

소백산 대기 중 입자상 물질의 화학적 특성에 관한 연구(I) 이온 성분의 분포와 거동을 중심으로

Chemical characteristics of particulate species in Mt. Sobaek atmosphere(I) The distribution and behaviour of major ion components

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

Sun-Ki Lee, Jae-Cheon Choi, Min-Young Lee, Man-Sik Choi¹⁾
Meteorological Research Institute, KMA
¹⁾*Isotope Lab., Korea Basic Science Center*

Abstract

This study was carried out to characterize sources of suspended particulate matter (SPM) in Mt. Sobaek area from January to November in 1993. The collection and major water soluble ion analysis of SPM were conducted by using a High Volume Air Sampler (HVAS; W&A Inc., PM-10) and ion chromatograph (DIONEX 4000i), respectively. The variations of SPM and major ion concentrations were found to be $9 \sim 156 \mu\text{g}/\text{m}^3$, F^- $0.00 \sim 0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Cl^- $0.06 \sim 3.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_3^- $0.90 \sim 6.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$, SO_4^{2-} $1.99 \sim 9.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Na^+ $0.00 \sim 0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NH_4^+ $0.72 \sim 5.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$, K^+ $0.03 \sim 0.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Mg^{2+} $0.02 \sim 0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and Ca^{2+} $0.12 \sim 2.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Three sources were identified by Principal Component Analysis (PCA) using a SPSS/PC+. The explanation ability of first, second and third Principal Component were 60.8%, 13.6%, 8.2% of total variance. The sources classified by PCA were found to be secondary aerosol/fuel combustion, soil dust related cement production/yellow sand and aerosol related waste burning.

1. 서 론

부유 분진은 통상 입경 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 의 크기를 가지며, $20 \mu\text{m}$ 이상의 크기를 갖는 입자는 대기중에 체류하는 시간이 짧기 때문에 장거리 이동이 불가능하지만, 그 이하의 크기를 갖는 입자는 장거리 이동될 수 있다. 또한, 분진은 토양이나 화산과 같은 자연적인 발생원과 공장, 자동차 등의 인위적인 발생원에 기원을 두고 있다.

특히, 우리나라는 봄철에 집중하는 황사의 영향을 심하게 받고 있는 실정이며, 부유분진은 대기오염에 큰 영

향을 주는 요인으로 작용하고, 그 자체로도 인체에 해로운 뿐만 아니라 다른 오염 물질과의 반응으로 인하여 그 위험도가 매우 우려된다. 또한, 황사 현상은 지구 대기의 에너지 수지라든가 강수의 원인이 되는 빙정핵 농도에 크게 영향을 미칠 뿐만 아니라 대기 에어로졸의 주요 성분이 되는 것으로도 알려져 있다(이민희 등, 1986).

부유분진에 대한 연구 보고가 국외의 경우 상당히 많이 되어 있으며(Solomon et al., 1989; Hopke et al., 1976), 국내의 경우도 부유분진의 화학적 조성 분석(손동현, 1986; 이용근, 1989), 통계 방법을 이용한 해석(허문영 등, 1990; 서영화 등, 1992; 백성욱 등,

1992), 황사(이민희 등, 1986; 이민희 등, 1990; 신은상 등, 1992) 등에 관한 연구로 주로 도시 지역에서 행하여진 것들과 해안 지역에서의 연구(최만식 등, 1989) 등의 다수가 있으나, 도시외 지역, 특히 산악지역에서의 연구는 미비한 실정이다.

본 연구의 목적은 산악지역의 특성을 충분히 만족하는 소백산에서 포집한 부유분진(이하 '분진'이라 함)중 수용성 이온성분(이하 '이온성분'이라 함) 분석을 행하여 이온성분의 농도 수준 및 분포 특성을 알아보고, 주성분 분석(principal component analysis)을 통하여 각 이온간의 상관성과 발생원에 대하여 조사해 보고자 한다.

