



# 대기중의 강하오염물질과 환경영향

## -제2회 한일환경심포지움 발표문-

### 1. 서 론

발생원에서 발생하는 1차적오염물질은 대기중에 존재하면서 대기의 확산 또는 물리 화학적 변환에 의해 2차오염물질이 되기도 한다. 1차 2차오염물질중 기체상태로 대기중에 축적되어지는것도 있고 한편 입자상물질은 지표면에 침착되어 대기중에서 제거되어 환경중에 축적되어 되어지기도 한다.

대기중 또는 환경중에 축적되어진 오염물질은 우리 인간환경에 여러가지 형태로 영향을 미치고 있다. 그러므로 하층대기에 있어서의 부유분진의 관측도 활발하여 입경분포라든지 그의 조성에 관한 많은 연구보고가 있다. 특히 우리나라에서는 3, 4, 5월의 기간중 편서풍에의해 Asia 대륙으로부터 운송되어지는 황사현상이 종종 관측되어지고 있다. 그렇기 때문에 황사현상이 우리나라 대기 Aerosol에 미치는 영향을 해명한다는 것은 국경을 넘어서오는 환경오염의 입장에서 중요한 의미가 있다고 생각되어진다. 그러므로 황사현상이 출현한 시기의 분진을 포집하여 그 성분을 분석하여 황사현상이 우리나라 대기 Aerosol에 미치는 영향 및 그 성분들의 강하량을 검사하였다.

이민희 / 국립환경연구원 대기화학담당관

## 2. 연구자료 및 연구방법

### 2~1 연구자료

대기오염측정망에 의한 서울, 부산, 대구, 광주, 대전, 원주등에 있어 1988년4월13일부터 23일까지 황사현상이 출현된 기간중에 High Volume Air Sampler로 포집된 분진을 분석한 자료와 Andersen Air Sampler로 서울지역 1개지점에서 황사분진을 입도별로 포집하여 분석한 자료를 사용하였다. 또한 황사현상시 우수를 수도권지역 9개지점에서 채수하여 우수성분을 분석한 결과로 사용하였다. 시료의 분석방법은 pH는 유리전극법 EC는 전기전도도계  $\text{NH}_4^+$ 은 Phenol법 음이온은 이온크로마토그래프법 및 양이온과 금속원소는 원자흡광도법에 의해 각각 측정하였다.

### 2~2 연구방법

황사현상시 분진과 우수중의 성분분석 결과와 황사현상이 출현되지 않았던 시기의 분진과 우수의 성분분석 결과를 상호비교하고 황사현상시의 분진 및 그 성분이 우리나라 대기 에어로졸 및 지표에 미치는 영향을 검사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3~1 황사현상시 기상특성

황사현상발생지속시간은 최저5시간에서 최고24시간이었으며 4월18일에 27mm (01:00~08:00) 4월19일에 65mm의 강수현상(05:00~11:00) 각각이었다.

기상개황을 보면 풍향은 남서~서북간이 주방향이고 주풍의 풍속은 4.6~0.2m/sec, 상대습도는 28~93% 기온은 17.2~4°C범위였다. 풍속은 일반적으로 황사출현이 목시적으로 관측되는 때가 최대종결되는 무렵일때 최소였다.

### 3~2 분진 및 성분농도

#### 3~2~1 총부유분진 및 성분농도

대기오염측정망중 서울(5) 부산(6) 대구(4) 광주(2) 대전(1)의 18개지점에서 황사현상의 출현이 있는 4월13일부터 22일까지사이에 High Volume Air Sampler로 황사현상시의 분진을 포집하여 그 농도와 성분을 측정하였다. 분석원소는 Al, Ca, Cu, Cd, Cr, Fe, K, M

