

## 부산지역의 입자상 대기오염물질의 농도특성에 관한 연구

최금찬 · 유수영 · 전보경  
동아대학교 환경공학과

### A Study on the Characteristics of Concentrations of Atmospheric Aerosols in Pusan

Chan Kum Choi, Su Young Yoo and Bo Kyung Jeon  
Department of Environmental Engineering, Dong-A University

#### ABSTRACT

This study has been carried out to determine the seasonal characteristics of concentration of various ionic( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) and heavy metallic(Pb, Mn, Cu, Ni) species in Pusan from August 1997 to April 1998. The concentrations of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  were higher during summer with  $2.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $3.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectively but the concentration of  $\text{NH}_4^+$  was higher during winter with  $2.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Seasonal variation of total concentration of heavy metals(Pb, Cu, Mn, Ni) were  $186.0 \text{ ng}/\text{m}^3$  in summer,  $222.6 \text{ ng}/\text{m}^3$  in autumn, and  $135.83 \text{ ng}/\text{m}^3$  in winter. Over the seasons inspected, the concentration of Mn was higher in coarse particles than fine particles and concentration of Ni was higher in fine particles than coarse particles. During yellow sand period, the concentration of TSP was increased about two times than that of other period.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations were higher than other ionic components because of soil particles. The concentration of Ni showed  $94.62 \text{ ng}/\text{m}^3$  was increased about 4~5 times than other period. Principal component of the yellow sand,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  could be decreased by rainfall and washout effect of atmospheric aerosol was higher in coarse particles than fine particles. Results from PCA(principal component analysis) showed that major pollutant was NaCl by seasalt particulate and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

**Keywords :** Heavy metals, TSP, Yellow sand, Principal component analysis

#### I. 서 론

대기오염물질 중 입자상 대기오염물질은 호흡기 질환 등 인체에 직접적인 영향을 미치며, 시정악화 및 산성 침착 등 지역규모(regional scale)의 대기환경문제를 초래한다. 또, 오존층 파괴, 지구온난화, 산성비문제 등 지구규모(global scale)의 대기환경문제에 중대한 영향을 미치게 되어 그 중요성이 부각되고 있다.<sup>1,3)</sup>

입자상 대기오염물질의 발생 및 생성과정은 발생원에서 입자의 형태로 직접 대기중으로 방출되어지는 1차 입자(primary particles)와 인위적인 발생에 의한 기체상 물질이 대기중에 방출되어 광화학반응 및 물리·화학적 반응을 거쳐 입자상물질로 전환된 2차 입자(secondary particles)로 구별할 수 있다. 입자크기에 따라 1차입자는 입경이  $1-2 \mu\text{m}$ 이상의 조대입자(coarse particles), 2차입자는  $1-2 \mu\text{m}$ 이하의 미세입자(fine particles)로 분류하고 있다. 국내에서는 대기질 개선을 위한 입자상 대기오염물질의 발생원 파악이 충분하지 않고, 현재 장기적인 측정자료는 매우 부족한 실정이다.

일반적으로 입자상 대기오염물질의 화학조성은 탄소 성분, 수용성이온성분, 미량의 금속성분으로 구성되어 있다. 이 가운데 수용성 이온성분은 광화학반응과 산성 비와의 관련이 깊으며, 특히 2차입자에 대한 대기오염 제어대책을 마련하기 위해서 대기중의 농도 및 거동을 파악하는 것과 측정된 자료에 대한 해석의 중요성도 점차 높아져 가고 있다.<sup>4,5)</sup> 중금속은 인체건강에 영향을 미치며 일부 중금속이 발암성을 가지고 있고, 조적내 긴 체류시간으로 다른 유기성 발암물질에 대해 촉진제(promotor) 또는 공동 발암원(cocarcinogen)으로 작용할 수 있다.<sup>6)</sup> 국내의 경우, 대기환경보전법상 중금속에 대한 대기환경기준은 남 한가지만 설정되어 있는 실정이며, 각 지역에 대한 오염수준을 파악하기 위하여 지역별, 계절별 농도수준의 비교도 필요한 실정이다.

본 연구는 부산시 일부지역의 입자상 대기오염물질을 조대입자와 미세입자로 분급 포집하여 수용성 이온성분과 중금속 성분을 정량분석함으로써 계절별 농도 변화특성을 파악하였다. 특히 봄철 황사의 영향에 따른 입경별 농도 변화특성과 황사직후 강수에 의한 세정효

과등을 고찰하였다. SAS 통계 package를 통해 수용성 이온성분에 대한 주성분분석을 실시하여 부산시 일부 지역의 이온성분간의 상관성과 주요한 발생원을 추정 하였다.

## II. 실험방법

### 1. 시료포집 방법

대기부유입자를 1-2  $\mu\text{m}$ 를 경계로 조대입자와 미세 입자로 분급채취하기 위하여 2단채취기(Norwegian Institute 사제 Filter Hoder)를 이용하였다. 필터는 조대 입자의 채취를 위한 필터로서 표면에 Apiezon이 발라져 있는 Nuclepore filter(47 mm $\phi$ , pore size 8  $\mu\text{m}$ )를, 미세입자 채취를 위한 후단 필터로는 Nuclepore filter(47 mm $\phi$ , pore size 0.4  $\mu\text{m}$ )를 사용하였고, 흡인 유량은 25 l/min으로 하였다. 채취된 시료는 필터위의 입자들이 가속충돌하여 쉽게 필터로부터 분리되지 않는 상태로 남아 있으며, 육안상으로 필터위에 약간의 채취흔적만이 관찰되는 정도의 양이 채취되었다.

