

# 대기부유분진 중 미량 금속원소의 입경별 농도분포에 관한 연구

## A Study on the Size Distribution of Trace Metals Concentrations in the Ambient Aerosols

신 훈 중\* · 이 태 정 · 김 동 술  
경희대학교 환경학과 대기오염연구실  
(1995년 9월 4일 접수, 1996년 2월 10일 채택)

Hoon-Jung Shin\*, Tae-Jung Lee, Dong-Sool Kim  
*Dept. of Environmental Science, Air Pollution Lab.,  
Kyung Hee University-Suwon Campus*

### Abstract

Total suspended particulate matters (TSP) were collected based on a size segregation method by a cascade impactor for 6 consecutive years (from Dec. 1989 to Sep. 1994) in the Kyung Hee University-Suwon Campus, and 6 trace metals (Ca, Si, Fe, Pb, Cu, Zn) were determined by an x-ray fluorescence spectroscopy. Total number of samples collected during the study are 118 sets and each set of sample consists of 9 filters. The levels of TSP and 6 trace metals were then used to examine seasonal and annual variations with respects to their size distributions. For statistical analyses, raw data were initially transformed by both logarithmic and root transformation to approximately normalize them, and then size distribution functions for each trace element were separately developed season-to-season by a regression analysis in order to obtain maximum amount of physical information. Subsequently, each developed model was verified by comparing with supervised data collected on 1994. The result showed that each prediction model was in good agreement except the fall, partly due to lack of the data collected on fall, 1994.

### 1. 서 론

대기중 부유분진에는 인체에 유해한 다환방향족 탄화수소, 중금속, 산성침착을 유발시키는 각종 음이온 등이 포함되어 있다. 분진의 제어를 위해 주요 오염원과 불특정 오염원에 대해 지속적인 배출규제정책이 시행되어, 대기 중의 총부유분진 (TSP)의 농도는 점차적으로 감소하고 있다.

그러나, TSP의 수준이 감소추세임에도 불구하고, 실제적으로 분진으로 인해 느껴지는 체감 오염도는 오히려 증가하고 있다. 이는 그 동안 입자상 오염물질에 관한 기준이 총부유분진의 중량기준으로써 입자의 크기를 고려하지 않았기 때문이다.

대기중 분진의 입경별 농도분포에 관한 연구는 비교적 오래 전부터 수행되어 왔으며, 최근에는 분석기법의 발달에 힘입어 분진중의 미량 화학원소의 입경분포에 관한 연구 등이 매우 활발하게 진행되고 있다 (Lyons et al., 1993; Infante et al., 1991; 김동술과 이태정, 1992). 분진의 입경분포에 관한 연구에서, 대개의 경우 분진시료를 채취한 후 중금속의 입경별 농도분포를 분석

\* 신훈중 : 현재 한국전력에 재직 중 (충청남도 보령시 오천면 오포리 보령화력 본부 제1 화학부)

하고 각종 수리통계학적 기법을 사용하여 오염원을 분류하고 있다(Sharma et al., 1992). 이러한 시도는 분진에 대한 오염배출원의 정량적 기여도를 추정하기 위한 방편으로써 중요한 의미를 갖는다. 또한, 각 원소별 입경분포도 연구는 분진의 공기 중 체류시간 및 소멸시간, 분진의 장거리 운송현상, 인체에 미치는 위해성 평가(risk assessment) 등의 연구에 기초자료가 될 수 있다.

대기중의 분진은 직경 0.001~1000  $\mu\text{m}$ 의 광범위한 크기를 가지고 있으며, 입경에 따른 분진의 제반 물리, 화학적 특성은 대기질 및 인체의 건강 측면에서 중요한 변수로 작용한다. 일반적으로 분진은 입경에 따라 미세 입자와 거대입자로 나눌 수 있다. 거대입자는 토양 및 해염, 기계적 분쇄과정에서 주로 생성되며, 자연적 발생원에서 주로 방출된다. 미세입자는 화석연료의 연소, 자동차의 배출가스 및 화학물질의 제조공정 등의 인위적 발생원에서 주로 방출되며, 또한 이들 1차 생성분진과는 달리 대기중에서 황산 가스나 휘발성 유기화합물 등이 응축과정을 거쳐 가스상에서 입자상으로 변환되어 생성된 2차 입자도 환경학적으로 매우 중요한 의미를 갖는다. 이들 성분들은 인위적으로 생성되며 Pb, Cu, Cd, Zn, V, Mn, Cr 등의 금속원소들이 포함되어 있다(Noll et al., 1992).

특히, 직경의 범위가 0.1~1.0  $\mu\text{m}$ 인 미세입자는 호흡성 분진(respirable particle)으로서 인체로 흡입될 때, 폐속으로의 침투도는 최대가 되며, 유해성 가스 및 중금속을 쉽게 흡착하여 인체에 전달하는 매체가 되기도 한다(Simpson, 1992; John et al., 1990). 빛에 대한 산란도 역시 매우 커서 시정장애에 큰 영향을 주게 된다. 또한, 대기중에 장기간 체류하여 발생원으로부터 수백~수천 km까지 운송되어 광범위한 지역에 심각한 환경오염문제를 야기시킨다(Schroeder et al., 1987). 따라서, 대기오염의 현황을 정확하게 파악하기 위해서는 분진중에 함유된 각종 유해성분을 입경별로 분석하고 이들의 화학적 조성과 농도를 함께 조사되어야 한다.

본 연구에서는 일반 대기중 분진에 대한 오염배출원의 정량적 기여도 추정과 분진의 공기중 체류시간 및 소멸시간, 분진의 장거리 운송현상, 인체에 미치는 위해성 평가 및 침투도 연구 등의 중요한 기초자료가 될 수 있는 원소별 입경분포도 연구를 실시하였으며, 또한 대기중 분진의 입경별·계절별 추이를 예측하기 위하여 입경분포함수식을 개발하였다. 이 연구는 경희대학교 수원 캠퍼스에서 수행되었으며, 부유분진을 포집하기 위해 cascade impactor를 사용하였다. 입경별로 포집된 분

진의 중량분석과 농도분석을 바탕으로 분진 및 금속원소의 입경분포를 연도별, 계절별로 분석하였고, 방대한 입경별 농도자료를 바탕으로 회귀분석(regression analysis)하여 금속원소의 최적 입경분포 함수식을 개발하였다. 또한 개발된 함수식을 검증하기 위해 함수식을 추정식으로 사용하여 모델에 관여하지 않은 실제 측정치와 비교분석하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 시료채취 장소 및 측정기간

시료채취는 연구 대상지역의 대기질을 대표할 수 있으며, 주변의 장애물 또는 물리적 환경에 의한 영향을 최소화할 수 있는 지점으로 경기 용인군에 위치한 경희대학교 수원 캠퍼스 자연과학대학 옥상(5층)에서 1989년부터 1994년까지 6년 연속으로 수행되었다. 이 곳은 신갈 인터체인지 수원 톨게이트로부터 서측으로 약 4 km, 수원시에서 동측으로 약 10 km 떨어진 곳에 위치해 있다. 연구 대상지역의 주변에는 면적 231 ha 신갈호수가 있으며, 수원시와 오산을 잇는 국도와 간선도로가 잘 발달되어 있다. 현재 주변에는 영통지구 택지개발이 진행 중이며, 크고 작은 산업시설이 위치해 있다.