2. 실험 및 방법

2.1 분진시료의 포집

분진시료의 포집지점은 그림 1과 같이 충청북도와 경상북도의 도계가 되는 해발고도 1,340m의 소백산국립공원 내에 위치하고 있는 소백산기상관측소(36°56' N, 128°27' E)의 노장으로 반경 30km 이내의 북쪽편으로는 제천과 단양이 위치하고 있고, 천연의 석회암 지대로

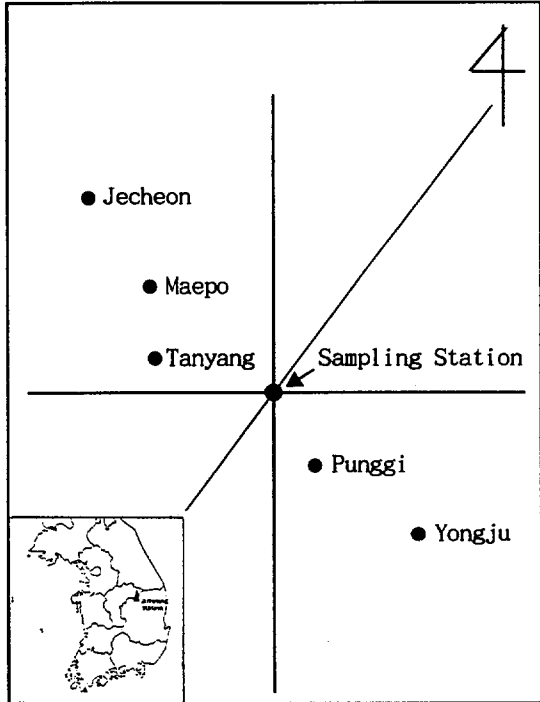


Fig. 1. Location and surrounding cities of sampling station.

다수의 시멘트 공장과 석회 공장들이 가동중에 있으며, 남쪽편으로는 영주, 풍기가 위치하고 있고, 과수원과 인삼밭 등이 산재하고 있어 북쪽과 남쪽편의 상이한 주변 환경을 볼 수 있는 위치에 있다(이민영 등, 1992).

포집기간은 1993년 1월부터 11월까지로 총 22개 시료(이하 '총 시료'라 함)를 대상으로 하였고, 포집지점을 중심으로 그림 1에 보인 것과 같이 북동(NE)-남서(SW)를 가르는 소백산맥의 산줄기를 경계로 소백산기상관측소의 바람 관측자료를 이용하여 각 포집일의 풍향을 남풍과 북풍계열로 나누고, 남풍계열(이하 '남풍시'라 함)의 4개 시료와 북풍계열(이하 '북풍시'라 함)의 14개 시료에 대한 이온구성비(이하 '구성비'라 함)를 비교하였고, 총 시료중 황사현상시(이하 '황사시'라 함)의 2개 시료와 비황사현상시(이하 '비황사시'라 함)의 20개 시료에 대한 구성비도 비교하였다. 포집기는 10 μ m 이하만을 포집할 수 있는 PM-10장치를 장착한 하이 볼륨 에어샘플러(high volume air sampler, W & A Inc.)를 이용하였다.

2.2 화학성분 분석

24시간 포집한 분진 필터(cellulose acetate, 20 × 25cm)만을 선정하여 총량 농도를 측정 한 후 이 분진 필터중 23 × 1.5cm로 2장을 절취하여 40ml의 초순수(deionized water)에 침적시켜 10분간 초음파(ultra sonic wave)로 추출한 후 기포를 제거하고 다시 초음파로 10분간 추출하여 음이온(anion; F⁻, Cl⁻, NO³⁻, SO₄²⁻)과 양이온(cation; K⁺, Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)을 이온 크로마토그래피(ion chromatography; DIONEX 4000i)를 이용하여 분석하였고, blank 시험도 동시에 실시하였다. Total Ca의 분석은 포집한 분진 필터중 약 10분의 1을 아크릴 가위로 잘라 혼합산(불산:질산:과염소산=4:4:1) 5ml로 산분해하였다. 산분해시 60ml 테프론 가압용기를 사용하였으며, 시약은 GR급을 석영 비등점하 증류장치(quartz subboiling system) 및 테프론 비등점하 증류장치(teflon two-bottle system)로 정제한 후 사용하였다. 산분해한 시료를 증발 건조한 후 1% 질산 용액으로 용출하여 기기 분석에 사용하였다. 기기분석은 유도결합 분광분석기(ICP/AES; Shimadzu ICPS-4 Model)를 이용하였다.