시료채취장소는 부산시 사하구 하단동 소재 동아대학교 공과대학 2호관의 옥상(지상 약 15 m)이며, 이 채취 지점은 해발 100 m 정도 높이의 산 중턱의 녹지지역에 위치하며, 사상, 장림 공단지역과 강과 바다가 교차하는 하구언이 인접해 있다.

시료채취기간은 1997년 8월부터 1998년 4월까지 각 계절별로 3일에서 4일동안 연속채취하였다. 채취시기는 각 계절별 특성을 대표할 수 있고, 강우가 있을 경우에는 강우에 의한 영향을 줄이기 위해 강우 후 48시간이 경과한 다음 시료를 채취하였다. 발생원 추정과 일일 경시변화를 알아보기 위하여 오전(08-14시), 오후(14-20시), 야간(20-08시)으로 나누어 6시간, 6시간, 12시간 간격으로 1일 3회 시료를 채취하였다.

### 2. 이온성분분석방법

Nuclepore 여지는 시료 채취 전에 데시케이터에 24시간 동안 넣어 향량으로 한 후 Electronic Microbalances (Sartorius사제)로 무게를 칭량하였고, 채취 후에도 동일한 방법으로 무게를 칭량하여 그 전후 무게 차이로 채취된 대기 에어로졸 입자의 농도를 구하였다. 칭량 후 정확히 1/2 절취한 필터는 초순수 10 ml를 가하여 초음파 추출기로 약 60분정도 추출하였다. 추출 후 추출액은 Gelman사제 Ion Chrom. Acrodisc 0.2  $\mu\text{m}$ 로 여과하여 그 여액을 분석액으로 사용해서 수용성 이온성분을 Ion Chromatography(Dionex사제 Model 100i)로 분석하였다.

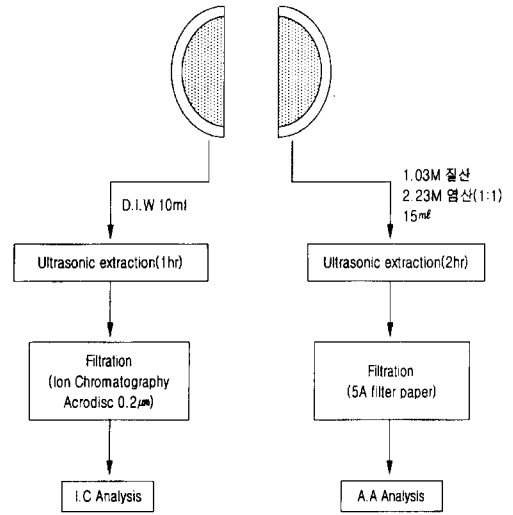


Fig. 1. Preparation procedure for IC and AA analysis of atmospheric aerosol.

### 3. 중금속성분 분석방법

대기 에어로졸입자를 채취한 필터의 나머지 1/2은 100 ml 비이커에 넣고 1.03 M 질산과 2.23 M 염산의 혼합액(1:1)을 30 ml 가한 다음 sealing film으로 비이커의 뚜껑을 덮는다. 초음파 추출기로 2시간 추출한 후 여과지(5A)를 이용하여 시료용액을 여과한다. 증류수로 100 ml가 되도록 여과지를 헹구어 준 다음 그 여액을 원자흡광광도법(Atomic Absorption Spectrometry : furnace type)으로 분석하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 입자상 대기오염물질의 계절별 농도변화 특성

#### 1) 이온성분의 계절별 농도특성

Table 1에는 음이온성분( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )과 양이온성분( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )에 대한 계절별 평균농도와 범위를 나타내었다.

TSP(Total suspended particulate)농도수준은 여름 74.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 가을 63.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 겨울 54.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로서 여름철이 가장 높은 농도수준을 나타내었다.

$\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  이온은 해양기원으로서 여름철 각각 3.00  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1.25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도수준을 나타내어 가을 0.97  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 0.85  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 겨울 0.74  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  겨울 0.39  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 높게 나타났다.<sup>7,9,11)</sup>

$\text{NH}_4^+$  이온은  $\text{SO}_4^{2-}$  이온과 마찬가지로 전 계절에 걸쳐 미세입자영역에서 높은 농도수준을 나타내었고, 겨울철 1.69  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 가장 높은 농도수준을 나타내었

**Table 1.** Seasonal variation of average concentration and range of ion components

		Na <sup>+</sup>		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>		Ca <sup>2+</sup>		Cl <sup>-</sup>		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		TSP	
		C*	F**	C	F	C	F	C	F	C	F	C	F	C	F	C	F
Summer	MEAN	1.73	1.27	0.44	0.92	0.62	0.62	1.37	0.77	1.62	1.36	2.42	0.98	1.57	4.37	46.56	28.14
	%/TSP	3.72	4.52	0.95	3.27	1.34	2.21	2.95	2.74	3.48	4.84	5.19	3.47	3.38	15.53		
	STD	0.73	1.11	0.34	0.39	0.31	0.43	0.65	1.30	2.19	2.34	0.85	1.13	1.17	2.16	23.19	19.36
	MAX	2.79	3.34	0.85	1.43	1.04	1.37	2.20	3.24	5.90	5.97	3.89	3.14	3.93	8.48	87.44	53.22
	MIN	0.95	0.48	0.00	0.47	0.24	0.28	0.47	0.00	0.07	0.05	1.33	0.18	0.78	2.88	18.84	8.95
Autumn	MEAN	0.56	0.41	0.52	0.96	0.42	0.43	1.67	0.41	0.72	0.48	0.92	0.36	1.31	3.03	50.37	13.52
	%/TSP	0.55	1.62	0.52	3.76	0.41	1.69	1.65	1.61	0.71	1.89	0.91	1.42	1.30	11.87		
	STD	0.32	0.27	0.51	0.68	0.23	0.22	0.71	0.52	0.53	0.75	0.48	0.11	0.89	2.98	17.42	3.56
	MAX	1.26	1.04	1.72	2.04	0.90	0.83	2.82	1.18	1.58	2.45	1.79	0.47	3.51	10.24	72.11	18.82
	MIN	0.20	0.14	0.00	0.25	0.17	0.21	0.65	0.00	0.04	0.05	0.29	0.19	0.46	0.78	19.06	7.82
Winter	MEAN	0.41	0.33	0.39	1.69	0.18	0.21	1.09	0.00	0.90	0.63	1.36	1.06	1.25	4.10	37.11	17.15
	%/TSP	0.55	1.04	0.51	5.25	0.24	0.64	1.46	0.00	1.21	1.95	1.81	3.28	1.67	12.73		
	STD	0.32	0.26	0.50	1.14	0.19	0.20	0.91	0.00	0.71	0.29	1.18	1.35	0.92	1.59	26.57	6.77
	MAX	0.97	0.77	1.41	4.73	0.60	0.58	2.95	0.00	2.82	1.31	3.68	5.21	3.43	7.33	100.18	27.92
	MIN	0.04	0.03	0.00	0.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.29	0.44	0.37	0.51	2.32	14.23	8.10