### 2.2 시료포집 방법

공기역학적 등가경에 따라 분진을 포집하기 위해 9단의 low volume air sampler인 cascade impactor(일본 Dylec사: Model KA-200)를 이용하였다. Cascade impactor 각 단의 포집직경은 공기역학적 직경으로 마지막 단인 back up 여지에는 0.43  $\mu\text{m}$ 보다 작은 입자가 포집되며, 8단은 0.43~0.65  $\mu\text{m}$ , 7단은 0.65~1.1  $\mu\text{m}$ , 6단은 1.1~2.1  $\mu\text{m}$ , 5단은 2.1~3.3  $\mu\text{m}$ , 4단은 3.3~4.7  $\mu\text{m}$ , 3단은 4.7~7  $\mu\text{m}$ , 2단은 7~11  $\mu\text{m}$ , 1단은 11  $\mu\text{m}$  이상의 입자가 포집되었다. Cascade impactor의 유속은 28.3 l/min으로 매일 조정되었으며, 통과된 공기량은 매일 유속변화를 보정하여 경희대학교 대기오염연구실에서 개발된 프로그램을 이용하여 산출하였다. 여지의 교체는 7일에서 30일 간격으로 분진 부하량에 의해 25 l/min 이하로 유속이 급속히 떨어질 때 교체하였다. 여지는 미량원소 분석에 적절한 직경 80 mm, 공극 크기 0.45  $\mu\text{m}$ 이며, 여지 재질이 cellulose esters인 membrane filter(미국 Gelman Science사: Model GN-6)를 사용하였다. 이 기간 동안 채취된 총 시료의 수는 118 set이며, 각 set은 유리섬유여지(glass fiber filter)를 사용한 ba-

ckup filter를 포함하여 9장의 여지로 구성되어 있다.

**2.3 분진 및 중금속의 농도분석 방법**

여지는 시료포집 전후 3일씩 항온 항습상태의 건조기 내에서 항량이 되게 보관하고, 칭량하여 여과 전후 중량 차로 분진의 농도를 산출하였다. 중금속 분석에는 비파괴 분석법인 x-ray 형광분광법(일본 Rigaku사의 x-ray fluorescence spectrometer, Model 3063)을 사용하였다. 원소분석은 1989년 11월부터 1994년 8월 까지의 시료 83개 set만을 임의 추출하여 분석하였다. 입경별로 9장의 여지로 각각 구성된 83개 set의 시료 중 유리섬유여지를 사용한 backup filter는 중금속 분석에서 제외하였다. 시료를 포집한 막여지는 일정한 크기로 절취하여 시료 holder에 넣고 포집된 분진의 비산을 막기 위해 투명한 mylar film으로 덮어 Ca, Fe, Si, Pb, Zn, Cu 등 6개 항목에 대해 분석을 실시하였다. 표준시료는 미국의 NIST사의 표준시료물질(SRM: Standard Reference Material) No. 195와 No. 1207을 사용하였다. 이 표준시료는 XRF를 위해 제조되었으며, 특히 여지에 포집된 입자상 오염물질의 표준 시료물질로서 매우 유용하다(이태정과 김동술, 1992). 두 개의 표준시료는 0.55 μm의 균일한 얇은 막으로서 각종 기지농도의 원소를 포함하고 있다.

**2.4 입경분포 함수 결정을 위한 통계학적 접근**

회귀분석은 종속변수(Y)와 1개 이상의 측정 독립변수들(X<sub>i</sub>, i=1 to n)간의 함수관계를 파악하기 위한 응용통계 기법이다. 추정된 모형은 예측이나 통계적 추론을 위해 사용될 수 있다. 일반적으로 독립변수와 종속 변수와의 관계를 함수로 표현할 때, X의 변화에 따라 Y의 변화가 직선적인 관계라면 단순회귀모형을 사용하지 만, 분진의 입경분포와 같이 잘 알려진 곡선관계라면 다항 회귀식(polynomial regression equation)으로 표현할 수 있다. 1개의 독립변수를 갖는 n차 다항회귀 모델식(nth-order polynomial regression model)은 다음과 같다.

$$Y_i = a + bX_i + cX_i^2 + dX_i^3 + \dots + nX_i^n + \Sigma \epsilon_i; \quad (1)$$

I=1, ..., m

여기서, a, b, c, d, ..., n는 각각 절편과 기울기를 나타내는 회귀계수(regression coefficient)이며, 이 때 m은 측정된 자료 수이다. ε<sub>i</sub>는 실제 측정치와 회

귀식의 예측치 간의 차를 표시한 오차항으로서 서로 독립이고 평균 0, 편차 σ<sup>2</sup>인 정규분포로 가정한다. 두 변수간의 관계를 설명하는 가장 적합한 회귀곡선을 결정하기 위해 최소자승법(least square method)을 적용하였다. 즉, 회귀곡선과 측정점들의 적합성을 판정하기 위해 우선 각 측정점(Y)과 회귀곡선상의 예측점과의 수직 거리를 제공하고 각각을 합산하여 전체 오차항을 결정하였다. 회귀분석에서 가장 중요한 부분은 회귀모델의 불확실도(uncertainty)를 결정하는 과정이다. 특히, 여러 개 존재할 수 있는 회귀모델 중 최적의 모델을 선정할 때 중요한 기준이 된다. 본 연구에서는 불확실도를 결정하기 위해 오차제곱근(RMSE: root mean square error)을 사용하였다. 즉, RMSE은 다음과 같다.

$$RMSE = (\Sigma (Y_i - \hat{Y}_i)^2 / (n-1))^{1/2} = \hat{\sigma} \quad (2)$$

여기서, n-1은 오차에 대한 자유도(degree of freedom)를 의미한다.

본 연구에서는 분진 중의 금속원소에 대해 각각 계절별, 연도별로 입경 분포함수곡선을 개발하였다. 우선 6개 금속원소의 분포식을 개발하기 위해 [(입경, 농도); (X<sub>1</sub>, Y<sub>1</sub>) (X<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>) ..... (X<sub>6</sub>, Y<sub>6</sub>)]에 대하여 각종 모사 프로그램을 이용하여 분포도를 검토하였다. 또한, 다항식 회귀식은 자체 개발한 FORTRAN 프로그램으로 결과를 얻었으며, 오차항의 통계치를 계산하였다.