2.3 통계 처리

분석된 자료는 SPSS/PC+(Statistical Package for the Social Science)를 이용하여 각 이온 성분간

의 상관 분석(correlation analysis)과 주성분의 부하량이 양극화(1과 -1에 접근)되도록 좌표축을 직교 변환해 나가는 방법으로써 일반적으로 가장 많이 이용되고 있는 방법인 varimax 회전 기법을 사용하여 주성분 분석을 행하였다(백성욱 등, 1992).

3. 결과 및 고찰

3.1 이온분석

분진의 총량 농도와 이온성분의 평균, 최고 및 최저 농도값을 표 1에 나타내었으며, 총량 농도의 평균값은 $42\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며, 최대값 $156\mu\text{g}/\text{m}^3$ 은 5월 10일의 황사시에 나타났다. 그리고, 그림 2에 시료 포집일별 분진의 총량 농도변화를 나타내었다. 1, 2월과 황사시에 농도값이 높은 경향을 보이고, 5월 중순이후부터 11월까지의 농도값이 대부분 평균값 이하를 보인다.

음이온 중에서는 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 가 각각 평균 $4.33\mu\text{g}/\text{m}^3$, $3.11\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 큰 값을 보이며, 양이온은 NH_4^+ 과 Ca^{2+} 이 각각 평균 $2.13\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.70\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비교적 큰 값을 나타내고 있다. 특히 NO_3^- 의 평균값은 서울에서 조사한 한 등(1993)의 결과와 비교하여 보면 높은 수준임을 알 수 있고, Ca^{2+} 의 농도값도 비교적 높은 수준임을 알 수 있는데 이것은 시료 포집기간중 평균풍향이 N 또는 NNW로써 시료의 포집지점의 주변이 석회암 지대로 북쪽편 약 15km 반경내에 산재해 있는 시멘트 공장군과 광산 지역에서 배출되고 있는 NO_x 의 영향이 큰 것으로 생각된다. 또한, NH_4^+ 의 농도도 전반적으로 높은 경향을 보이고 있는데 이것은 남쪽편 지역에 위치하고 있는 과수원을 비롯한 농경지 등의 영향과 북쪽편에 산재해 있는 소규모의 광산과 비료 공장에서의 광물 분쇄시 발생한 분진의 영향으로 생각된다. 그러나, 이러한 결과에 장거리 이동한 오염물질의 영향도 배제할 수는 없

Table 1. Concentration of ion components of suspended particulate matter in 1993. (Unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Conc.	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	T-Ca
AVG.	42	0.07	0.40	3.11	4.33	0.11	2.13	0.31	0.08	0.70
MAX.	156	0.15	3.79	6.85	9.36	0.27	5.77	0.88	0.30	2.76
MIN.	9	-	0.06	0.90	1.99	-	0.72	0.03	0.02	0.19

• Conc.; Mass concentration ** -; Not detected *** T-Ca; Total Ca.

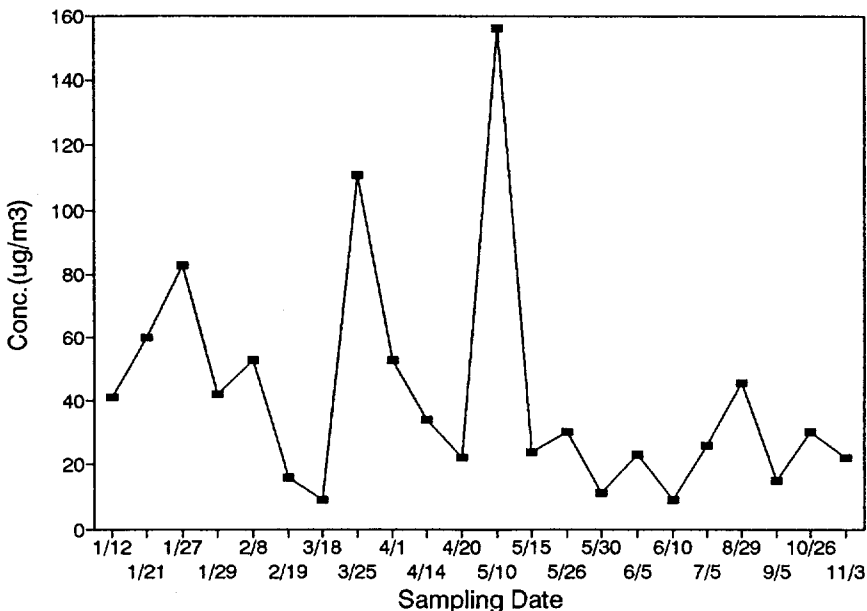


Fig. 2. Variation of suspended particulate matter concentration for sampling cases.