C\* : Coarse particle, F\*\* : Fine particle.

다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온은 온도의존성이 높아 겨울철 낮은 온도에서 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>이나 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 입자로 전환이 많음을 알 수 있다.<sup>8,10)</sup>

Ca<sup>2+</sup> 이온은 전체적으로 조대입자영역에서 1.09 μg/m<sup>3</sup> ~ 1.67 μg/m<sup>3</sup>의 높은 농도수준을 나타내고 있어 토양입자 등의 자연적인 발생원에 그 기원을 두고 있음을 알 수 있다.<sup>12)</sup>

이온성분 중 Cl<sup>-</sup> 입자는 여름 2.98 μg/m<sup>3</sup>, 가을 1.20 μg/m<sup>3</sup>, 겨울 1.53 μg/m<sup>3</sup>로 여름철이 가장 높은 농도수준을 나타내고 있다. 이것은 해안에 인접한 부산지역 특성상 계절풍에 의한 여름철 Cl<sup>-</sup> 입자가 해염입자 등의 해양기원으로서 많은 영향을 받고 있음을 나타낸다.<sup>7,15)</sup> 일반적으로 Cl<sup>-</sup> 입자는 그 기원을 해염입자 등의 자연적인 발생원에 두고 있으며, 인공적인 발생원의 영향이 없는 곳에서는 연간 그 농도가 일정하다.<sup>12)</sup>

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 입자는 여름 3.40 μg/m<sup>3</sup>, 가을 1.28 μg/m<sup>3</sup>, 겨울 2.42 μg/m<sup>3</sup>로 여름철이 가장 높은 농도수준으로 나타나 여름철 해염입자의 영향으로 인한 NaNO<sub>3</sub> 입자의 생성이 많음을 알 수 있다. 겨울철도 낮은 온도에서 입자전환율이 높은 NH<sub>3</sub>가스와 반응하여 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 입자를 생성하여 미세입자영역에서는 여름 0.98 μg/m<sup>3</sup>, 가을 0.36 μg/m<sup>3</sup>에 비해 겨울철이 1.06 μg/m<sup>3</sup>으로 높은 농도수준을 나타내고 있다.<sup>16,17)</sup>

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 입자는 전체절에 걸쳐 조대입자보다 미세입자의 농도가 3.03~4.37 μg/m<sup>3</sup>으로 높게 나타났다. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온은 일단 입자상으로 전환하면 안정한 상태를 유지하게 되어 미세입자의 농도가 높아짐을 확인할 수 있다.

**Table 2.** Average concentration of heavy metals of atmospheric aerosols

	Pb (ng/m <sup>3</sup> )			Cu (ng/m <sup>3</sup> )		
	Coarse	Fine	TP	Coarse	Fine	TP
Summer (n=2)	32.8	26.9	59.7	43.9	48.6	92.5
Autumn (n=3)	52.4	29.2	81.5	57.1	27.1	84.2
Winter (n=3)	26.0	20.4	46.5	20.8	13.4	34.2
	Mn (ng/m <sup>3</sup> )			Ni (ng/m <sup>3</sup> )		
	Coarse	Fine	TP	Coarse	Fine	TP
Summer (n=2)	11.0	8.4	19.4	5.1	9.3	14.4
Autumn (n=3)	21.2	15.4	36.6	9.8	10.5	20.3
Winter (n=3)	26.0	4.8	30.9	8.4	15.9	24.3

2) 중금속성분의 계절별 농도특성

입자상 대기오염물질 중 Pb, Cu, Mn, Ni의 항목에 대하여 계절별 평균농도수준을 조대입자영역과 미세입자영역으로 나누어 Table 2에 나타내었다.

Pb은 여름 59.7 ng/m<sup>3</sup>, 가을 81.5 ng/m<sup>3</sup>, 겨울 46.5 ng/m<sup>3</sup>의 농도수준을 나타내었고, 전 계절에 걸쳐 조대입자영역에서 더 높은 농도수준을 나타내고 있다. 1987년의 국내 도시의 연평균 농도수준은 부산 60 ng/m<sup>3</sup>, 서울 33 ng/m<sup>3</sup>, 대전 68 ng/m<sup>3</sup>, 대구 28 ng/m<sup>3</sup>, 광주 15 ng/m<sup>3</sup>으로서 부산지역이 다른 도시보다 조금 높게

나타났으며, 1997년 부산시 일부지역인 시료채취지점의 평균농도 60 ng/m<sup>3</sup>와 비교해 볼때 큰 차이를 나타내지 않았다.

