

## 군산지역 부유분진의 계절적 농도변화와 화학적 조성에 대한 연구

### Chemical Compositions Trends of Airborne Particles at Kunsan

오진만 · 김득수\*

군산대학교 토목환경공학부 환경공학과 대기환경연구실  
(2001년 5월 14일 접수, 2001년 11월 20일 채택)

Jin Man Oh and Deug-Soo Kim\*

*Atmospheric Environmental Research, School of Civil & Environmental Engineering,  
Kunsan National University*

(Received 14 May 2001; accepted 20 November 2001)

#### Abstract

The presence of airborne particles in the earth atmosphere exert important controls on the global climate because of their effects on the radiative balance. However, there are major uncertainties associated with the direct and indirect radiative effects of aerosols. In addition, their physicochemical properties cannot only the decline of air quality but also damage human health. Airborne particles were collected by two different commercial air samplers, high volume sampler (for TSP) and low volume sampler (for PM<sub>10</sub>) at the campus of Kunsan National University during February to September, 2000. In most cases, TSP and PM<sub>10</sub> were sampled once a week for the duration of 24 hours from 9:00 a.m. In addition samples were collected more intensive, when the yellow dust was expected. Each sample was analyzed for pH and major ions concentration (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) by ion chromatography and atomic absorption spectrophotometry. Acidity (pH) of TSP and PM<sub>10</sub> ranged from 5.09 to 8.51 and from 6.22 to 7.54, respectively. The concentrations of airborne particles were found to satisfy both the short and long-term air quality standards during the sampling period. If the ratio of ionic concentrations originating from None sea salt (Nss) to sea salt (ss) in aerosol samples was concerned, it was found that the ionic concentrations from marine environment contributed dominantly in total mass concentration in the airborne particles. When seasonal trends were examined, the TSP concentrations in spring were higher than those of other seasons. It may result from frequent occurrences of yellow dust and during the spring season. The concentration ratio of PM<sub>10</sub> to TSP ranged from 0.78 to 1 during the sampling period. pH in the airborne particle was highest during spring, but the other seasons maintained almost same level. These results suggest that alkaline species in yellow dust can directly neutralize aerosol acidity. During spring season, yellow dust could be a positive factor that can defer the acidification of surface soil and water by neutralizing acidic aerosols in the atmosphere.

**Key words** : aerosol chemistry, suspended particle, chemical analysis, enrichment factor

\* Corresponding author  
Tel/Fax : (063) 469-4764/4964. E-mail : dskim@kunsan.ac.kr

## 1. 서론

도시지역의 경제산업 활동으로 인한 에너지 소비와 교통량의 지속적인 증가는 공해방지와 환경개선 등을 위한 노력에도 불구하고 도시 대기질을 보다 심각한 상태로 오염시키고 있다. 대기오염을 유발하는 물질은 매연, 먼지, 가스 및 악취 등으로 사람의 건강상 또는 재산상 해를 미치거나 동식물의 생육 환경 등 자연환경에 악영향을 미치는 물질을 말하며, 이는 다시 가스상물질과 입자상물질로 크게 나눌 수 있다. 이 중 입자상물질은 물질의 파쇄, 선별 등 기계적 처리 또는 연소, 합성, 분해시에 발생하는 고체상 또는 액체상의 미세한 물질을 말한다. 이들은 입자 상태로 대기 중에서 존재하거나 대기중 건조(dry) 또는 습식(wet) 침적 과정을 거치면서 지면으로 침착함에 따라 대기 중에서 제거된다.

입자의 크기는 100  $\mu\text{m}$ 보다 큰 것에서부터 0.01  $\mu\text{m}$  정도까지 다양한 크기로 대기내에 존재한다. 이 중에서 2.5~10  $\mu\text{m}$  이하의 미세분진은 태양광의 산란 등을 통해 시정을 감소시키고, 태양복사에도 영향을 주기 때문에 지구와 대기간의 복사평형에도 변화를 초래한다(문길주 등, 1994; 김필수 등, 1991). 또한 호흡기를 통하여 흡입시 천식과 폐암을 유발시키기도 하는 것으로 보고되고 있다(김우규 등, 1995; 최광수, 1991; Appel *et al.*, 1985). 특히 0.1~1  $\mu\text{m}$  이하의 분진은 동일 질량의 분진으로 가정할 때, 입자의 비표면적이 크기 때문에 비소(As), 크롬(Cr)과 같은 유해 중금속을 쉽게 흡착하여 인체에 전달하는 매체가 되기도 하여 환경보건학적 중요성이 강조되고있다(대기환경연구회, 1995). 이로 인해, 국내에서도 2001년 1월 환경법규를 개정, 연간 80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 인 미세먼지를 70  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 강화하는 등 미세먼지에 대해 엄격한 규제를 실시하고 있는 실정이다(대기환경법규, 2001).

대기오염물질을 발생시키는 발생원은 너무나 다양하다. 황사와 같이 바람에 의해 토양의 흙먼지가 날려 대기오염을 유발할 수도 있고, 산불이나 화산에 의해 먼지나 매연이 발생할 수도 있다. 특히 우리나라의 경우 대기중의 분진농도는 인위적 발생원의 증가에 따른 영향으로 해마다 증가될 것이 우려되고 있다. 특히 봄철(3~5월)에 영향을 미치는 황