다고 생각된다.

시료 포집의 경우별 음이온과 양이온의 농도 변화를 그림 2에 나타내었다. 이중 1993년 4월 20일과 5월 10일이 관측소에서 황사 현상이 관측된 경우로 특히 4월 20일 시료의 음이온중 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 농도가 각각 $9.36 \mu g/m^3$, $6.85 \mu g/m^3$ 로 타 경우에 비해 높았으며, 양이온은 4월 20일의 경우 NH_4^+ 이 $5.77 \mu g/m^3$ 로 타 경우에 비해 농도값이 월등히 높고, 5월 10일의 경우 Ca^{2+} 농도가 $2.76 \mu g/m^3$ 로 높음을 알 수 있다. 4월 20일의 부유분진의 총량 농도값은 낮은 반면 이온 농도값들이 높은 것은 먼지(dust)의 양은 적었지만, 이온성 물질이 다량 포함되어 있기 때문으로 생각된다.

각 이온 농도를 당량 이온농도로 환산하여 각 경우에 대한 구성비를 표 2에 나타내었다. 비황사시 20개 시료와 황사시 2개시료의 구성비를 비교하여 보면, 20개 시료의 경우가 Cl^- , NH_4^+ 이 각각 5%, 7%의 높은 구성비를 나타내었고, 황사시의 경우가 Ca^{2+} 이 6%의 높은 구성비를 보이고 타 이온들의 경우는 비슷한 구성비를 나타내었다. 남풍과 북풍시의 경우를 비교하여 보면, 남풍시의 경우가 SO_4^{2-} , NH_4^+ 이 각각 6%, 13%의 높은 구성비를 보이고, 북풍시의 경우는 Cl^- , Ca^{2+} 이 각각 6%, 10%의 높은 구성비를 나타내었다.

그리고, 음이온과 양이온의 평균 이온 당량농도비(A/C; Anion/Cation)는 총 시료의 경우 1.02로 음이온

농도의 합과 양이온 농도의 합이 거의 같은 수준임을 알 수 있고, 황사시 2개 시료의 경우에는 0.71로 양이온 농도의 합이 높은 것으로 나타났다. 남풍시 4개 시료의 경우 1.16으로 음이온 농도의 합이 높은 것을 알 수 있고, 북풍시 14개 시료의 경우 1.05로 거의 같은 수준임을 알 수 있었다.

전반적으로 총 시료중 북풍시의 경우가 남풍시의 경우에 비해 분진의 총량 농도값과 각 이온 농도값들이 높음을 알 수 있었고, 총 Ca 분석 결과로부터 $Ca^{2+}/T-Ca$ 가 약 0.8로 Ca 성분은 대부분 수용성의 Ca으로 존재하고 있는 것으로 판단된다.

3.2 주성분분석

각 이온간의 상관관계를 표 3에 나타내었다. NH_4^+ 과 NO_3^- , SO_4^{2-} 와의 상관 관계는 0.8 이상의 높은 상관성을 가지며, K^+ 과는 0.6 이상의 상관성을 보였다. 또한, Mg^{2+} 과 Ca^{2+} 과의 상관 관계도 0.9 이상으로 높은 상관성을 보이고 있다. Na^+ 의 경우는 Cl^- 와 0.2 정도의 낮은 상관성을 가지며, NO_3^- 와 0.6 이상, SO_4^{2-} 와 0.7 이상의 비교적 높은 상관성을 보이고 있다.

주성분분석 결과를 표 4에 나타내었다. 고유값(eigenvalue)을 고려하여 최종적으로 3개의 주성분을 선택하였으며, 선택된 3개의 주성분에 의해 총 분산의 82.5%가 설명되고 있다. 첫번째 주성분은 총 분산의 60.8%를

Table 2. Ratios of ion composition for Mt. Sobaek SPM(PM-10) data.

(Unit: %)

Cases \ Ions	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
20 samples	2	9	32	57	3	67	5	4	21
Yel samples	3	4	34	59	3	60	5	5	27
Southerly WD	3	3	30	64	3	78	3	3	13
Northerly WD	2	9	31	58	3	65	5	4	23

• Yel; Yellow ** WD; Wind direction

Table 3. Correlation matrix for Mt. Sobaek SPM(PM-10) data.