Cu는 여름 92.5 ng/m<sup>3</sup>, 가을 84.2 ng/m<sup>3</sup>, 겨울 34.2 ng/m<sup>3</sup>의 농도수준을 보여 겨울철이 비교적 낮은 농도를 나타내었다. 1987년의 국내 도시의 연평균 농도수준은 부산 94 ng/m<sup>3</sup>, 서울 87 ng/m<sup>3</sup>, 대전 116 ng/m<sup>3</sup>, 대구 94 ng/m<sup>3</sup>, 광주 41 ng/m<sup>3</sup>인 것과 비교해 볼 때, 본 연구의 시료채취지점인 부산시 일부지역에서는 1987년 부산지역 평균농도보다 약간 감소한 경향을 나타내었다.

Mn은 조대입자영역에서 Ni은 미세입자영역에서 전체적으로 높은 농도수준을 나타내었다. Ni은 석유계 연료 중 중유의 연소과정에서 주로 발생하기 때문에 연료연소량이 적은 여름철 14.4 ng/m<sup>3</sup>으로 가장 낮은 농도수준을 나타내는 반면, 겨울철 24.3 ng/m<sup>3</sup>으로 가장 높은 농도수준을 나타내었다.<sup>14)</sup> 1987년 부산지역 평균농도는 19 ng/m<sup>3</sup>으로서 비슷한 농도수준을 보였다.

3) 계절별 조대입자와 미세입자의 비교

Table 3에는 계절별 이온성분과 중금속성분을 각 항목별로 전입자에 대한 미세입자의 비율(FP/TP)을 나타내었다. 전입자에 대한 미세입자의 비율이 크다는 것은 대기중 미세입자의 기여율이 높음을 나타낸다.

CP/TP 비가 Cl<sup>-</sup>은 여름(0.54), 가을(0.60), 겨울(0.59)이고, Na<sup>+</sup>은 여름(0.58), 가을(0.58), 겨울(0.55)로서 조대입자의 기여율이 높게 나타나 해염입자등의 자연적 발생원에 의한 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다. K<sup>+</sup>은 여름(0.50), 가을(0.49), 겨울(0.47)로서 계절적 변동이 크지 않았다. Ca<sup>2+</sup>의 CP/TP 비는 여름(0.64), 가

을(0.80), 겨울(1.00)으로서 전계절에 걸쳐 조대입자의 기여율이 높게 나타나 Ca<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등 토양입자의 영향으로 설명할 수 있다.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 FP/TP 비는 여름(0.29), 가을(0.28), 겨울(0.44)로 나타났고, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 FP/TP 비는 여름(0.68), 가을(0.65), 겨울(0.81)로 나타나 겨울철 미세입자의 기여율이 상대적으로 높게 나타남을 알 수 있고, 이것은 겨울철 낮은 온도에서 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 입자로의 전환이 많다는 보고와 일치한다.<sup>18)</sup>

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 FP/TP 비는 여름(0.74), 가을(0.70), 겨울(0.77)로 나타났고, 전 계절에 걸쳐 미세입자의 기여율이 높음을 알 수 있고, 특히 겨울철에는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>과 반응하여 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 입자를 많이 생성하므로 미세입자의 기여가 가장 크다고 사료된다.

Pb, Cu, Mn의 CP/TP 비는 여름철 Cu의 CP/TP 비가 0.47인 것을 제외하고, 모두 0.5이상으로 나타나 대기중에서 인위적인 1차입자로 많이 존재한다는 보고와 일치한다.

Ni의 경우는 대기중 발생하는 대부분이 니켈을 태우거나 니켈 광산과 제련소 또는 도시의 소각로에 의한 인위적인 것이기 때문에 FP/TP 비는 여름(0.65), 가을(0.51), 겨울(0.66)으로서 미세입자의 기여율이 높게 나타났다.

2. 황사현상시 입자상 물질의 오염특성

1) 황사현상시 입자상 대기오염물질의 농도수준

Table 4에는 황사현상시 입자상 오염물질 중 이온성분과 중금속 성분의 평균농도와 전입자에 대한 조대입

Table 3. Average fine/total and coarse/total particle ratios of each element

	Pb		Cu		Mn		Ni	
	FP/TP	CP/TP	FP/TP	CP/TP	FP/TP	CP/TP	FP/TP	CP/TP
Summer	0.45	0.55	0.53	0.47	0.43	0.57	0.65	0.35
Autumn	0.36	0.64	0.32	0.68	0.42	0.58	0.51	0.49
Winter	0.44	0.56	0.39	0.61	0.16	0.84	0.66	0.34
	Na <sup>+</sup>		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>		Ca <sup>2+</sup>	
	FP/TP	CP/TP	FP/TP	CP/TP	FP/TP	CP/TP	FP/TP	CP/TP
Summer	0.42	0.58	0.68	0.32	0.50	0.50	0.36	0.64
Autumn	0.42	0.58	0.65	0.35	0.51	0.49	0.20	0.80
Winter	0.45	0.55	0.81	0.19	0.53	0.47	0.00	1.00
	Cl <sup>-</sup>		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		TSP	
	FP/TP	CP/TP	FP/TP	CP/TP	FP/TP	CP/TP	FP/TP	CP/TP
Summer	0.46	0.54	0.29	0.71	0.74	0.26	.38	0.62
Autumn	0.40	0.60	0.28	0.72	0.70	0.30	0.21	0.79
Winter	0.41	0.59	0.44	0.56	0.77	0.23	0.32	0.68

FP/TP = (Fine particles/Total particles) fraction.  
 CP/TP = (Coarse particles/Total particles) fraction.