회귀분석 수행 이전에 가장 중요한 부분은 원자료의 처리 및 변환(raw data treatment and transformation) 과정이다. 자료의 처리 과정에서는 이상치(outlier)를 판별할 물리적 근거를 찾을 수 없었기 때문에 측정자료의 선별적 제거작업은 없었다. 또한 원자료 상에 소실자료(missing data)는 없었다. 다음, 자료의 변환과정은 정규분포화 과정으로써 회귀분석의 성패와 관련이 있다.

이는 본 회귀분석 연구가 정규분포라는 가정에서부터 시작하였기 때문이다. 이를 위해 본 연구에서는 2가지 변환방법을 시도하였다. 우선 대기 환경에서 검증되어 사용되고 있는 로그 변환을 시도하였으며, 원자료 값과 로그 변환의 중간 정도 변동을 보이는 제곱근 변환을 시도하였다. 원자료에 대한 로그 변환 및 제곱근 변환 후 정량적으로 변환된 분포함수가 실제 정규분포를 따르는지를 검증하지는 못하였으나, 일반적으로 central limit theorem(Anderson, 1984)에 의해 시료의 수 n≥30일 때 정규분포를 보인다는 보편적인 응용 통계이론을 따랐다. 따라서 원자변환을 시도한 결과, 자료의

수가 다수이며 분포도 역시 가우시안 분포와 유사하여 2 가지 방법 모두 정규분포화 하는 양호한 변환방법으로 사료되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 대기부유분진 및 중금속 입경별 농도 분포

입경별 시료포집기인 cascade impactor로 1989년부터 1994년까지 6년 동안 연속 포집한 시료 118 set에 대한 부유분진의 입경별 평균농도는 다음과 같이 표 1에 나타내었다. 분진의 입경별 평균농도는 각 시료 농도에 포집일수를 곱하여 총포집일수로 나눈 가중산술평균치를 적용하였다. 표 1에서와 같이 총부유분진의 평균 농도는 111.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 우리나라 TSP의 연평균 환경기준인 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하지 않았다. 그러나, 11.0  $\mu\text{m}$  이하인 PM-11의 평균 농도는 102.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 1995년부터 시행되는 PM-10 연평균 기준농도 80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 초과하고 있다. 또한, 인체에 유해성이 큰 3.3  $\mu\text{m}$ 의 미세입

자는 TSP 농도에 약 61%로 높은 비율을 차지하고 있으며, 이와 같은 농도 비율은 도심지역의 대기 부유분진 중 미세 입자의 농도가 높은 결과와 거의 일치하고 있다 (손동현 등, 1991).

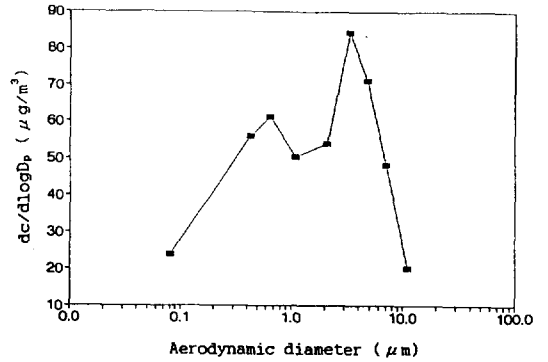


Fig. 1. The size distribution of total suspended particulate matters based on the aerodynamic diameter.

Table 1. Size distribution of mean concentration of particulate matters for 6-year sampling period.

No. of stage	size range ( $\mu\text{m}$ )	Particulate matters in air ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )					Particle Mode
		mean	Standard deviation	Min.	Max.		
1	(30) > 11.0	8.7	8.8	0.4	51.0		
2	11.0~7.0	9.4	10.4	0.1	76.4	Coarse	
3	7.0~4.7	12.3	9.3	0.7	49.5	43.8	
4	4.7~3.3	13.4	10.1	0.9	67.5	(39.4 %)	
5	3.3~2.1	11.1	9.5	1.0	66.1		
6	2.1~1.1	14.8	10.8	0.9	57.6	Fine	
7	1.1~0.65	13.9	9.2	0.1	60.9	67.4	
8	0.65~0.43	10.0	5.8	0.2	31.1	(60.6 %)	
Back up	0.43 > (0.08)	17.5	10.3	2.9	87.2		
Total						111.2	

Table 2. Size distribution of mean concentration of trace metals for 6-year sampling period. (unit :  $\text{ng}/\text{m}^3$ )

No. of stage	8	7	6	5	4	3	2	1	Fine	Coarse	Total	F/T
size range ( $\mu\text{m}$ )	0.43 ~ 0.65	0.65 ~ 1.1	1.1 ~ 2.1	2.1 ~ 3.3	3.3 ~ 4.7	4.7 ~ 7.0	7.0 ~ 11.0	> 11.0				
Ca	20.4	18.1	44.7	107.2	201.9	272.2	221.2	157.2	190.4	852.6	1042.9	0.18
Cu	3.5	5.9	4.8	3.0	2.1	1.8	1.5	1.4	17.2	6.9	24.1	0.72
Fe	33.9	43.3	74.6	124.9	185.0	222.9	161.3	116.5	276.6	686.2	962.8	0.29
Pb	24.7	57.2	69.8	36.2	20.9	14.0	10.3	7.5	187.7	53.0	240.8	0.78
Si	40.5	56.1	97.5	235.6	401.7	618.2	569.5	380.7	429.7	1970.0	2397.7	0.18
Zn	19.0	41.1	40.9	29.3	22.3	19.4	16.6	15.4	130.3	73.7	203.9	0.67

그림 1은 입경별 분진의 농도분포곡선으로 x축은 유효절단직경 (effective cut off diameter)이며, y축은 농도 축으로 농도식은  $dc/d\log d_p$ 로서 dc는 각 분진의 입경별 평균농도이고  $d\log d_p$ 는  $\{\log(d_p \max) - \log(d_p \min)\}$ 으로 각 단 (stage)별 입경범위에서 차를 대수화 (logarithm)한 것이다 (Lyons et al., 1993). 그림 1에서와 같이 분진은 1.1~2.1  $\mu\text{m}$ 를 중심으로 쌍극분포 (bi-modal distribution)를 보였으며, 이러한 결과는 입경 2.5~5  $\mu\text{m}$ 를 중심으로 미세입자와 거대입자로 나누어지는 쌍극분포를 보인다는 연구보고와 일치하였다 (Whitby et al., 1972).