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
F ⁻	1.000								
Cl ⁻	.285	1.000							
NO ₃ ⁻	.442	.329	1.000						
SO ₄ ²⁻	.490	.261	.894	1.000					
Na ⁺	.450	.200	.635	.703	1.000				
NH ₄ ⁺	.396	.340	.862	.900	.513	1.000			
K ⁺	.520	.248	.867	.827	.567	.684	1.000		
Mg ²⁺	.364	.100	.631	.612	.820	.422	.639	1.000	
Ca ²⁺	.436	.054	.676	.605	.797	.396	.700	.951	1.000

Table 4. Result of varimax-rotated factor matrix for Mt. Sobaek SPM(PM-10) data.

	FACTOR 1	FACTOR 2	FACTOR 3
NH ₄ ⁺	.90961		
SO ₄ ²⁻	.86447		
NO ₃ ⁻	.84252		
K ⁺	.73231		
Ca ²⁺		.93317	
Mg ²⁺		.90214	
Na ⁺		.79833	
F ⁻			.88430
Cl ⁻			.57754
Eigenvalue	6.08	1.36	0.82
Pct var	60.8	13.6	8.2
Cum pct	60.8	74.4	82.6

* Pct var; % variance
 ** Cum pct; Cumulative %

설명할 수 있는데, K⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ 그리고 NH₄⁺ 이 높은 인자 부하량(0.732~0.909)을 나타내고 있어 대기중에서 이차적으로 형성되는 입자상 물질과 연관되었고, 두번째 주성분은 총 분산의 13.6%를 설명할 수 있고, Na⁺, Mg²⁺ 그리고 Ca²⁺이 높은 인자부하량(0.798~0.933)을 나타내고 있어 토양에 기원을 두고 있는 입자의 영향으로 연관되었다. 세번째 주성분은 총 분산의 8.2%를 설명할 수 있고, 고유값이 0.8 정도로 설명력은 다소 떨어지지만, F⁻와 Cl⁻에 각각 0.577, 0.884의 인자부하량을 나타내고 있어 소각로 등에 의한 영향과 관련되었다. 이것은 인위적 오염원이 있을 경우 염소화합물에 의한 오염이 대부분이며 해수중의 Cl⁻/Na⁺ 비인 1.8보다 크게 되는데(강병욱, 1988; 角皆 靜男 外, 1984), 본 연구에서 Cl⁻/Na⁺ 평균비가 해수중의 Cl⁻/Na⁺ 비보다 훨씬 큰 4.2의 값을 나타내었고, Cl⁻와 Na⁺과의 상관관계도 0.2로 낮은 상관성을 보이고, 주성분분석 결과 서로 다른 주성분으로 관련지어졌으며, 이 지역에서 조사된 강수에서도 해염입자의 영향이 거의 없다고 보고된 바 있다(최재천 외, 1994).

4. 결 론

소백산 지역에서 1993년 1월부터 11월까지 포집한 분진의 총 시료에 대한 이온 성분과 total Ca 분석을 행하여 이온성분의 농도 수준 및 분포 특성을 살펴보고, 주 성분분석(principal components analysis)을 통하여 각 이온간의 상관성과 발생원에 대하여 조사해 보았다.

1. 포집한 분진중 농도가 높은 주 음이온 성분은 NO₃⁻, SO₄²⁻이고, 양이온은 NH₄⁺, Ca²⁺인 것을 알 수 있었다.

2. 전반적으로 총 시료중 북풍시의 경우가 남풍시의 경우에 비해 분진의 총량 농도값과 각 이온 농도값들이 높음을 알 수 있었고, 구성비는 북풍시의 경우 Ca²⁺이 남풍시의 경우는 NH₄⁺이 큰 것을 알 수 있었다.

3. 황사시의 시료중 구성비는 Ca²⁺이 크고, NH₄⁺이 작고, 타 이온들의 경우는 비황사시와 비슷함을 알 수 있었다.

4. 총 Ca 분석으로 Ca²⁺/T-Ca 비가 약 0.8로 Ca 성분은 대부분 수용성의 Ca으로 존재하고 있는 것으로 판단된다.

5. 조사 지역에서의 10µm 이하의 분진은 해염입자의 영향을 거의 받지 않는 것으로 판단된다.