**Table 4.** Average concentration and coarse/total particle ratios of each element in yellow sand

Element	Coarse	Fine	TP	CP/TP
Na <sup>+</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	0.856	0.444	1.300	0.66
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	0.657	1.802	2.460	0.27
K <sup>+</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	0.803	0.581	1.384	0.58
Ca <sup>2+</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	4.377	1.321	5.698	0.77
Cl <sup>-</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	1.186	0.184	1.370	0.87
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	5.433	1.774	7.207	0.75
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	4.800	6.685	11.485	0.42
Pb (ng/m <sup>3</sup> )	23.825	40.598	64.422	0.37
Cu (ng/m <sup>3</sup> )	46.915	60.004	106.919	0.44
Mn (ng/m <sup>3</sup> )	28.005	9.266	37.271	0.75
Ni (ng/m <sup>3</sup> )	84.615	10.008	94.624	0.89
TSP (μg/m <sup>3</sup> )	105.279	40.224	145.503	0.72

TP : total particles.

CP/TP = (coarse particles/total particles) fraction.

자의 비율(CP/TP)을 나타내었다.

황사현상시 TSP(Total suspended particulates)는 145.5 μg/m<sup>3</sup>으로 타계절에 비해 2~3배 증가함을 보였고, 조대입자영역에서 105.3 μg/m<sup>3</sup>, 미세입자영역에서 40.2 μg/m<sup>3</sup>의 농도수준으로 특히 조대입자영역에서 크게 증가하여 토양입자에 의한 기여율이 큼을 알 수 있다.

Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>이온을 제외한 이온성분은 황사현상시 전체적으로 증가하였다. Ca<sup>2+</sup> 경우 2~3배 증가하여 황사의 주성분으로 나타났으며, 전입자에 대한 조대입자의 비율이 0.77로서 높게 나타나 토양입자 중 CaSO<sub>4</sub>에 의한 영향으로 사료된다. 이것은 황사에 의해 한반도 대기중에 직접적으로 유입되는 주요원소가 Si, Ca, Fe라는 보고와 일치한다.<sup>15)</sup>

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 조대입자 4.80 μg/m<sup>3</sup>, 미세입자 6.69 μg/m<sup>3</sup>농도수준으로 나타났고, 일반적으로는 2차입자로서 미세입자의 농도 기여율이 크지만 황사현상시 조대입자의 기여율이 높게 나타났다. 황사현상시 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 조대입자 기여율이 높은 것은 토양입자의 주성분인 CaSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>이 조대입자 중의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 입자증가의 원인을 알 수 있다.<sup>3,19)</sup>

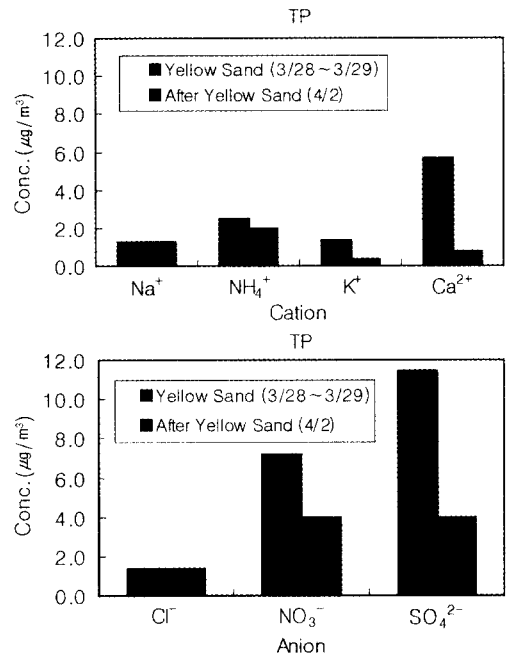
중금속 중 Pb, Cu, Mn은 황사현상시 타계절과 농도차이가 크지 않으나, Ni은 94.62 ng/m<sup>3</sup>으로 타계절보다 4~5배 증가하였다. 주요오염원이 중유의 연소과정인 Ni의 증가원인은 황사현상시 주풍향인 서풍에 의해 중국 등의 오염발생원에서의 유입으로 추정할 수 있다.<sup>14,20)</sup>

2) 강수에 의한 황사의 세정효과

본 연구에서는 강수에 의한 황사현상시 입자상 물질의 세정작용을 파악하기 위해 통상 습성침착의 연구에

**Table 5.** Concentration of ion components of rain water after yellow sand (unit : mg/l)

	Rainfall (0~1 mm)	Rainfall (1 mm~end)	Total
Na <sup>+</sup>	0.237	1.204	1.441
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.238	0.009	0.247
K <sup>+</sup>	0.000	2.389	2.389
Ca <sup>2+</sup>	1.656	0.657	2.313
Cl <sup>-</sup>	2.243	7.280	9.523
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.177	0.673	1.850
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.069	1.542	3.611



**Fig. 2.** Comparison of ionic concentration for total particles.

이용하고 있는 Ion Chromatography법에 의해 수용성 이온성분의 농도를 초기강우와 후속강우로 나누어 Table 5에 나타내었다.

강수시간과 강수량에 따른 농도변화와 세정효과를 검토하기 위해 강수시작후부터 강수량 1mm까지를 채취하여 초기강우로 나타내고, 1mm이후부터 강수끝까지를 후속강우로 나타내었다.<sup>2)</sup>

강수에 의한 대기오염물질의 세정작용을 검토하기 위해서는 우수뿐아니라 대기중의 입자상물질농도와와의 관계에 관해서도 검토할 필요가 있으므로 Fig. 2에 황사시와 강수직후 대기의 농도를 비교해 나타내었다.