사는 중국의 개방과 공업화에 따른 화석연료의 사용 증가로(신은상과 김희강, 1992; 정용승과 김태근, 1991) 국내에 미치는 영향이 커질 것으로 예상된다. 중국과 인접해 있는 서해안 지역은 장거리 이동으로 인한 황사 유입 시 가장 초기에 그 영향을 받을 수 있기 때문에, 군산시와 같이 서해안에 위치한 지역의 경우 해안가에 위치한 공업단지에서 발생하는 오염물과 함께 편승하여 도심인근의 주택지와 농경지 등의 인구 밀집지역 등에 여러 가지 형태의 피해를 초래할 수 있을 것으로 기대된다. 그리고 장래에는 현재 진행 중에 있는 새만금간척사업과 신항만사업 등으로 인한 지역의 공업화가 지속적으로 이루어 질 것이 예상되며, 그로 인해 지역 대기질의 악화를 초래할 수 있다. 장래의 지역 대기질 수준을 예측하고 평가하기 위해서는 현 수준의 평가와 기초자료 확보가 필수적이다. 본 연구에서는 군산시에 위치한 군산대학교 교정에서 2000년 2월부터 9월까지 고용량, 저용량 분진채취기를 이용하여, 채취한 대기중 부유분진의 농도변화 및 TSP와 PM10의 화학성분의 분석을 통해, 군산지역의 대기질 수준을 평가하였다. 본 연구를 통해 도출된 분진내의 화학성분농도들에 대한 상관성 분석의 결과 군산지역 내 대기 중 분진오염도 및 배출원 파악 등을 위한 지역대기질의 기초자료로서 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 2. 연구 및 방법

측정시기는 2000년 2월부터 동년 9월까지 군산대학교 산업관 4층 옥상에서 고속분진측정기와 이동용 분진측정기를 동시에 작동하여 분진을 채취하였다. 대기중의 총 부유분진(TSP)과 미세분진(PM10)농도 측정을 위한 시료채취는 주 1회(강수가 없을 때) 24시간 동안 수행하였다. 단, 황사가 있을 경우, 계속해서 시료를 채취하였다. 군산대학교가 위치한 군산시는 한반도의 서해안 금강 연안에 위치하여, 해양을 끼고 있으며 군산대학교 내 측정지점인 산업관을 중심으로 북서쪽으로 약 13km에 군산 국가산업단지가, 남서로는 군산공항이 7km 정도에 위치해 있으며, 북동쪽으로는 군산 시내가 위치해있다(그림 1). 측정지점은 군산시 도심과는 인접

해 있지 않으며, 인근에는 농경지와 주변이 산으로 둘러 쌓여져 있어 해안에 있는 공항과 공업지역의 영향을 최소화 할 수 있는 한적한 교외지역의 지정학적 특성을 갖추고는 있다. 그렇지만, 현재 육구, 육서를 연결하는 도로공사와 택지개발 공사가 대학 인근에서 시행되고 있어 건설현장으로부터의 분진 유입이 어느 정도 예상된다. 이와 같은 지역적 규모의 배출원외에도 서해안을 바로 옆에 끼고있어 중국으로부터 유입되는 황사와 해안에 위치한 공단으로부터의 산업활동을 통한 대기오염물질의 영향을 함께 측정하고 분석할 수 있는 위치라고 판단된다.

TSP의 측정 기구는 일반적으로 사용하는 고용량 분진채취기 (high volume air sampler; Anderson사, Model TE6070)를 사용하였다. TSP를 채취하기 위한 여지는 유리섬유여지 (Whatman QM-A, 8" × 10")를 사용하였다. PM10의 채취에 있어 사용한 기구는 PM10 sampler (AIR METRICS miniVol portable sampler)를 사용하여 채취하였고, 여지는 유리섬유여지 (Whatman GF/C 47 mm Φ Circles Cat No 1822 047)를 사용하였다. 고용량분진채취기는 정기적으로 유량 교정용 저항관을 사용하여 흡입유량을 보정하였으며, PM10 sampler는 가스메타를 사용하여 유량을 보정하였다.

시료의 채취는 매주 1회 강수가 없는 날 (시작시점 기준)을 택하여 24시간 분진 채취기를 가동시켰다. 시료채취 전·후의 여지는 각각 드라이 오븐 (105°C의 상태)에서 3~4시간 동안 필터를 건조시키고 난 다음 다시 테스트미터에 하루 동안 방냉하였으며, 분진채취 전후의 여과지의 질량차이와 흡인 공기량을 보정하여 먼지 농도를 구하였다.

TSP 여지는 PM10 여지의 크기에 맞는 스테인레스 스틸 펀치 (47 mm)를 제작, 사용하여 본 여지에서 분취 한 후 분석하였다. TSP, PM10이 채취된 여지를 아크릴 가위를 이용하여 적당한 크기로 분취하여 바이알 (vial)에 넣고 증류수 (순도: 18MΩcm)를 넣어 양을 50 ml로 하였다. 이렇게 준비된 시료를 실온에서 BRANSONIC ultrasonic cleaners (Model: 2210, 47 kHz)를 이용하여 30분 동안 여지에 채취된 수용성이온을 추출한다. 이렇게 전처리 된 시료는 다시 방해성분을 제거하기 위하여 멤브레인 필터 (pore size: 0.45 μm, diameter: 47 mm)를 이용, 여과하였다. 시료의 pH를 측정하기 위해 pH기기 (WTW사,

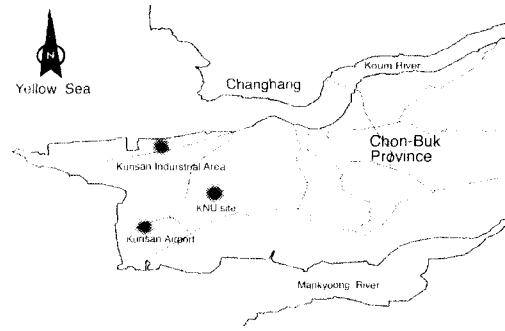


Fig. 1. Kunsan city and sampling site (Kunsan National University).