g, Mn, Ni, pb, Zn의 12원소이다. 18개지점의 황사현상시 총부유분진농도의 평균치는  $620\mu\text{g}/\text{m}^3$  (149~1427 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )으로 평상시에 비해 약 3.7배 높게 측정되었다. 측정지점별로 보면 대전지역이(795 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (360~1427 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )로 가장높게 측정되었고 다음에 서울 부산 대구 광주순으로 나타났다. 또한 Sampling 기간중 분진농도가 가장높게 측정된 일은 4월18일과 21일로 모든지점에서 그 농도가  $600\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상으로 측정되었다. 또한 분진중의 성분농도는 Al Ca Mn Fe Mg등의 원소는 황사현상시에 그 농도가 급상승하였다. 이와같이 황사현상이 출현된 기간중에 대기중 부유분진 농도 및 토양기원원소들이 특이적, 고농도로 전국적으로 나타나는것은 황사의 발생원인 Asia대륙에 인접되어 있다는 지리적요인으로 다른나라에 비해 우리나라가 그 영향이 큰것으로 본다.

#### 3~2~2 흡인성부유분진농도

Andersen Air Sampler를 국립환경 연구원의 3층 옥상(지상 약10m)에설치 황사현상이 계속된 4월19일(13:45)부터 4월23일(09:36)까지 황사현상시 시료를 포집하여 농도와 성분을 측정하였다. 분석성분은  $\text{S O}_4^{2-}$   $\text{NO}_3^-$   $\text{Cl}^-$   $\text{F}^-$   $\text{Po}_4^{3-}$   $\text{NH}_4^+$  Al Fe K Cu Mn Na Pb Mg Ca Cd의 16개성분이다. 분석결과 입도분포의 입경2.1 $\mu\text{m}$ 를 경계로하여 2.1 $\mu\text{m}$ 이상은 조대입자(Coarse Particle) 그 이하는 미소입자(Fine Particle)로 하였을때 황사현상시의 조대입자 농도는  $403\mu\text{g}/\text{m}^3$  미소입자 농도는 46~39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 범위였다. 금속성분농도는 황사현상시에 급상승하였고 특히 토양에 유래되는 성분인 Al과Fe은 평상시에 비해 각각 4~5배높게 측정되었다. 이와같은 현상은 인위적발생원보다 자연발생원의 영향이 큰 비교적입경이 큰 토양입자에 유래되는 것으로 추정된다. 이온성분농도에서는  $\text{So}_4^{2-}$ 를 제외한  $\text{NO}_3^-$   $\text{Cl}^-$   $\text{NH}_4^+$  농도는 평상시가 높게나타났다. 이와같이 일부 이온성분농도가 평상시에 높게 나타나는것은 가스상물질로 부터 입자로 변환하여 대기중에 부유하는 시간동안 가스상물질 및 입자상물질간의 상호반응에 의해 그 농도가 증가된것을 의미하여 황사현상기간에는 이러한 변화기전이 억제되어 황사현상에 의한 이들 이온성분의 증가가 없음을 나타내는것으로 본다.

수용성성분의 분포는 황사현상시  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{O}_4^{2-}$ 성분의 입도분포는 조대입자쪽에  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{F}^-$  성분은 미소입자쪽에 분포되어있어 평상시와 비슷하였다. 황사현상시와 평상시수용성성분의 농도에서는 차가있으며 입도분포와 형태에서는 본질적으로 유사한 경향을 보이고 있다. 금속성분의 입도분포는 황사현상시의 Peak가 평상시에 비해 현저히 크고 Al Fe Cu Mn Na Mg Ca성분은 조대입자쪽에 K Pb Cd성분은 미소입자중에 함유량이 많은 Al Fe Na등은 토양입자 또는 해양입자의 기여에 의한 자연발생이라 추정되어 미소입자쪽에 편재되어있는 K성분은 육상식물이 연소한 다음 남은 Ash중에 비교적많이 포함되며 Pb은 자동차배기 가스등 인위발생원과 토양등 자연발생원에서도 일부 유래되는 것으로 추정된다.

