael (2001) Gas-particle partitioning of nitric acid modulated by alkaline aerosol. *J. Atmos. Chem.*, 40(1), 1-22.
- U.S. EPA (2007) Method 3051A: Microwave assisted acid dissolution of sediments, sludges, soils, and oils, U.S. gov. print. office, Washington, DC.
- Zhuang, G.S., Z. Yi, R.A. Duce, and P.R. Brown (1992) Link between iron and sulfur cycles suggested by detection of Fe (II) in remote marine aerosols. *Nature* 355(6360), 537-539.