Multiline P3 pH/LF)를 이용, 매 측정시 pH 4.01, 7.00, 10.00 (at 25°C)의 완충용액을 사용하여 pH를 정량하였다. 양이온 (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)은 원자흡광광도계 (atomic absorption spectrometer; UNICAM사, Model 939), 그리고 음이온 (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)은 이온 크로마토그래피 (ion chromatography; DIONEX사 Model DX-120)로 분석을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 TSP, PM10의 특성 및 상관관계

일반적으로 TSP는 공기중의 총부유입자상 물질 또는 총입자상 물질로서, 보통 직경 50 μm 이하의 분진을 말한다. 표 1은 2000년 2월에서 9월 말까지의 월별 및 계절별 TSP 농도와 pH 분포를 나타낸 것이며, 전체적으로 TSP 농도의 분포는 봄철 > 여름철 > 가을철 > 겨울철의 양상을 보이고 있지만 여름철과 가을, 그리고 비교적 시료수가 적은 겨울철은 거의 비슷한 농도를 보였으며, 봄철이 상대적으로 다른 계절보다 농도가 높게 나타났다. 한편, 봄철의 고농도 분진현상은 봄철에 발생하는 황사현상에 의한 영향과 (최만식 등, 1995; 김득수와 박근준, 2000), 봄철에 날리는 꽃가루의 영향 등으로 다른 계절보다 농도가 높게 나타나고 있는 것으로 여겨진다. 특히 봄철에 가장 높은 농도를 보이는 3월 15일, 5월 1일, 5월 9일은 황사현상과 측정지점 근처 소나무 숲에서의 꽃가루 날림으로 인해 농도가 다른 날보다 현저히 높게 나타난 것으로 사료된다. 분진농도

분석결과, 단기환경기준인 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  이하 값을 모두 보이고 있고, 거의 모든 농도가 장기환경기준인

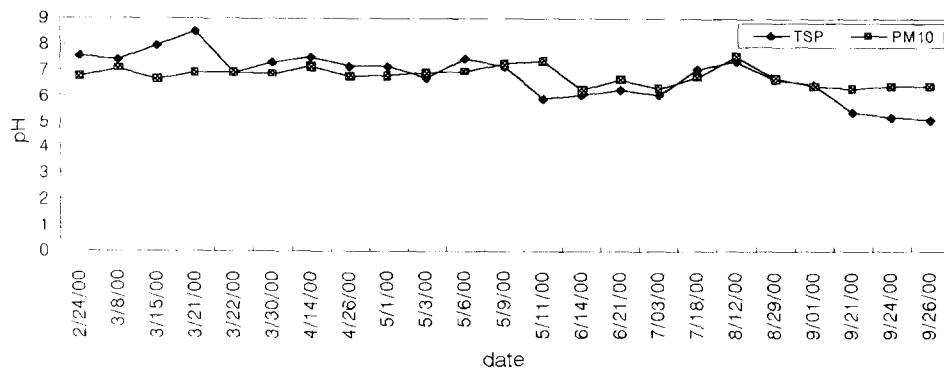
150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  이하로 나타났다. 따라서 측정기간 중의 분진 농도분포의 경우는 비교적 만족할 만한 대기 질 수준을 보였다.

**Table 1. Concentrations of TSP, PM10 and pH at KNU site during 2000. 2~10.**

Remark	data	TSP ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	pH	PM10 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	pH
	2/24/00	49.15	7.56	34.7	6.75
	average	49.15	7.56	34.7	6.75
	3/8/00	54.53	7.37	52.1	7.05
	3/15/00	112.27	7.92	69.4	6.62
yellow	3/21/00	84.24	8.51	69.4	6.9
yellow	3/22/00	74.72	6.87	69.4	6.9
yellow	3/30/00	70.71	7.3	69.4	6.86
	4/14/00	150.4	7.49	86.8	7.15
yellow	4/26/00	70.62	7.12	52.1	6.79
yellow	5/1/00	151.24	7.16	104.2	6.76
	5/3/00	83.64	6.67	86.8	6.9
yellow	5/6/00	102.3	7.44	69.4	6.94
pollen	5/9/00	214.4	7.16	104.2	7.22
pollen	5/11/00	94.57	5.59	69.4	7.33
	average	105.31	7.24	75.22	6.95
	6/14/00	160.52	6.01	69.4	6.22
	6/21/00	58.17	6.25	50	6.62
	7/3/00	103.95	6.04	86.8	6.3
	7/18/00	54.32	7.04	52.1	6.74
	8/12/00	57.31	7.33	52.1	7.54
	8/29/00	36.8	6.65	34.7	6.7
	average	78.51	6.55	57.52	6.69
	9/1/00	57.02	6.45	52.08	6.37
	9/21/00	78.15	5.4	69.44	6.29
	9/24/00	55.5	5.19	52.08	6.38
	9/26/00	71.04	5.09	52.08	6.39
	average	65.43	6.21	56.42	6.64

TSP와 pH의 관계를 살펴보면, 이번 연구결과에서는 명확한 상관성을 보이지는 않았다. 하지만 황사현상이 자주 발생했던 봄철(3~5월)이 다른 계절보다 pH가 높은 것을 알 수 있었다(그림 2). 이러한 결과는 황사에 포함되어 있는 토양의 지각성분 등에 의한 중화작용과 연관된 것으로 생각된다. 이것은 일반적으로 황사의 침적현상이 토양의 산성화 방지에 기여를 할 수도 있음을 시사한다(환경처, 1994). 참고로 TSP와 pH의 상관성을 알기 위한 상관계수인  $r^2$ 는 0.017로 매우 낮게 나왔다.