대기중의 분진의 입경 1.1 $\mu\text{m}$  이하의 미소입자는 폐포까지 도달하고 그 이상의 입자는 기도에서 추정된다고 한다. 이와같은 사실에 비추어 인체에 흡입하는 1.1 $\mu\text{m}$ 이하의 미소입자의 1일흡입량을 계산하면 황사현상시가 평상시에 비해 분진인 경우3배 금속성분은 11~2배가 많다. 수용성성분은 평상시가  $\text{SO}_4^{2-}$ 성분을 제외한  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ 성분은 황사현상시에 비해 4~1.1배로 많다. 이상과 같이 황사현상시에 의해 운송되어지는 대륙기원의 토양입자는 우리나라 대기 Aerosol에 크게 영향을 미칠뿐만 아니라 폐포에 침착되는 양도 증가될 것으로 우려된다.

### 3~3 우수중의 성분

수도권지역 9개지점에서 황사현상이 출현된 1988년 4월19일(05:00~11:00)과 황사현상이 없었던 1988년 4월12일의 강수시 우수를 채취하여 pH EC  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 10종의 성분을 측정하였다.

#### 3~3~1 우수에 의한 이온강하량

##### 1) 황사현상시

강수에 의해 수도권지역에 강하된 음이온( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) 양은 7312mg/m<sup>2</sup> 양이온( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) 양은 2297mg/m<sup>2</sup>로 평상시에 비해 4~5배나 많았다. 강하량이 많은 이온은  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 순으로  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 강하량은 총강하량에 대

하여 55.46%를 차지하고 있다. 측정지점별로 보면 강하량이 가장많은 지역은 송의동이었으며 가장적게 강하된 지역은 신림동이었다.

##### 2) 평상시

수도권에 강하된 음이온양은 1390mg/m<sup>2</sup> 양이온양은 520mg/m<sup>2</sup>였다. 강하량이 많은 이온은  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  순으로 그 이온양은 비교적 적었다. 이와같이 황사현상시 강수중에 수용성성분의 강하가 평상시에 비해 많은것은 이들 성분의 평상시에 비해 많은것은 이들 성분의 대기중에 존재양과 그 형태(입자상, 기스상)에 의해 다르겠으나 황사현상시에는 그 성분의 대부분이 조대입자쪽에 있는 입자상물질이 대기중에 다량함유하고 있음을 시사하고 있다고 본다.

#### 3~3~2 pH범위별강하량

##### 1) 황사현상시

황사현상시 강수의 pH는 6.0~6.7범위로 H<sup>+</sup>의 강하량의 평균치는 0.046mg/m<sup>2</sup>였다. 시료수가 많은 pH영역은 6.0~6.1이 7, 6.6~6.7이 2였다. 6.0 < pH ≤ 6.5에서 강하량이 가장많은 이온은  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 54.87%,  $\text{Cl}^-$  12.74%,  $\text{Na}^+$  8.69%,  $\text{NO}_3^-$  7.52% 순으로 음이온은 양이온에 비해 그 강하량이 현저히 많아 총강하량에 대하여 75.64%였다. 6.5 < pH ≤ 7.0에서 강하량의 순은  $\text{SO}_4^{2-}$  57.68%,  $\text{Cl}^-$  10.49%,  $\text{NO}_3^-$  8.73%,  $\text{NH}_4^+$  7.37%로 총강하량의 78.07%가 음이온이었다.

##### 2) 평상시

강수시의 pH는 4.7~5.9범위로 H<sup>+</sup>의 강하량의 평균치는 0.47mg/m<sup>2</sup>로 황사현상시에 비해 10배나 많았다. pH영역은 4.7~4.9가 3, 5.2~5.4이 3 및 5.6~5.9가 3이었다. 4.5 < pH ≤ 5.0범위에서 강하량이 많은 이온성분은 H<sup>+</sup>이 38.87%로 가장많고 다음에  $\text{SO}_4^{2-}$  25.38%,  $\text{NO}_3^-$  13.55%,  $\text{NH}_4^+$  7.7%순으로 총강하량중 양이온이 차지하는 비율은 55.22%로 음이온보다 많이 강하되었다. 5 < pH ≤ 5.5범위에서는  $\text{SO}_4^{2-}$ 이 41.39%로 압도적으로 많고 다음에  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  순이었으며 음이온의 강하량은 전체의 61.85%였다. 5.5 < pH ≤ 6.0사이에서는  $\text{SO}_4^{2-}$ 은 황사현상시나 평상시 및 pH의 고저에 관계없이 가장많이 강하되었고  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 은 황사현상시에 비해 평상시에 많이 강하