각 금속원소의 가장 평균농도는 Si 2,398  $\text{ng}/\text{m}^3$ , Ca 1,043  $\text{ng}/\text{m}^3$ , Fe 963  $\text{ng}/\text{m}^3$ , Pb 241  $\text{ng}/\text{m}^3$ ,

Zn 204  $\text{ng}/\text{m}^3$ , Cu 24  $\text{ng}/\text{m}^3$ 순으로 표 2와 같다. 중금속의 입경별 농도분포는 그림 2와 같이 Ca, Fe, Si는 4.7~7  $\mu\text{m}$ 의 범위에서 618, 272, 223  $\text{ng}/\text{m}^3$ 으로 높은 농도를 보였으며, 총농도 중 미세입자의 분율인 F/T값 (F: Fine, T: Total)은 Fe 0.29, Si 0.18, Ca 0.18로서 거대입자 쪽에 높은 분율을 보여, 이들 무기원소들은 토양과 같은 자연적 발생원에서 방출된 것으로 추정된다. Pb, Zn, Cu는 0.65~1.1  $\mu\text{m}$ 의 범위에서 각각 57  $\text{ng}/\text{m}^3$ , 56  $\text{ng}/\text{m}^3$ , 5.9  $\text{ng}/\text{m}^3$ 순으로 높은 농도를 나타냈으며, 총농도 중 미세입자의 분율을 나타낸 F/T값은 Pb 0.78, Cu 0.72, Zn 0.64로서 미세입자쪽에 치우쳐 분포하고 있다. 이와 같은 중금속은 자동차의 배출가스 및 화석연료의 연소 등 인위적 발생원에 의한 것으로 그림 3과 같은 분포도를 보인다.

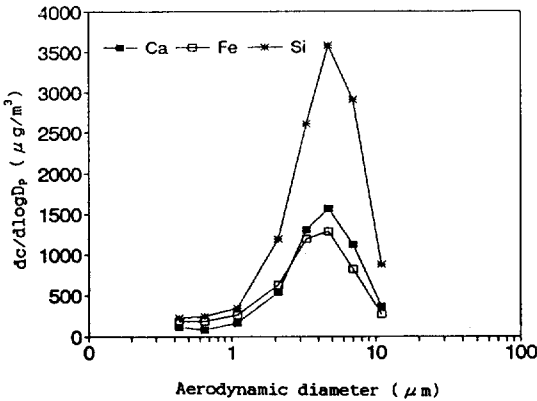


Fig. 2. The size distributions for trace metals (Ca, Co, Fe and Si).

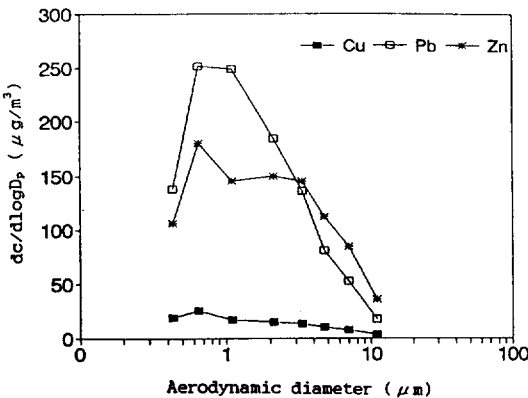


Fig. 3. The size distributions for trace metals (Cu, Mn, Pb and Zn).

### 3.2 대기부유분진 및 금속원소의 연도별 및 계절별 입경분포

부유분진의 계절별 입경분포는 1988년 12월에서 1994년 11월까지 5년 동안의 결과를 12, 1, 2월을 겨울철, 3, 4, 5월을 봄철, 6, 7, 8월을 여름철, 9, 10, 11월을 가을철로 분류하고 계절별로 가장 평균 개념을 적용하여 계산하였으며 표 3에 제시하였다. 겨울철과 여름철은 2.1~3.1  $\mu\text{m}$ 를 중심으로 봄철과 가을철은 1.1~2.1  $\mu\text{m}$ 를 최소점으로 하여 쌍극분포를 보여주고 있다. 계절별로 오염도는 겨울 > 봄 > 가을 > 여름 순으로 조사되었다. 특히, 1989년 겨울철의 TSP 농도는 225  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 TSP의 연평균 환경기준 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 크게 초과하였다. 또한, 여름철의 농도가 겨울철에 비해 현저하게 낮았다. 이는 여름철의 많은 강우로 대기 중 부유분진이 세정 (wash out) 되었으며, 겨울철과 비교하여 화석연료 연소 등에 의해 인위적 오염원으로부터 발생하는 분진의 발생량이 낮기 때문으로 추정된다.

그림 4는 연도별 TSP의 입경분포를 그래프로 나타낸 것이다. 대기중 TSP 농도는 1989년에 매우 높았으며, 이는 인근 경부고속도로의 확포장 사업과 이로 인한 교통정체 때문으로 사료된다. 또한, 1990년부터 1993년까지는 부유분진 농도가 감소추세를 보였으며, 1994년 겨울철에 다시 높게 나타났다. 이 지역의 주풍향은 서풍 및 북서풍으로써 주변에 위치하는 영통 및 수지지구 등 대단위 택지개발 때문으로 사료된다.

1990년부터 1994년까지 금속원소의 계절별 입경분포는 그림 5와 같다. 금속원소의 오염도는 동기간 중 다소 증가하는 추세를 보였으며, 특히 Pb, Zn, Cu 등과 같이 인위적 오염원에서 방출된 원소들은 미세입자 부분에