PM10은 미세입자와 조대입자를 포함하고 호흡성 분진량의 척도를 나타낸다. 따라서, 그 만큼 우리 인체의 폐포 속에 침착할 가능성이 높고, 위대한 입자 상 물질이다. 측정기간은 TSP와 같은 2000년 2월부터 동년 9월 말까지 측정하였다. PM10의 계절별 농도분포도 봄철이 가장 높고 다음이 여름철, 가을, 겨울 순으로 TSP와 같은 계절별 농도분포를 보였다(표 1). 월별 변화를 보면 3월에서 6월초 사이에 집중적으로 농도가 높았는데, 우리나라에 봄철이면 전형적으로 발생하는 황사현상과 꽃가루 날림현상 등의 영향을 반영한 것으로 예측된다. 또한 전체적인 PM10의 농도분포를 볼 때 TSP와 마찬가지로 단기 환경농도인 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 장기환경농도인 70  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 충분히 만족하는 농도를 보였다. PM10과 pH의 상관관계는 TSP와 마찬가지로 뚜렷하게 나타나지는 않았다( $r^2=0.025$ ). 그러나 TSP의 pH 변화 폭 보



**Fig. 2. Daily variations of pH in TSP and PM10 during experimental period.**

다 작은 6.4~7.2로서, 거의 일정한 pH를 유지하였고, 역시 황사현상이 자주 있었던 봄철에 타 계절에 비해 다소 높은 pH를 나타내었다(그림 2). PM10의 pH가 TSP의 pH변화보다 다소 작게 나타나고 있었으며, 이는 미세입자의 경우, 토양성분이 많은 거대입자와는 달리 인위적인 배출원으로부터 배출된 오염물의 영향이 더 크기 때문으로 생각된다.

TSP와 PM10 농도의 상관성은 과거 몇몇 연구자들에 의해 조사된 적이 있었다. 그 상호 관계를 이해하기 위한 분석 결과는 빈약할 정도로 거의 없었다. 최진수와 백성옥(1998)과 군산대학교에서 측정된 자료(김득수와 박근준, 2000)를 이용한 TSP와 PM10의 농도의 상관성을 살펴보면, TSP와 PM10의 농도분율 범위가 0.61~0.75(평균 0.65) 수준으로 나타났다. 이번 연구에서도 TSP와 PM10의 농도의 상관성을 살펴보기 위해서 TSP와 PM10 농도 값에 대한 회귀분석을 행하였다. TSP와 PM10의 계절별 농도분율을 보면 봄철이 0.77, 여름철이 0.82, 가을, 겨울철이 각각 0.87, 0.71로 단 한차례 측정된 측정 결과만이 이용된 겨울철을 제외하면, 미세입자의 분율은 미세입자의 농도가 비교적 높은 봄철에 가장 낮았다(그림 3). 이는 황사로 인한 미세입자의 유입과 더불어 봄철의 건조한 조건 하에 바람으로 인한 토양의 비산으로 전체입자농도가 증감함에 따른 결과를 반영한 것으로 생각한다. 측정일 별로

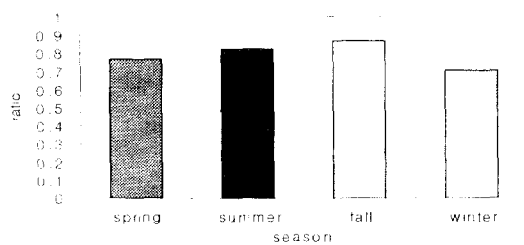


Fig. 3. Seasonal PM10/TSP ratio during the observation period

PM10/TSP의 농도분율을 살펴보면 본 연구의 경우, 높은 농도에서는 비교적 농도분율이 낮았다. 이러한 결과는 Mathai *et al.* (1988)이 미국 Wisconsin에서 3년 동안 TSP, PM10을 측정할 결과 TSP의 농도가 높을 수록 이들의 상관성은 낮아지는 결과를 나타낸 것과 비교될 수 있다. 최진수와 백성옥(1998), Couling *et al.* (1993)은 먼지의 농도가 크고 바람이 많이 불었을 경우, TSP에 대한 PM10의 상관성이 적어지는 경향을 보인다고 보고하고 있다.

이와는 반대로 부유분진의 농도가 상대적으로 낮은 시료에 대해서는 미세입자의 분율이 상승하여 농도비가 높아지는 것을 알 수가 있었다. 이러한 결과는 측정시 대기의 상태가 비교적 안정한 경우 대기 중 초대입자의 침적현상이 증가하여 상대적으로 침적율이 낮은 미세입자의 농도분율이 증가하는 것으로 예상될 수 있다. 그러나 TSP와 PM-10의 상대적 분율비는 측정기간의 포집매체의 차이, 측정 샘플러의 형태에 따른 차이, 먼지의 계절적인 변동 등에 따라 변화될 수 있다. 따라서 이러한 상관관계를 규명하는데 있어 대기 상태와 함께 측정방법의 차이도 중요한 인자로 작용될 수 있다(U.S. EPA, 1990; Mathai *et al.*, 1988; Sweizer, 1985; Scheff, 1984). TSP와 PM-10을 월별 평균을 구하여 회귀분석을 행한 결과,  $y=0.36x+33.4$ 의 회귀직선식을 보였으며, 상관계수( $r^2$ )는 0.69를 보여 이번 측정연구의 경우 TSP와 PM10의 상관성은 비교적 높게 나타났다.

### 3.2 TSP과 PM10의 화학적 특성비교

#### 3.2.1 TSP의 화학 특성변화

TSP의 화학적 특성을 규명하기 위하여 수용성 이온 중 주요 양이온 성분들을 분석하였다. 수용성 이온들은 주로  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $H^+$  양이온과  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  음이온으로 구성되어 있으며, 표 3은 측정기간동안의 양이온들의 월변화를 나

Table 2. Monthly average concentration of TSP and PM10, and ratio of PM10 to TSP concentration.