황사의 주성분으로 나타난 Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우 강수

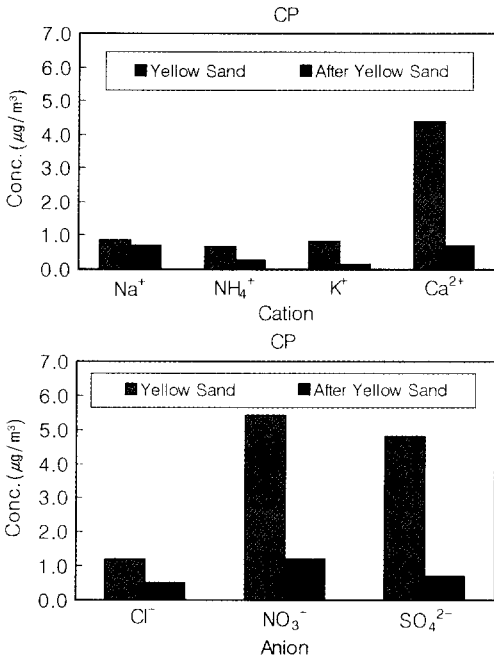


Fig. 3. Comparison of ionic concentration for coarse particles.

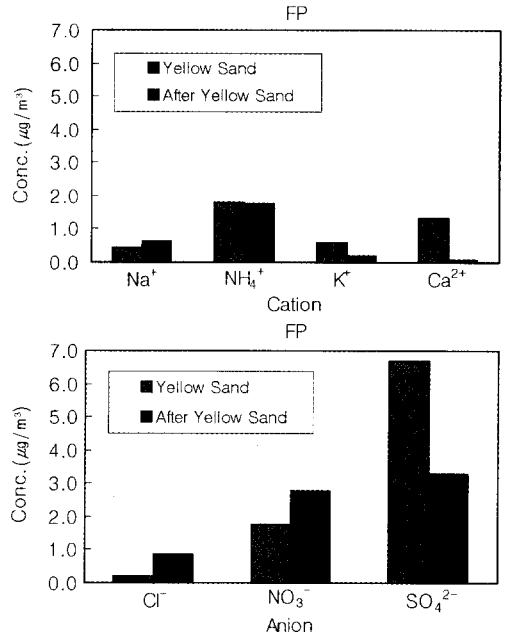


Fig. 4. Comparison of ionic concentration for fine particles.

후 크게 감소하는 경향을 나타내었고, 이것은 강수중 Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 각각 2.31 mg/l, 3.61 mg/l로 높게 나타난 것과 높은 상관성을 보인다.

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 경우 강수전후 농도변화가 크지 않으며, 우수중의 농도도 0.247 mg/l로 낮은 농도값을 나타내었다.

전체적인 경향으로서는 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> 이외의 이온성분은 강수 후의 농도감소현상을 나타내어 강수에 의한 세정 효과를 알 수 있다.

Fig. 3, Fig. 4에는 강수전후 농도변화를 조대입자와 미세입자로 나누어 나타내어 입도분포와 강수시간에 따른 세정효과를 검토하였다.

전체적인 경향으로서는 입경 1 µm이상의 조대입자의 농도감소가 미세입자보다 크게 나타났고, 초기강우에서 상당한 농도감소를 보였다. 황사현상시 대기 중 높은 농도를 나타낸 Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 성분은 조대입자와 미세입자 모두 농도감소가 크게 나타났다. 황사시 타계절에 비해 조대입자의 농도가 높게 나타난 NO<sub>3</sub>은 조대입자영역에서는 큰 농도감소경향을 나타내었으나 미세입자는 농도증가를 보였다.

조대입자에서도 입경이 4 µm이상의 경우에는 세정효율이 90%이상인 것에 반해 입경이 1 µm부근에서는 약 30%밖에 되지 않는 것으로 보고되고 있다.<sup>2)</sup>

따라서, 대기 에어로졸입자의 강수세정은 대기 중의 농

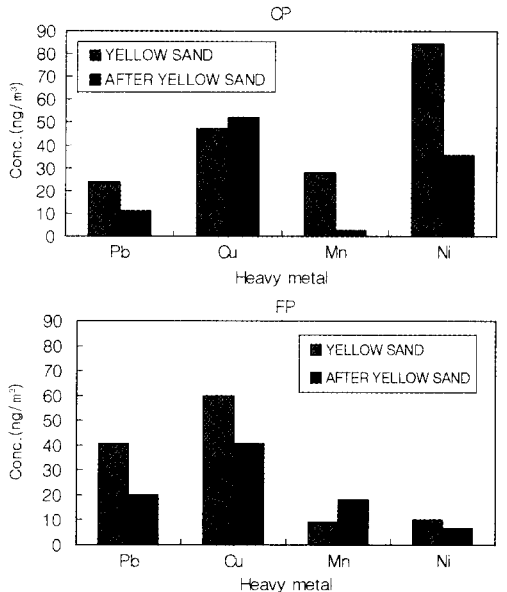


Fig. 5. Comparison of heavy metal's concentration for coarse and fine particles.

도와 입자의 입도분포에 따라서 크게 다르다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5에는 강수 전후 황사오염물질 중 중금속성분 중 Pb, Cu, Mn, Ni의 농도변화를 나타내었다.

전체적으로 강수후의 농도가 감소하였음을 볼 수 있고, Pb은 조대입자, 미세입자 모두 50%이상의 농도감소를 보였다.