Table 3. Seasonal variation of particulate matters based on size segregation from 1989 to 1994. (unit :  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Stage	Backup	8	7	6	5	4	3	2	1	Fine	Coarse	Total	F/T
Size ( $\mu\text{m}$ )	<0.43	0.43 ~ 0.65	0.65 ~ 1.1	1.1 ~ 2.1	2.1 ~ 3.1	3.1 ~ 4.7	4.7 ~ 7.0	7.0 ~ 11	11 ~ 11.0	>11.0			
1989 WIN.	30.4	15.7	22.3	31.3	26.5	27.3	26.0	23.2	22.4	126.3	98.9	225.1	0.56
SPR.	26.9	14.0	15.6	23.7	19.4	21.2	22.1	19.9	19.5	99.5	82.7	182.2	0.55
SUM.	17.6	7.4	7.2	19.7	8.8	9.4	10.1	8.8	8.8	60.7	37.2	97.9	0.62
FAL.	11.9	6.8	13.4	13.8	13.1	15.3	8.3	14.2	14.9	59.0	52.7	111.7	0.53
1990 WIN.	23.2	13.3	7.9	23.8	9.8	14.0	10.7	7.4	4.8	78.0	36.9	114.9	0.68
SPR.	14.2	7.1	11.2	18.2	18.6	23.8	19.4	15.4	3.8	69.2	62.4	131.6	0.53
SUM.	12.2	7.3	6.5	12.4	9.2	9.0	6.3	3.9	1.5	47.6	20.6	68.1	0.70
FAL.	9.6	7.9	7.0	13.0	12.4	9.1	7.0	3.7	1.3	49.9	21.0	70.9	0.70
1991 WIN.	23.7	12.0	16.0	18.3	12.5	15.3	15.6	11.7	11.0	82.5	53.6	136.1	0.61
SPR.	16.5	13.8	17.4	12.1	11.5	14.5	16.7	11.4	11.9	71.3	54.5	125.8	0.57
SUM.	15.9	10.0	16.7	12.1	8.2	9.6	9.7	7.2	7.8	62.9	34.3	97.2	0.65
FAL.	15.0	7.9	13.1	8.5	6.5	11.3	10.9	6.4	6.4	51.0	34.9	85.9	0.59
1992 WIN.	21.1	13.3	15.7	14.8	8.3	14.4	11.4	4.4	5.9	73.1	36.1	109.2	0.67
SPR.	13.6	8.7	5.9	6.3	8.1	8.2	5.8	1.9	4.5	38.0	24.4	62.3	0.61
SUM.	15.5	7.8	15.9	11.9	7.2	9.6	8.4	5.9	7.3	58.3	31.3	89.6	0.65
FAL.	17.6	8.7	18.5	7.6	6.9	8.7	8.4	5.7	6.5	59.4	29.3	88.7	0.67
1993 WIN.	19.8	9.5	17.2	11.1	8.1	11.3	12.1	8.3	5.9	65.6	37.5	103.1	0.64
SPR.	14.6	10.0	12.9	17.0	10.6	13.8	12.0	7.6	9.2	65.2	42.7	107.8	0.61
SUM.	10.7	5.9	11.2	9.4	5.3	4.7	4.1	3.8	4.6	42.5	17.1	59.6	0.71
FAL.	17.5	7.2	17.4	8.6	8.0	13.1	9.4	6.1	7.9	58.7	36.5	95.1	0.62
1994 WIN.	23.8	18.4	29.2	19.3	21.2	16.3	28.4	23.6	11.3	112.0	79.6	191.5	0.58
SPR.	10.5	12.1	13.8	10.1	11.6	13.8	12.9	10.9	12.5	58.1	50.2	108.3	0.54
SUM.	6.0	16.7	7.8	4.8	6.0	6.4	4.6	5.0	13.3	41.3	29.3	70.6	0.58

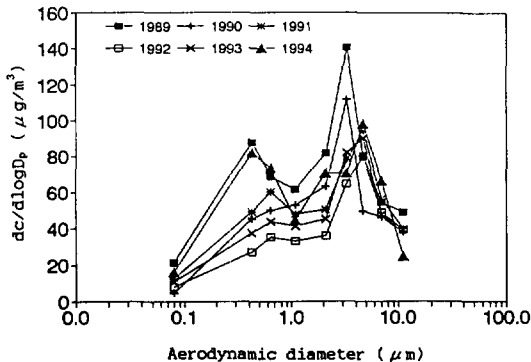


Fig. 4. The annual variation of total suspended particulate matters.

서 큰 피크 ( $0.65 \sim 2.1 \mu\text{m}$  범위에서)가 발견되었으며, 이는 이동 및 고정오염원에서 방출된 것으로 추정된다. 특히, 동기간 중 경부고속도로의 자동차 통행량은 도로 확장으로 급증하였다. 이들 원소의 분포를 계절별로 살펴보면 연료 사용이 많은 겨울철이 타 계절보다 높은 농도를 보였으며, 여름철에 낮았다. 반면, Ca, Fe, Si

는 거대입자 부분에서 큰 피크 ( $4.7 \sim 7.0 \mu\text{m}$  범위에서)가 발견되었으며, 각 원소의 계절별 농도경향도 유사하였다. 특히, Ca, Fe, Si의 농도가 겨울철보다 봄철에 더 높은 것은 3, 4, 5월의 기간 중 중국 대륙으로부터 불어오는 편서풍에 의한 황사현상에 의한 것으로 추정된다. 이와 같이 대기 부유분진중 금속원소 농도의 계절별 거동으로 미세입자군과 거대입자군에 속한 원소와 오염원간에 밀접한 관계가 있음을 시사한다.

### 3.3 금속원소의 입경분포의 회귀식 개발

금속원소 Ca, Fe, Si, Pb, Cu 및 Zn에 대한 최종 입경분포의 회귀함수식 결과를 표 4에 제시하였다. 계절별 및 연도별 입경분포곡선의 함수값을 추정하기 위해 각 금속원소의 농도 자료는 1990년부터 1993년까지 4년간의 자료만을 사용하였다. 즉, 1989년 분석자료는 자료 개수의 부족으로 제외시켰으며, 1994년 자료는 회귀식 개발 후 회귀식 검증을 위해 남겨 놓았다. 각 원소의 자료는 계절별로 가중치를 적용한 산술평균값을 계산하여 사용하였다. 원소의 평균치 자료 (Y)는 다시 로그 변환 ( $\log Y$ )과 제곱근변환을 수행하여 자료를 변환시켰