Season	Winter		Spring			Summer		Fall
	2	3	4	5	6	7	8	9
TSP ( $\mu g/m^3$ )	49.15	79.31	110.51	129.23	109.34	79.13	47.05	65.43
PM10 ( $\mu g/m^3$ )	34.7	65.94	69.45	86.8	59.77	69.45	43.4	56.42
PM10/TSP	0.70	0.83	0.63	0.67	0.55	0.88	0.92	0.86

타낸 것이다. 양이온 성분들의 월 변화를 보면, 거의 모든 성분들이 4월에서 7월 사이에 비교적 높은 농도 값을 보인 것을 알 수 있었다. 특히  $\text{Na}^+$ 의 경우, 해양입자의 영향은 예년보다 짧은 장마기간과 여름철에 서풍계열의 바람이 많이 불어 전년도에 측정된 결과와 비교하여 (김득수와 박근준, 2000) 농도 값이 높게 나타날 것으로 예상되었다. 그러나 실제 측정기간에 발생한 빈번한 강우와 잦은 태풍, 풍향 변화 등으로 예상과는 달리 낮은 농도 값으로 나타났다.  $\text{Ca}^{2+}$ 의 경우, 봄철에 높은 값을 보였는데 이것은 봄철에 많이 나타나는 황사현상시 황사입자에 포함된 지각성분의 영향(환경청, 1994)과 보통 여름철에 집중되는 건설공사 등으로 인해 봄철에 시멘트의 생산이 활발해지면서 인근 공단에 위치한 시멘트공장에서 발생된 분진 등도 영향을 미친 것으로 생각된다.

$\text{Mg}^{2+}$ 는 보통 토양기원이나 인위적 배출보다는 해양의 영향이 클 것으로 예상된다. 그러나 비교적 높은 농도를 보인 4월과 5월은 해양입자의 영향이 높겠지만, 이선기 등(1994)과 같이 측정지점 인근의

공장지대에 있는 지역적인 배출원인 시멘트 공장 등에서 배출되는 분진 등의 영향도 배제 할 수는 없을 것이다. 그러나 이  $\text{Mg}^{2+}$ 의 인위적인 기여도를 조사하기 위하여 계산된 비해양기원의  $\text{Mg}^{2+}$ 는 매우 낮게 나타났으며, 따라서 시멘트 분진 발생보다는 역시 해양기원으로 인한 영향으로 농도가 높아졌을 것으로 생각될 수 있다.

$\text{K}^+$ 의 경우는 과거에 비해 비료의 사용량이 늘어나면서, 대기중 입자 또는 강우중의 기여도가 점점 높아가는 추세이다. 측정결과  $\text{K}^+$ 는 비료를 주로 많이 주는 시기인 4, 5, 6월에 농도 값이 다른 달에 비해 비교적 높은 농도 값을 보였다. 그 외에 겨울철 난방 및 취사 연료 사용 등과 같은 인위적 영향은 비교적 적게 나타났다(이선기 등, 1994).

$\text{NH}_4^+$ 의 경우를 보면 측정지역 주변이 농경지로 구성되어 있어 봄철에 높은  $\text{NH}_4^+$ 의 값을 보였다.  $\text{K}^+$ 와 함께 분진내의 주요 화학성분들은 주로 자연적인 배출과 인위적인 배출에 의해 대기 중에 존재하게 되는데, 측정지점에서의 자연적인 배출의 경우는 해양입자와 토양에 의한 영향으로 볼 수 있을

Table 3. A summary of the concentration of major cations for TSP at monthly intervals.

- Monthly data of major cations in TSP, unit:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Month	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{Na}^+$	7.37	7.02	8.47	7.94	8.39	7.99	5.34	4.26
$\text{Ca}^{2+}$	1.27	1.83	1.92	2.78	1.65	1.58	0.68	1.04
$\text{Mg}^{2+}$	0.33	0.19	0.53	0.33	0.33	0.27	0.13	0.16
$\text{K}^+$	0.97	0.83	0.99	1.30	2.26	0.92	0.43	0.88
$\text{NH}_4^+$	1.44	1.49	1.61	1.71	1.63	1.58	1.38	1.30
wind direction	NW	WNW	NW	E	WNW	WSW	E	-

-ss and nss, unit: meq/l

ss								
$\text{Ca}^{2+}$	0.71	0.67	0.83	0.77	0.78	0.74	0.50	0.37
$\text{Mg}^{2+}$	3.78	3.56	4.38	4.08	4.13	3.93	2.65	1.94
$\text{K}^+$	0.36	0.34	0.42	0.39	0.40	0.38	0.26	0.19
nss								
$\text{Ca}^{2+}$	2.56	4	4.19	6.37	3.33	3.16	1.2	1.93
$\text{Mg}^{2+}$	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{K}^+$	0.92	0.74	0.90	1.33	2.48	0.78	0.30	0.80
mass contribution of nss (%)								
$\text{Ca}^{2+}$	78.19	85.64	83.51	89.23	81.01	81.02	70.67	84.05
$\text{Mg}^{2+}$	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{K}^+$	71.73	68.42	68	77.10	86.14	67.24	53.06	80.94

\*\*average of mass contribution of nss  $\text{Ca}^{2+}$  : 81.67%  $\text{K}^+$  : 71.58%  $\text{Mg}^{2+}$  : N/A

것이다. 인위적인 배출은 측정지점 북쪽에 위치한 공단 내에서 배출되는 먼지나 배출가스 등의 영향으로 볼 수가 있다. 물론 분진의 발생은 장거리 이동에 의한 영향도 있겠으나, 그 영향이 근처 공단에 비해 미미할 것으로 보인다. 따라서 인위적인 배출은 측정지역 근처의 공단에서 모두 배출된다고 가정할 수 있다. 이렇게 볼 때 측정지점에 대한 대기질 평가에서 자연적인 배출과 인위적인 배출을 구분하는 것은 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서 측정지점의 입지여건상 해양과 인접해 있어 자연적 배출과 인위적 배출을 구분하기 위해  $\text{Na}^+$ 를 지표 원소로 한 '해양[ss (sea salt)]/비해양[nss (non-sea salt)]' 기원 분석을 적용하여 비해양기원인  $\text{nss}-[\text{Ca}^{2+}]$ 와  $\text{nss}-[\text{Mg}^{2+}]$ ,  $\text{nss}-[\text{K}^+]$ 를 구하였다. 해수 중에 주요성분의 비를  $\text{Na}^+$ 를 기준으로 해수 1kg 중에  $\text{Na}^+$ 와 그 외 다른 이온 성분들이 보존된다는 가정 하에, 해수 1kg 중 이온량,  $\text{Na}^+ = 10.56\text{g}$ ,  $\text{Ca}^{2+} = 0.40\text{g}$ ,  $\text{Mg}^{2+} = 1.27\text{g}$ ,  $\text{K}^+ = 0.38\text{g}$ ,  $\text{Ca}/\text{Na}$ ,  $\text{Mg}/\text{Na}$ ,  $\text{K}/\text{Na}$ 의 비를 당량비로 나타냈다. 산출한 결과 당량비는 각각 0.043, 0.228, 0.022이었다. 해당 원소의