되어 인위적 발생원에 의한 오염물질의 영향이 큰 것으로 생각되어 진다. 또한 황사현상시에는  $Cl^- Na^+ Mg^{2+}$  이 평상시에 비해 많이 강하되어 자연발생적인 오염물질에 의한 영향이 크다. 이와같은 사실은 상당히 넓은 지역에 걸쳐 인위적 및 자연적 발생원 오염물질의 수용성성분이 잠재적으로 어느 농도수준이상 있고 여기에 황사현상시 발생하는 성분이 가산되어 지는 것으로 보인다.

### 3~3~3 강하성분간의 상관성

음이온과 양이온 간에 1%유이수준에서 유의한 상관이 인정된 성분은

#### 1) 황사현상시

$H^+$  와  $F^-$  사이에 상관이  $SO_4^{2-}$  와는  $Na^+ K^+ Mg^{2+}$   $NO_3^-$  와는  $Na^+ K^+ Mg^{2+}$   $Cl^-$ 와는  $Na^+ K^+ Mg^{2+}$ 였다.

#### 2) 평상시

$H^+$  와  $NO_3^-$   $SO_4^{2-}$ 와는  $Na^+ Ca^+ Cl^-$ 와는  $K^+ Mg^{2+}$ 였다. pH치가 음이온 농도에 의해 일의적으로 결정되지 않은것은 음이온이 산의 화학형태로만 존재하는것이 아니고 여러가지의 양이온과 결합한 염의 화학형태로 존재하기 때문에 황사현상시는 황산염 질산염 염화물 평상시에는 황산염과 염화물의 형태로 우수중에 용해되었다고 추정된다.

### 3~3~4 음이온과 양이온의 관계

우수중의 음이온의 합계를 100%로 했을 경우

#### 1) 황사현상시

양이온 합계가 100%보다 낮은 69.67%로 검출되어 있지않은 다른성분이 함유되어 있음을 시사하고 있다. 우수중에 함유된 성분비율은 음이온에서는  $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > F^-$ 의 순이고 양이온에서는  $NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K > Fe > Mn$ 의 순이었다.

#### 2) 평상시

양이온의 합계가 100%보다 약간낮아 98%로 이온바란스가 잘 취하여져 있었다. 우수중에 함유된 성분비율은 음이온에서는  $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > F^-$ 의 순이고 양이온에서는  $NH_4^+ > Ca^+ > Na^+ > K^+ > Mg^+$ 의 순이었다.

## 4. 결 론

1988년 4월13일~23일사이에 있었던 황사현상이 출

현된 기간중의 분진과 강수성분을 측정하여 평상시의 분진과 강수성분을 비교검토했으므로 황사현상에 의해 Asia 대륙으로 부터 우리나라에 운송되어지는 분진과 그 성분들이 우리나라 환경대기에 크게 영향을 미친다는것을 알수 있었다. 그러나 이와같은 사실은 목시적으로 관측되어지는 현상에 의해 확인되었을 뿐 기체상의 오염물질에 대하여는 정확히 파악되고 있지않은 실정이다. 그러므로 상호인접한 국가들사이에는 기체상오염물질을 비롯한 산성우의 상황 생성 기전의해명, 생태계의 영향등에 관하여 상호정보교환을 함으로서 국경을 넘어 이루어는 대기오염물질에 관한 조사연구 또는 그 대책이 발전이 있을것으로보아 「제2회 한일환경심포지움」은 매우 유익하며 이것이 발전되어 Asia지역, 나아가서 국제환경심포지움이 되기를 희망한다. \*