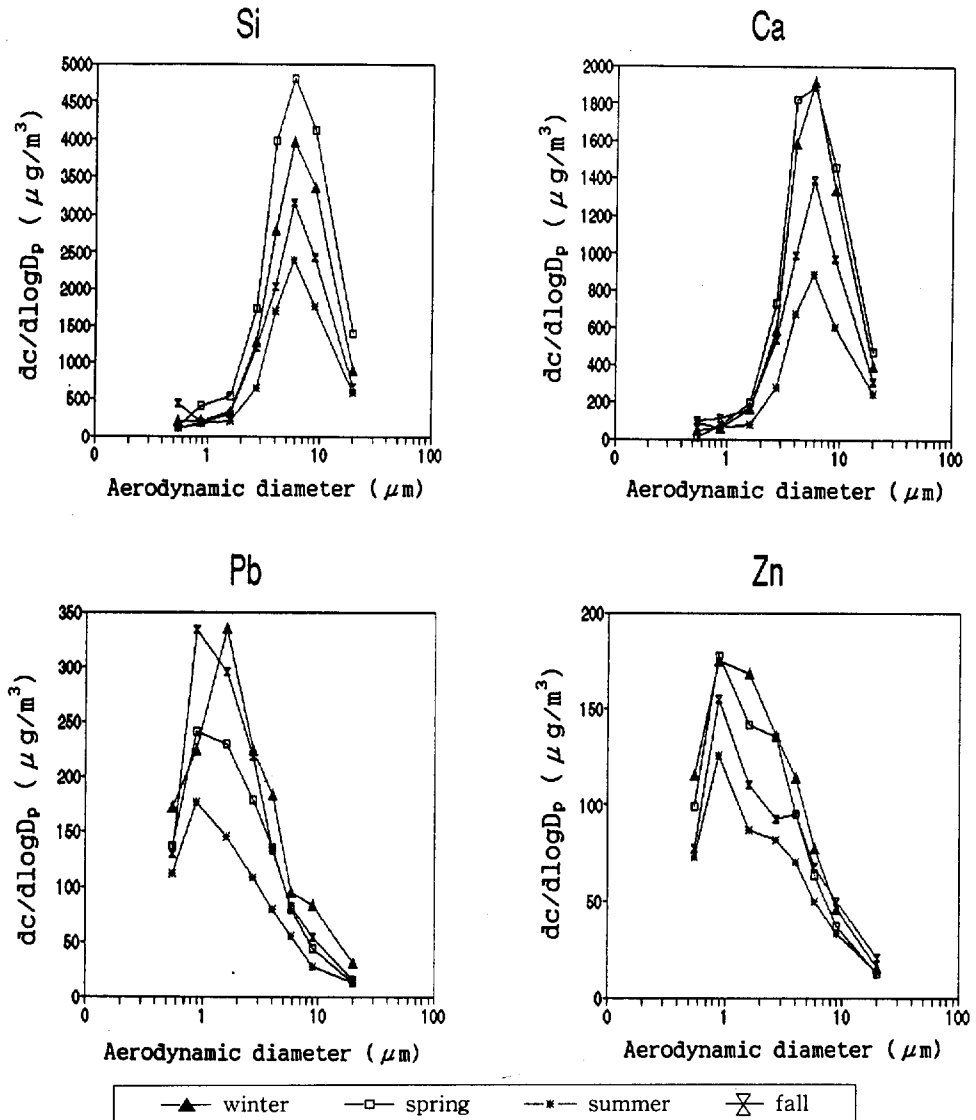


Fig. 5. The size distributions of some trace metals (Si, Ca, Zn and Pb) for four seasons.

고, 두 변환자료중 상대적 오차가 적게 발생한 변환식을 찾고자 하였다. 또한, 독립변수 (X)로는 각 단(stage) 별 유효입자직경이 입력되었다. 이렇게 입력된 자료는 자체 개발한 FORTRAN 프로그램을 이용하여 회귀식과 오차제곱근 (RMSE)을 구할 수 있었다. 표 4에는 각 금속원소에 대한 회귀계수치 (a, b, c)를 계절별로 제시한 것으로 로그 변환한 결과와 제곱근 변환한 결과를 RMSE와 함께 비교 제시하였다. 여기서 원소별 오차값이 적은 함수식을 선택하였으며, 이 함수식을 다시

추정식으로 사용하여 1994년도 실측자료와 비교하여 검증하였다. 그림 6과 7은 검증 결과의 일부로써 Si와 Zn에 대한 계절별 결과를 보여주고 있다. 그림 6에서 보듯이 가을을 제외하고 모사결과는 양호하였다. Zn의 경우는 전 계절에 대해 실측치와 추정치 사이에 높은 적합도를 보여주고 있다. 하지만, Zn를 제외한 다른 원소에 대한 결과에서는 Si의 결과와 같이 가을철의 모사결과가 매우 불량하였다. 이와 같이 다른 계절과 비교하여 가을철에 큰 오차를 보이는 이유는 1994년도 가을에 채취한

Table 4. The regression coefficients of trace metals for four seasons after logarithmic and root data transformation.

Fe (Y log transformation)

Season	a	b	c	RMSE
winter	2.11	0.38	-0.033	0.11
spring	2.08	0.41	-0.034	0.17
summer	1.89	0.34	-0.028	0.11
fall	2.34	0.27	-0.024	0.09

Fe (Y root transformation)

Season	a	b	c	RMSE
winter	8.85	10.41	-0.901	3.05
spring	8.43	11.50	-0.970	4.41
summer	7.03	6.90	-0.579	2.44
fall	13.46	7.62	-0.672	2.82

Ca (Y log transformation)

Season	a	b	c	RMSE
winter	1.58	0.57	-0.044	0.16
spring	1.50	0.61	-0.047	0.29
summer	1.78	0.38	-0.030	0.13
fall	2.07	0.37	-0.030	0.10

Ca (Y root transformation)

Season	a	b	c	RMSE
winter	0.92	13.49	-1.093	2.99
spring	1.21	14.04	-1.123	4.13
summer	5.18	7.75	-0.621	2.62
fall	7.70	10.19	-0.842	2.81

Si (Y log transformation)

Season	a	b	c	RMSE
winter	2.16	0.51	-0.039	0.11
spring	2.19	0.50	-0.038	0.18
summer	2.00	0.45	-0.035	0.11
fall	1.96	0.53	-0.042	0.16

Si (Y root transformation)

Season	a	b	c	RMSE
winter	3.77	20.82	-1.669	3.02
spring	5.29	20.79	-1.644	4.47
summer	4.65	13.83	-1.099	3.48
fall	3.08	17.72	-1.432	3.27

Cu (Y log transformation)

Season	a	b	c	RMSE
winter	1.40	-0.04	0.003	0.03
spring	1.32	-0.10	0.002	0.09
summer	1.24	-0.08	0.001	0.08
fall	1.50	-0.10	0.002	0.09

Cu (Y root transformation)

Season	a	b	c	RMSE
winter	5.05	-0.27	0.001	0.14
spring	4.60	-0.49	0.021	0.33
summer	4.21	-0.36	0.013	0.33
fall	5.61	-0.60	0.024	0.51

Pb (Y log transformation)

Season	a	b	c	RMSE
winter	2.45	-0.05	-0.004	0.12
spring	2.21	0.13	0.021	0.29
summer	2.27	-0.11	0.001	0.06
fall	2.48	-0.07	0.004	0.13

Pb (Y root transformation)

Season	a	b	c	RMSE
winter	17.15	-1.13	0.003	2.16
spring	15.26	-1.08	0.001	1.48
summer	13.44	-1.49	0.053	0.78
fall	17.79	-1.71	0.038	2.37

Zn (Y log transformation)

Season	a	b	c	RMSE
winter	2.27	-0.05	-0.004	0.07
spring	2.14	-0.04	-0.005	0.07
summer	2.03	-0.05	-0.003	0.06
fall	2.15	-0.06	-0.002	0.08

Zn (Y root transformation)

Season	a	b	c	RMSE
winter	13.83	-0.88	0.001	1.07
spring	11.90	-0.71	0.005	0.88
summer	10.41	-0.65	0.003	0.68
fall	12.12	-0.97	0.021	1.16