해수 내 당량비를 근거로 하여 분진입자 내 수용성 분들의 해양기원과 비해양기원을 산출하였다. 따라서  $\text{nss}-[\text{Ca}^{2+}]$ 는 다음과 같이 산출될 수 있다. 해양기원:  $\text{ss}-[\text{Ca}^{2+}] = 0.043 \times \text{분진용액중}[\text{Na}^+]$ , 비해양기원:  $\text{nss}-\text{Ca}^{2+} = \text{분진용액중}[\text{Ca}^{2+}] - \text{ss}-[\text{Ca}^{2+}]$ , 이외에 다른 이온의 경우도 동일하다.

각 성분의 해양기원과 비해양기원을 산출한 결과를 월별로 표 3에 나타내었다.  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{K}^+$ 는 비해양기원이 각각의 농도 값에 대하여 년 평균 81.7%와 71.6%로 나타나 측정지점에서 비교적 인위적인 배출원에 의한 영향이 많았다는 것을 알 수가 있었다. 그러나 이 경우 모든 자연적인 배출은 해양으로 나온다고 가정하였고, 토양으로부터의 기원은 제외되었기 때문에 토양 기원에 따른 자연적 배출원의 경우도 비해양기원에 포함되어 고려될 수 있을 것이다.  $\text{Ca}^{2+}$  경우 다른 달보다는 3~6월에 비해양기원의 기여율이 높아 황사와 시멘트 공장에서의 배출 먼지발생에 의한 영향 등으로 농도 값이 다소 높았다고 생각할 수 있다.  $\text{Mg}^{2+}$ 의 경우, 모든 시료에서 인위적인 배출은 거의 없고, 자연적인 해양입

**Table 4. A summary of the concentration of major cations for PM10 at monthly intervals.**

-Monthly data of major cations in PM10, unit:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Month	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{Na}^+$	18.96	20.50	18.82	20.39	28.66	23.34	18.83	20.89
$\text{Ca}^{2+}$	1.24	1.62	2.04	2.71	1.68	1.25	0.79	0.83
$\text{Mg}^{2+}$	0.43	0.23	0.69	0.66	0.43	0.30	0.22	0.21
$\text{K}^+$	4.07	3.31	4.69	5.45	4.05	2.53	1.88	2.96
$\text{NH}_4^+$	0.83	0.88	0.80	0.90	1.08	0.84	0.80	0.83
wind direction	NW	WNW	NW	E	WNW	WSW	E	-

-ss and nss, unit: meq/l

ss

$\text{Ca}^{2+}$	0.005	0.005	0.005	0.005	0.008	0.006	0.005	0.006
$\text{Mg}^{2+}$	0.027	0.027	0.027	0.029	0.041	0.033	0.027	0.030
$\text{K}^+$	0.003	0.003	0.003	0.0003	0.004	0.003	0.003	0.003

nss

$\text{Ca}^{2+}$	0.0038	0.0066	0.0096	0.00140	0.0117	0.0027	0.0006	0.0003
$\text{Mg}^{2+}$	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{K}^+$	0.0124	0.0096	0.0147	0.0173	0.0110	0.0061	0.0043	0.0080

mass contribution of nss (%)

$\text{Ca}^{2+}$	42.54	56.21	65.41	71.77	60.34	29.84	10.87	5.68
$\text{Mg}^{2+}$	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{K}^+$	82.58	78.57	84.99	86	73.51	65.47	62.43	73.61

\*\*average of mass contribution of nss     $\text{Ca}^{2+}$  : 42.84%     $\text{K}^+$  : 75.89%     $\text{Mg}^{2+}$  : N/A

**Table 5. A summary of concentration of major anions for TSP at monthly intervals.**

- Monthly data of major cations in TSP, unit:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Month	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{SO}_4^{2-}$	6.74	6.65	7.34	7.62	17.50	13.72	6.79	9.51
$\text{NO}_3^-$	5.03	6.70	5.96	7.48	20.30	14.10	3.62	10.69
$\text{Cl}^-$	2.66	2.65	3.71	2.05	3.21	1.87	0.89	1.49

- ss and nss, unit: meq/l

ss

$\text{SO}_4^{2-}$	0.91	0.86	0.96	1.02	1.06	0.96	0.68	0.49
Cl	8.88	8.37	9.38	9.94	10.29	9.36	6.58	4.81

nss

$\text{SO}_4^{2-}$	6.35	6.22	7.03	7.16	17.12	13.16	6.42	8.32
$\text{Cl}^-$	-	-	-	-	-	-	-	-

mass contribution of nss (%)

$\text{SO}_4^{2-}$	87.43	87.87	87.94	87.53	94.19	93.19	90.47	94.39
$\text{Cl}^-$	-	-	-	-	-	-	-	-

\*:average of mass contribution of nss     $\text{SO}_4^{2-}$  : 90.38%     $\text{Cl}^-$  : N/A

자의 영향이 큰 것으로 나타났다. 따라서 측정지점 지역에서 자연적 배출과 인위적인 배출의 구분은 볼 때  $\text{Ca}^{++}$ 와  $\text{K}^+$ 의 경우, 분진내 다른 화학성분들과 달리 인위적인 발생량이 자연적인 기여도 보다 다소 큰 것으로 나타났다. 하지만 이상에서 측정된 분진의 농도와 화학성분량 등을 종합하여 볼 때, 이 선기 등(1994), 최재천 등(1995), 이민영 등(1995)의 결과와 비교될 수 있는 수준을 보이기 때문에 비교적 교외지역의 대기질 수준임을 알 수 있다.