Mn은 조대입자에서의 농도감소가 황사시 28.0 ng/m<sup>3</sup>에서 2.7 ng/m<sup>3</sup>으로 크게 나타났다. Ni은 조대입자에서의 농도감소가 황사시 84.6 ng/m<sup>3</sup>에서 35.5 ng/m<sup>3</sup>으로 크게 나타났고, 미세입자에서는 10.0 ng/m<sup>3</sup>에서 6.8 ng/m<sup>3</sup>으로 감소하였다. 황사시 미세입자의 증가를 보였던 Cu는 미세입자에서 농도가 60.0 ng/m<sup>3</sup>에서 40.7 ng/m<sup>3</sup>으로 감소하였다.

**3. 주성분분석과 인자분석의 결과**

주성분분석(Principal Component Analysis)이란 많은 변수들을 사용하는 경우에 발생하는 자료구조의 복잡성을 피하고 명확한 자료구조를 얻기 위해, 원래 자료가 가지고 있는 정보의 손실을 최대한 줄이면서, 원래 자료를 하나 또는 몇 개의 자료로 축약하는 방법이다.<sup>21,22</sup> 이때 축약된 지표는 원래 변수들의 선형결합으로 이루어지며, 이 지표들을 주성분(Principal Component)라고 한다. 본 연구는 부산지역 일부 대기 중 여름, 가을, 겨울철의 입자상 대기오염물질 중 수용성이온성분에 대해서 주성분분석을 실시하여 이온성분간의 상관성과 발생 원인을 파악하였다.

주성분분석은 기본적으로 변수들간의 상관관계를 바탕으로, 상관관계가 높은 몇 개의 변수들의 선형결합(주성분)을 추출하는 과정이므로 상관관계를 살펴보는 것이 주성분분석의 첫 단계이다. Table 6에는 사용된 변수들간의 상관계수 행렬(Correlation Matrix)을 나타내었다.<sup>20</sup> 여기서 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>은 Cl<sup>-</sup>와 각각 0.78, 0.60의 높은 상관성을 나타내어 해안에 인접한 부산지역의 특성상 해염기원입자인 NaCl, KCl 입자로 많이 존재함을 알 수 있다.

Table 7의 상관계수 행렬의 고유값(Correlation Matrix Eigenvalue)을 검토하면, 처음 두 개의 주성분에 대한 고유값(Eigenvalue)은 3.15, 1.55이고, 총 고유값에 대한

개별 주성분 고유값의 비율(Proportion)은 각각 45.0%, 22.2% 이상으로 나타났다. 고유값 비율의 누적치(Cumulative), 즉 주성분의 누적기여율은 처음 2개의 주성분에 대해 67.2%를 보여 주성분 개수를 2개로 결정하였다.

인자분석(Factor Analysis)은 여러개의 변수들이 서로 어떻게 연결되어 있는가를 분석하여, 이들 변수간의 관계를 잠재적인 인자(Factor)를 이용하여 설명하는 다변량분석기법으로 잠재적인 인자로 그 현상을 설명할 수 있는 자를 검증하는 방법으로 주성분분석과 조금 다르다. 인자(Factor) 수를 2개로 결정하여, 각 인자와 변수들의 상관관계를 나타내는 계수인 인자부하량을 계산하게 된다. 인자부하량은 Varimax 방법을 사용하여 인자회전(Factor Rotation)의 절차를 거쳐 인자들에 포함될 변수를 명확하게 하였다. 그 결과는 Table 8과 같이 나타났다.

Na<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup>는 Factor 1에 대한 인자부하량이 0.86, 0.82로서 가장 크게 나타나, 해염입자기원인 NaCl 입자가

**Table 7.** Eigenvalues of the correlation matrix

	Eigenvalue	Difference	Proportion	Cumulative
PRIN1	3.14994	1.59924	0.449992	0.449992
PRIN2	1.55070	0.76762	0.221529	0.671520
PRIN3	0.78308	0.11555	0.111869	0.783389
PRIN4	0.66753	0.21590	0.095362	0.878751
PRIN5	0.45164		0.064520	0.943271

**Table 8.** Varimax rotated factor matrix

Variables	Factor Loading	
	Factor1	Factor2
Na <sup>+</sup>	0.8648	0.1416
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.0056	0.6403
K <sup>+</sup>	0.7250	0.0822
Ca <sup>2+</sup>	0.5912	-0.4428
Cl <sup>-</sup>	0.8156	0.1414
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.5271	0.0639
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.3641	0.6743

**Table 6.** Correlation matrix between ion components

	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Na <sup>+</sup>	1.000						
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.077	1.000					
K <sup>+</sup>	0.666	0.167	1.000				
Ca <sup>2+</sup>	0.356	-0.286	0.490	1.000			
Cl <sup>-</sup>	0.777	-0.019	0.599	0.356	1.000		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.499	0.045	0.268	0.392	0.394	1.000	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.341	0.438	0.278	-0.074	0.444	0.316	1.000

부산지역 대기중의 첫 번째 주요오염원임을 알 수 있다.

Factor 2에 대해서는  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 인자부하량이 각각 0.64, 0.67로서 가장 크게 나타나, 인위적인 오염에 의한  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 입자가 두 번째 오염원으로 나타났다.

#### IV. 결 론

1997년 8월부터 1998년 4월까지 부산시 일부 대기 중의 이온성분과 중금속 성분의 계절별 농도특성과 거동에 관한 연구의 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 여름철에는  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ 의 농도가 각각  $2.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $3.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 가장 높게 나타났으며, 이러한 결과는 해안에 인접한 부산지역의 특성상 여름철 계절풍의 영향으로 파악할 수 있다. 반면 겨울철에는  $\text{NH}_4^+$ 의 농도가  $2.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 가장 높았는데, 이것은 겨울철 인위적인 오염원의 증가와 낮은 기온에서 입자로 전환이 많기 때문으로 보인다.