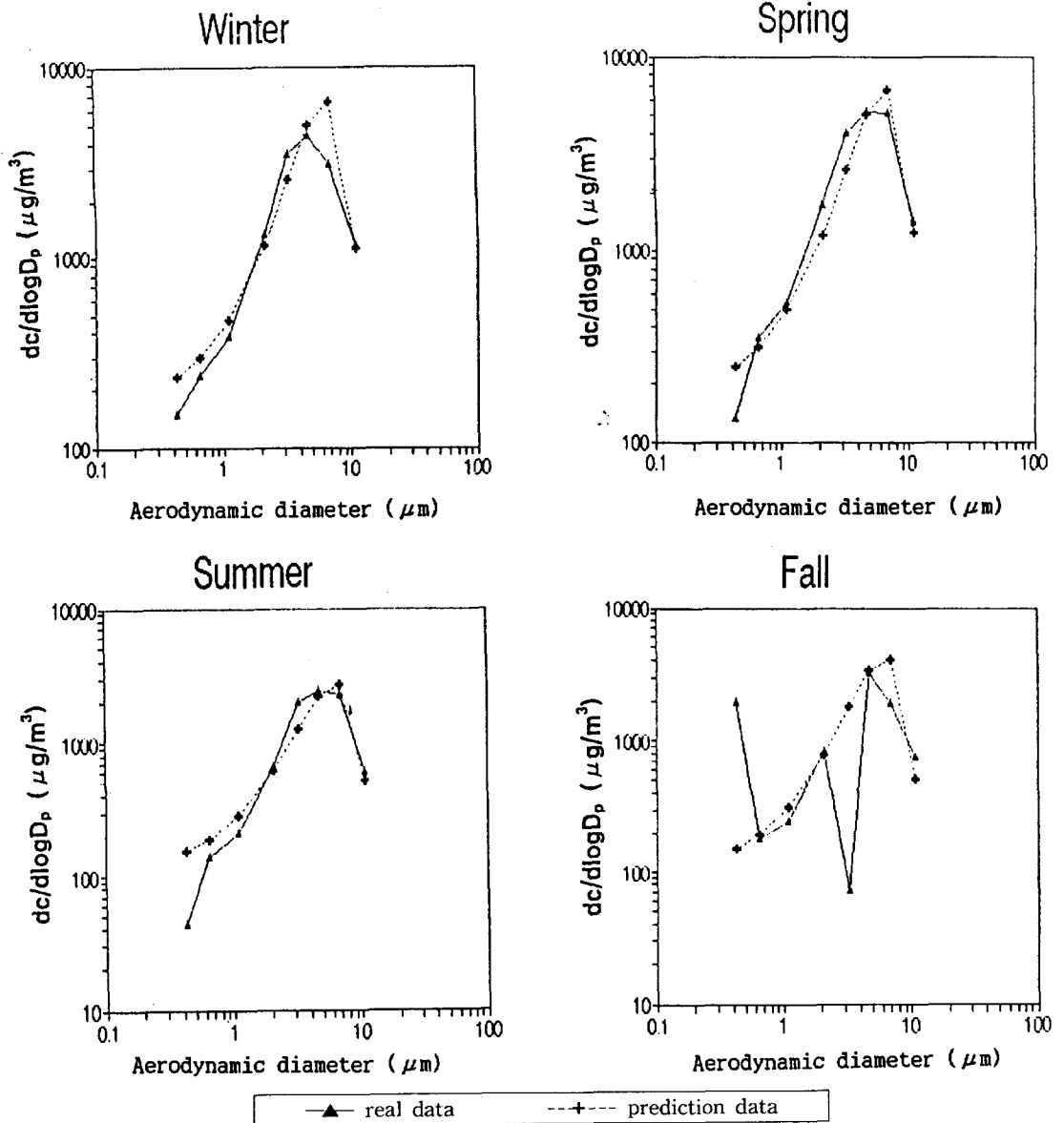


Fig. 6. Comparisons of size distribution for Si between observation and prediction. Each dotted line represents a prediction curve that was simulated with the data sets collected from 1990 to 1993. Each solid line represents real observed data collected in 1994.

시료수가 평소보다 작아, 기상변화에 따른 단기 변화를 그대로 수용했기 때문으로 사료된다. 이와 같은 방법으로 추정식과 실측치간의 오차를 비교한 바, 로그 변환에 의한 회귀식이 제곱근 변환에 의한 회귀식 보다 높은 적합도를 보임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

수원 지역을 대상으로 입경별 시료포집기인 cascade impactor로 1989년부터 1994년까지 6년 동안 포집한 입경별 분진의 농도와 미량 금속원소의 농도분포를 연도별, 계절별로 분석하고, 그 특성을 파악하여 다음과 같