6. 주성분분석 결과 조사 지역의 분진은 대기중에서 이차적으로 형성된 입자상 물질과 연료, 토양에 기원을

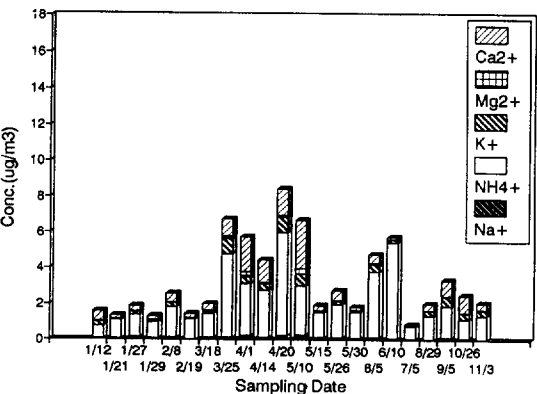
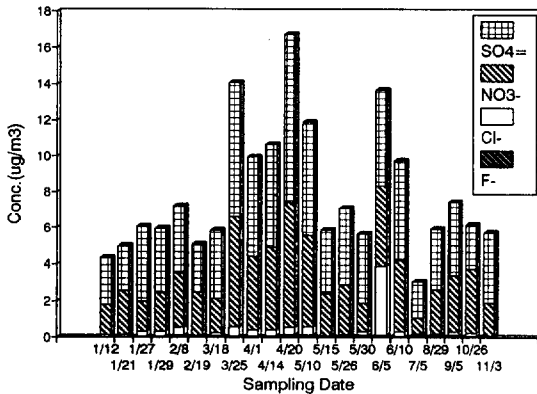


Fig. 3. Anions and cations concentration variation for sampling cases.

든 입자와 소각로 등의 영향인 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 강병욱(1988) 도시대기중 해염입자의 부하에 관한 연구, 건국대학교 석사학위논문.
- 백성욱, 황승만(1992) 주성분/중회귀 분석을 이용한 대구지역 대기중 부유분진의 발생원별 특성 평가, 한국대기보전학회지, 8(3), 179-190.
- 손동헌, 허문영(1986) 도시대기중 부유입자상물질, 염화물, 질산염 및 황산염의 농도와 입경분포, 한국대기보전학회지, 2(3), 27-33.
- 서영화, 구자공(1992) 대기분진의 무기 화학적 조성 분석과 Chemical Mass Balance에 의한 오염원 기여도 산출, 한국대기보전학회지, 8(2), 112-120.
- 이민영, 이선기, 최재천(1992) 소백산 지역에서 배경 대기 오염 관측의 적합성에 관한 조사, 기상연구 논문집, 9(1), 127-133.
- 이민희, 한의정, 원양수(1986) 황사현상이 우리나라에 미치는 영향, 대기보전학회지, 2(3), 34-44.
- 이민희, 황규호, 김은식, 平井英二, 丁子哲治, 宮崎元一(1990) 황사현상시의 대기오염물질 동태에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 6(2), 183-191.
- 이용근, 맹현재, 이보경, 황규자(1989) 형광 X선에 의한 대기 부유분진중의 미량성분의 측정(I), 한국대기보전학회지, 5(2), 21-29.
- 최만식, 조성록, 이동수(1989) 서해안 대기 분진의 화학 조성 및 기원에 관한 연구 (I), 한국대기보전학회지, 5(2), 72-83.
- 최재천, 이민영, 이선기(1994) 고산지역 강수의 화학 성분 특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 10(1), 64-72.
- 허문영, 유기선, 김경호, 손동헌(1990) 대기 부유 분진중 미량유해물질들의 통계적 오염 해석, 한국대기보전학회지, 6(2), 155-160.
- 한진석, 한의정, 신찬기, 최덕일, 김신도(1993) 에어로졸 이온성분간의 분포 특성, '93추계환경종합 학술대회요지집, VII-10, 468-471.
- 角皆静男, 兼木新一郎 共著, 李光雨 譯(1984) 海洋化學, 大韓敎科書株式會社, pp.62.
- Hopke P. K. et al.(1976) The Use of Multivariate Analysis to Identify Sources of Selected Elements in the Boston Urban Aerosol, Atmospheric Environment, 10, 1015-1025.
- Solomon P. A. et al.(1989) Chemical Characteristics of PM10 Aerosols Collected in the Los Angeles Area, JAPCA, 39, 154-163.