2. Pb, Cu, Mn, Ni 총량에 대한 계절별 농도변화는 여름  $186.0 \text{ ng}/\text{m}^3$ , 가을  $222.6 \text{ ng}/\text{m}^3$ , 겨울  $135.8 \text{ ng}/\text{m}^3$ 으로 겨울철 다소 낮은 농도수준을 보였고, 전체적으로 Mn은 조대입자영역에서, 중유의 연소과정에서 주로 발생하는 Ni은 미세입자영역에서 높은 농도수준을 나타내었다.

3. 황사현상시 TSP는  $145.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 타계절보다 2~3배 증가하였고, 수용성 이온성분 중  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농도가 높게 나타나 토양입자의 영향을 많이 받음을 확인할 수 있었다. 중금속 중에서는 Ni이  $94.62 \text{ ng}/\text{m}^3$ 으로 타계절보다 4~5배 증가하여, 황사현상시 주풍향인 서풍에 의해 인위적인 오염원으로 부터 유입되는 것으로 추정된다.

4. 강수에 의한 황사의 세정효과는 입경  $1 \mu\text{m}$ 이상의 조대입자가 미세입자보다 크게 나타났고, 초기강수에 의한 세정효과가 큼을 알 수 있었다. 또한 강수에 의해 황사의 주성분인  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농도가 크게 감소하여, 강수에 의한 대기 에어로졸입자의 세정은 대기중의 농도와 입자의 입도분포에 따라서 다르다는 것을 확인할 수 있었다.

5. 주성분분석의 결과 부산지역의 주 오염원은 해염 입자기원인 NaCl과 인위적 오염원인  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 입자가 두 번째 오염원으로 나타났다.

#### 참고문헌

1) 최금찬 : “粒子狀 大氣汚染物質의 發生原同定 및 奇與率의 推定”, 박사학위논문, 1987.

2) 박정호 : “大氣エアロゾル粒子の物理・化學的性狀とその沈着特性に關する研究”, 박사학위논문, 1996.

3) 박정호 : “대기 Aerosol 입자중 이온성분의 거동에 관한 연구”, 석사학위논문, 1992.

4) Shinji IWAMOTO, Akira UTSUNOMIYA, Okihiro OOISHI and Takaaki SHIMOHARA: “Behavior of Airborne Particulates in Urban Area and Its Surroundings”, *Japan Soc. Air Pollut.*, **25**(2), 170-179, 1990.

5) Uchiyama: “Seasonal Variation in Size Distributions for Major Ionic Species in the Atmospheric Aerosol”, *Japan Soc. Air Pollut.*, **25**(1), 77-84, 1990.

6) 신동천, 정 용, 김종만, 임영옥 : “서울시 대기부유분진중 중금속에 대한 발암 위해성 평가”, 한국대기보전학회지, **10**(2), 105-115, 1994.

7) Naoki Kaneyasu, Sachio Ohta and Naoto Muraio: “Seasonal Variation in The Chemical Composition of Atmospheric Aerosols and Gaseous Species in Sapporo, Japan”, *A.E.*, **29**(13), 1559-1568, 1995.

8) “大氣の化學”, 日本化學會編, **10**, 123-145, 1990.

9) “應用エアロゾル學”, 高橋幹二編著.

10) Tuomo A Pakkanen: “Study of Formation of Coarse Particle Nitrate Aerosol”, *A.E.* **30**(14), 2475-2482, 1996.

11) 田中 成 : “海洋大氣中における黄化合物の濃度分布と海洋からの生物硫黄の放出量の推定”, 日本化學會誌, **5**, 442-447, 1991.

12) C. J. Ottley, R. M. Harrison: “The spatial distribution and particle size of some inorganic nitrogen, sulphur and chlorine species over the North sea”, *A.E.*, **26**(9), 1689-1699, 1992.

13) 이윤재 김희강 : “조대입자가 대기부유분진에 주는 부하”, 한국대기보전학회지, **1**, 71-81, 1985.

14) “대기오염물질의 위해성평가 및 관리기술”, 환경부, 169-198.

15) Tasoh IKEURA: “Water-soluble Components of the Falling Dust in Yukuhashi City, Fukuoka”, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, **30**(5), 337-343, 1995.

16) 강병욱, 이학성, 김희강 : “청주지역 산성 가스상물질과 미세입자의 계절 변동 특성”, 한국대기보전학회지, **13**(5), 333-344, 1997.

17) 천만영, 강병욱, 김희강 : “도시 대기중에  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ - $\text{HNO}_3(\text{g})$ - $\text{NH}_3(\text{g})$ 의 평형에 관한 연구”, 한국대기보전학회지, **8**(3), 198-203, 1992.

18) 이종훈, 김용표, 문길주, 김희강, 정용승, 이종범 : “우리나라 청정지역에서 측정된  $\text{PM}_{2.5}$  입자의 특성”, 한국대기보전학회지, **13**(6), 439-450, 1997.

19) 角 脇 恰 : “なごや市大氣中における海鹽粒子の舉動”, 日本化學會誌, **1**, 141-146, 1980.

20) 김우규, 전영신, 이원환, 김현미 : “서울 부유분진 농도와 황사 특성에 관한 사례연구”, 한국대기보전학회지, **11**(2), 199-209, 1995.

21) 김덕경, 최한우, 우형주, 김영성, 홍 완, 김낙배, 이진홍 : “PIXE 분석법을 이용한 대기분진 중 함유원소 분석”, 한국대기보전학회, **10**(2), 90-97, 1994.

22) 이경주, 박상규, 장지인 : “SAS/PC를 이용한 통계자료분석”, 法文社, 1994.