음이온은  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ 이 분석되었다. 그림 4는 TSP 및 PM10의 음이온들의 측정기간 내의 월 변화를 나타낸 것이다. 음이온의 분포를 보면  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 분포를 보이고 있으며, PM10의 경우 주요 음이온들의 농도가 TSP에 비해 상대적으로 높게 나타났다. TSP에 포함된 음이온의 화학성분들의 기원을 살피기 위해, 전과 같은 방법으로 해양기원과 비해양기원을 산출하였다(표 5). TSP의 음이온 성분의 경우 해양기원과 비해양기원의 분포를 보면,  $\text{Cl}^-$ 의 경우 비해양기원에 해당하는 부분은 확인 할 수가 없었다.  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 전체 평균농도인  $9.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$  중 비해양기원이  $8.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 차지 약 90.38%의 비해양기원을 보였으며, 자연배출원적인(해양기원) 영향보다는 대기중에 발생하는 인위적인 오염원들(비해양기원)에 의해 더 많이 생성, 채취

됐음을 알 수 있었다. 특히  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 경우 분진과 결합하여 황산-mist를 만들 가능성이 있는 성분으로서, 이것을 흡입시 사람에게 심각한 건강상의 피해를 줄 수가 있는 물질이다. 이상의 결과들에 의하면,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 비해양기원(인위적 배출)들의 발생원들은 측정지점 북동쪽에 위치한 군산공단내의 시멘트공장이나 제지공장들과 다른 기타 배출시설 등에서 배출되어 나오는  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ 들에 의한 영향 때문으로 예상될 수 있다. 또한 측정지점과 같이 서해안의 경우 편서풍대의 바람제열에 있어 최근 중국의 급속한 발전과 자동차의 증가로 인한  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ 의 배출량이 많아지고 있어(정용승과 김태균, 1991), 이들 성분들과 연관된 비해양기원의 영향도 배제 할 수 없다.

3. 2. 2 PM10의 화학적인 특성

PM10에 포함된 양이온의 월별 특성을 보기 위해 월별 평균값을 표 4에 나타내었다. PM 10의 양이온 분포는 TSP와 비슷한 4월~7월 사이에 높은 농도 값을 보였다. TSP와 비교해 보면  $\text{Na}^+$ 의 경우, TSP는 여름철에 농도 값이 크게 떨어졌으나, PM10의 경우는 TSP와 약간 다른 양상을 띠고 있다. 즉, TSP는 여름철(6~8월 사이)에 급격히  $\text{Na}^+$ 의 농도 값이 떨어지는 반면, PM10의 경우 여름철의 농도 값이 봄철에 이어 꾸준히 유지하고 있는 것을 알 수



**Table 6. A summary of the concentration of major anions for PM10 at monthly intervals**

-Monthly data of major cations in TSP, unit:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Month	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{SO}_4^{2-}$	10.88	17.80	11.44	15.12	20.28	16.92	9.12	15.82
$\text{NO}_3$	5.36	11.27	6.77	9.60	20.25	13.71	3.01	9.51
Cl	10.30	13.90	12.97	11.40	12.87	11.40	11.22	10.03

-ss and nss, unit: meq/l

ss

$\text{SO}_4^{2-}$	0.0065	0.0065	0.0065	0.0070	0.0099	0.0080	0.0065	0.0072
Cl	0.0635	0.0635	0.0631	0.0684	0.0961	0.0782	0.0631	0.0700

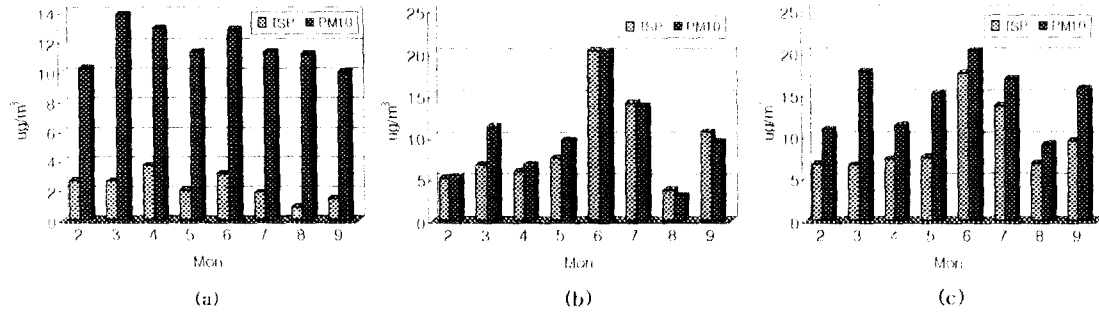
nss

$\text{SO}_4^{2-}$	0.0261	0.0469	0.0278	0.0383	0.0510	0.0427	0.0209	0.0403
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-

mass contribution of nss (%)

$\text{SO}_4^{2-}$	79.99	87.77	81.12	84.52	83.78	84.17	76.50	84.84
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-

\*\*average of mass contribution of nss  $\text{SO}_4^{2-}$  : 82.81% Cl : N/A



**Fig. 4. Monthly average concentrations of (a)  $\text{Cl}^-$ , (b)  $\text{NO}_3^-$ , (c)  $\text{SO}_4^{2-}$  in the TSP and PM10 the observational periods.**

가 있었다. 이러한 결과는 PM10의 입자가 TSP보다 작기 때문에 비표면적이 커 이온 흡착성면에서 TSP보다 PM10이  $\text{Na}^+$ 를 많이 흡착했다는 것을 예상할 수 있었다. 그러나  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 경우, TSP와 거의 비슷한 농도 분포를 보인 것을 볼 때, 시료 채취와 전처리 시 측정 오차에 의한 것으로 생각된다. 따라서, 시료채취와 분석시 발생할 수 있는 오차를 줄이기 위한 방안이 마련되어야 할 것이다. TSP와 마찬가지로 자연적 배출과 인위적 배출을 정량하기 위해  $\text{Na}^+$ 를 기준으로 해양기원을 산출하여 그 값을 가지고 비해양기원을 구하였다. 해양기원과 비해양기원을 구한 값은 표 4에 나타났다.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 의 경우 모두 TSP와 같이 년 중 내내 비해양기