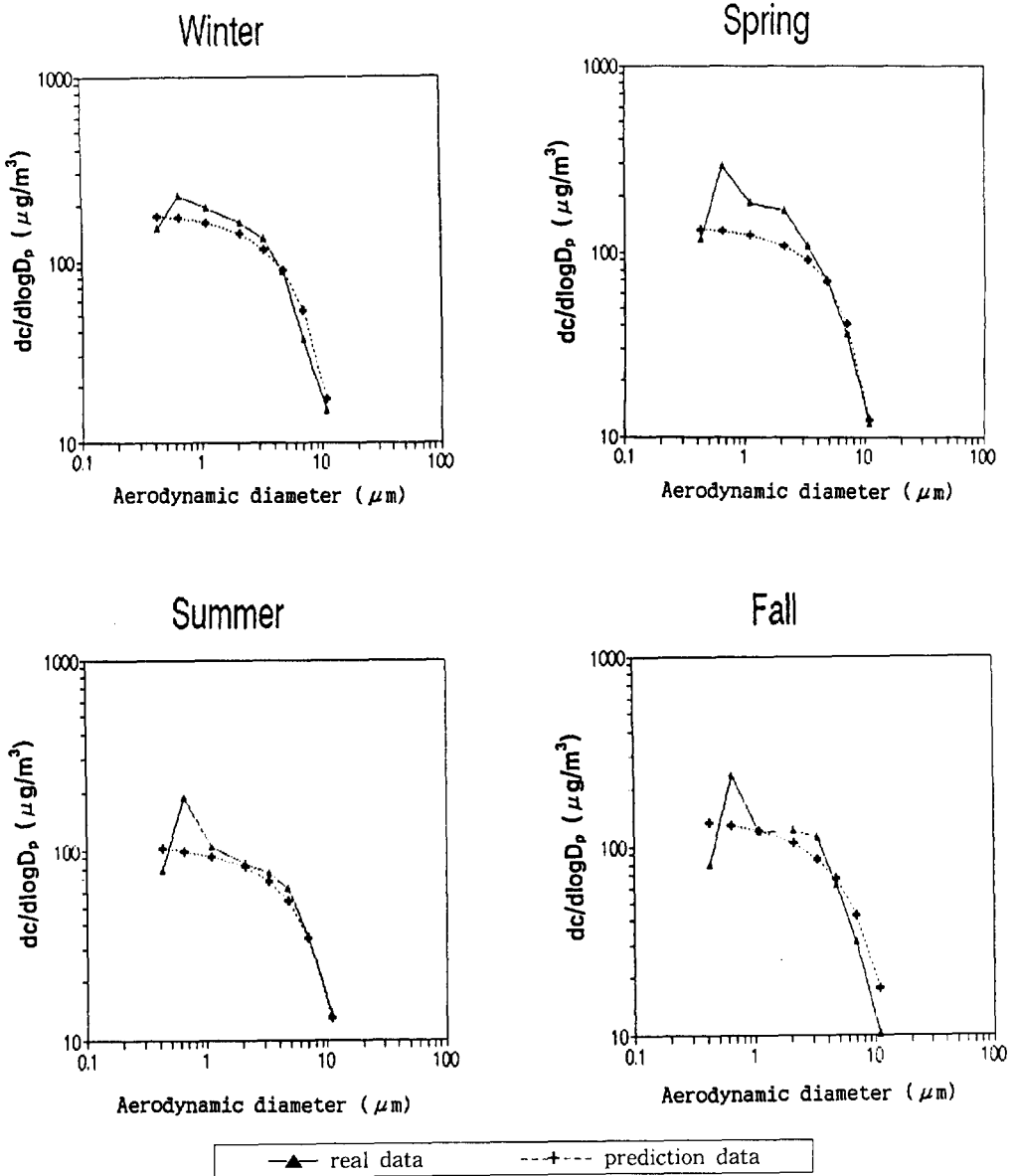


Fig. 7. Comparisons of size distribution for Zn between observation and prediction. Each dotted line represents a prediction curve that was simulated with the data sets collected from 1990 to 1993. Each solid line represents real observed data collected in 1994.

은 연구 결과를 얻었다.

- 1) 총부유분진의 평균 농도는  $111.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 우리나라 TSP의 연평균 환경기준인  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하지 않았으나,  $11.0 \mu\text{m}$  이하인 PM-11의 평균 농도는  $102.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 1995년부터 시행되는 PM-10 연평균 기준농도  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 초과하고

있다.

- 2) 각 금속원소의 가장 평균농도는 Si  $2,398 \text{ ng}/\text{m}^3$ , Ca  $1,043 \text{ ng}/\text{m}^3$ , Fe  $963 \text{ ng}/\text{m}^3$ , Pb  $241 \text{ ng}/\text{m}^3$ , Zn  $204 \text{ ng}/\text{m}^3$ , Cu  $24 \text{ ng}/\text{m}^3$  순으로 조사되었으며, 금속의 입경별 농도분포는 Ca, Fe, Si는  $4.7 \sim 7 \mu\text{m}$ 의 범위에서 Pb, Zn, Cu

는 0.65~1.1  $\mu\text{m}$ 의 범위에서 높은 농도를 나타냈다.

- 3) Pb, Zn, Cu 등의 인위적 오염원에 의한 중금속은 미세입자쪽에 편중하는 현상을 보였으며, 계절별로 연료 사용이 많은 겨울철이 타계절보다 높은 농도를 보였다. 하지만 거대입자쪽에 속한 Ca, Fe, Si는 입경 4.7~7.0  $\mu\text{m}$ 의 범위에서 농도가 높았으며, 봄철에 높은 농도를 보였다.
- 4) 1990년부터 1993년까지 4년 동안의 자료를 바탕으로 개발된 입경분포에 관한 회귀식은 Si의 로그 변환 회귀식은  $Y=2.1625+0.4975X-0.0385X^2$ , RMSE는 0.145이었고, 제곱근변환 회귀식은  $Y=4.2475+18.29X-1.461X^2$ , RMSE는 3.56이었다. 각 원소의 개발된 회귀식과 1994년도 실측치와 비교하였을 때, 제곱근 변환보다 로그변환이 양호한 결과를 제공하였다.

### 감 사

본 연구는 학술진흥재단의 93년도 학술연구조성비의 일부 보조를 받아 수행된 것입니다.

### 참 고 문 헌

손동현, 권창호, 정원태, 허문영 (1991) 대기부유분진중 다환방향족탄화수소 및 중금속의 농도, 대기보전학회지, 7(1), 17-22.

이태정, 김동술 (1992) X-선 형광분광법을 이용한 대기부유분진 중 중금속의 농도 분포에 관한 연구, 대기보전학회지, 8(1), 20-28.

Anderson, T.W.(1984) An introduction to multivariate statistical analysis, John Wiley & Sons, Inc., 2nd Edition, 77-82.

Infante, R. and I.L. Acosta (1991) Size distribution of trace metals in Ponce, Puerto Rico air particulate matter, Atmospheric Environment, 25B(1), 121-131.

John, W., S.M. Wall, J.L. Ondo and W. Winklmay (1990) Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosol, Atmospheric Environment, 24A(9), 2349-2359.

Lyons, J.M., C. Venkataraman, H.H. Main and

S.K. Frielderlander (1993) Size distributions of trace metals in the atmosphere environment, Atmospheric Environment, 27B(2), 237-249.

Noll, K.E., T.M. Holsen, G.C. Fang. and J.M. Lin (1992) Mass-size distribution and dry deposition flux of particles and metals in Chicago, Air & Waste Management for presentation at the 85th Annual Meeting & Exhibition, Kansas City, Missouri, June 21-26.

Schroeder, W.H., M. Dobson, D.M. Kane, and N.D. Johnson (1987) Toxic trace element associated with airborne particulate matter: A Review, JAPCA, 37(11), 1267-1285.

Sharma, V.K. and R.S. Patil (1992) Size distribution of atmospheric aerosols and their source identification using factor analysis in Bombay, India, Atmospheric Environment, 26B(1), 135-140.

Simpson, R.W.(1992) A statistical analysis of particulate data sets in Brisbane, Australia, Atmospheric Environment, 26B(1), 99-105.

Simpson, R.W. and H. Xu (1994) Atmospheric lead pollution in an urban area- Brisbane, Australia, Atmospheric Environment, 28(19), 3073-3082.

Whitby, K.T., R.B. Husar. and B.Y.H. Liu (1972) The aerosol size distribution of Los Angeles smog, J. Col. & Inter. Sci., 39(203).

Willeke, K. and P.A. Baron (1993) Aerosol measurement principles, techniques, and applications, van nostrand Reinhold, pub., New York.

Zhang, X., R. Arimoto, Z. An, T. Chen, G. Zhang, G. Zhu. and X. Wang (1993) Atmospheric trace elements over source regions for chinese dust: concentrations, sources and atmospheric deposition on the loess plateau, Atmospheric Environment, 27A(13), 2051-2067.