원이 있었음을 보여주고 있다.  $\text{Ca}^{2+}$ 는 TSP와 마찬가지로 3~6월에 다른 달보다 높은 비 해양기원을 보여 황사현상시 황사에 흡착되어 유입되는 석회석 ( $\text{Ca}_3\text{SO}_4$ ) 등의 영향과 함께, 인근 공단내의 시멘트 공장에서의 분진 등에 의한 영향을 예상할 수 있었다. PM10의 음이온들을 정량한 결과(표 6), TSP와는 달리 Cl의 농도가 다른 성분들에 비해 높게 나타났다.  $\text{Cl}^- \geq \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 의 분포 형태를 보이고 있다. 또한 인위적인 영향을 알기 위한 비해양기원을 산출한 결과 TSP와 같이  $\text{SO}_4^{2-}$ 만  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 전체 평균농도인  $14.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  중  $12.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 차지하여 약 82.81%의 비해양기원을 나타냈다(Cl은 모두 해양기원을 나타냈다). PM10와 TSP의 음이온의 농

도를 비교하여 보면 대체적으로 PM10에서의 농도가 TSP에서의 농도보다 큰 것을 알 수 있다(그림 4). 이것은 미세입자의 경우 인위적인 배출원로부터 배출된 오염물의 영향 때문에 토양성분이 많은 거대입자보다 음이온성분들의 농도가 높았다고 생각할 수 있다.

#### 4. 요약 및 결론

측정지점인 군산대학교 산업관 옥상에서 측정기간(2000. 2~9)동안 TSP 및 PM10을 측정된 결과 모두 장·단기환경기준을 만족 시켰다. 부유분진의 계절별 농도분포의 경우 봄철이 가장 높았고, 여름, 가을, 겨울철 순으로 나타났다. 봄철에는 황사현상과 꽃가루 날림현상으로 인해 다른 계절들 보다 높아 뚜렷한 증가를 볼 수 있었으며, 여름, 가을, 겨울철은 거의 비슷한 농도분포를 보였다. TSP와 PM10의 분진 내 주요양이온 농도분포는, 각각  $Na^+ > Ca^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Mg^{2+}$ 와  $Na^+ > K^+ > Ca^{2+} > NH_4^+ > Mg^{2+}$  순으로 나타났다. 이러한 분포결과는 측정지점 입지조건에 따른 것으로 인접한 해양의 영향을 많이 받았기 때문으로 사료된다. 음이온의 농도분포의 경우, TSP와 PM10 각각  $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$ 와  $Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$ 의 분포를 보였다. PM10의 음이온의 농도가 TSP보다 높았으며, 이러한 결과는 TSP의 입자크기 보다 작은 PM10입자의 상대적으로 큰 비표면적에 의한 이온흡착성과 인위적인 배출원으로부터의 가스상 물질이 입자상 물질로 전환되는 과정에서 생긴 미세입자의 영향에 의한 결과 때문으로도 생각할 수 있을 것이다.

TSP에 대한 PM10의 농도분율은 0.78~1.0의 범위를 보였으며, TSP농도 값이 낮을수록 PM10의 분율이 거의 1에 가까웠고, TSP의 농도 값이 클수록 PM10의 분율은 1과 멀어지는 경향을 보였다. pH의 변화는 봄철을 제외하고는 거의 비슷한 pH변화를 보였으며, 봄철에 pH가 높은 이유는 봄철에 자주 발생하는 황사현상시 황사에 흡착되어 있는 석회석이나 알카리토금속 등의 영향으로 인해 높아질 수 있음을 예상할 수 있었다. 따라서 황사현상은 토양이나 수표면에 침착시 지표침적으로 인한 토양이나 호소의 산성화를 완화할 수 있는 중화 역할을 담당

하는 환경적 측면에서 일부 긍정적 요인도 있을 것이다. 지역적 특성으로 하여 해양기원과 비해양기원을 산출한 결과 측정지점 내의 대기질은 비해양기원 보다 해양기원이 다소 많은 영향을 끼친 것으로 나타났다. 부유분진의 계절적인 변동은 봄철에 발생하는 황사나 꽃가루 날림현상으로 인해 타 계절보다는 높았지만, 다른 계절들은 거의 비슷한 농도분포를 보였고, 황사현상시 황사에 포함되어 있는 석회석이나 알카리 토금속 등의 영향으로 pH가 높아졌다는 것을 알 수 있었다. 또한 측정지점 내의 분진들의 농도와 화학성분들의 분석 결과, 측정지점의 입지여건상 분진의 경우 해양으로 인한 영향을 지배적으로 받을 것을 예상하였으나,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$  등은 자연적 배출보다는 인위적인 기여도에 의한 영향이 많았다는 것을 알 수 있었다. 하지만, 본 연구결과, 아직은 분진의 경우 심각한 오염수준을 보이지는 않았다. 본 연구를 함에 있어 조대분진을 포집하는 고용량분진채취기의 경우 측정지점 근처 소나무숲이 위치, 봄철 꽃가루 날림(TSP 범위에 속하지 않는 초 거대분진)에 의해 TSP를 측정하는데 있어 오차가 발생하여 다소 정확한 data를 얻지 못했다. 그러나 지역의 개발 가능성을 고려하고, 지역공단과 국가공단의 확장을 예상한다면, 향후 몇년간 보다 많은 측정 data를 확보, 지역 대기질의 쾌적한 수준 유지를 위해서 주요오염 물질을 대상으로 하는 지속적인 대기질 감시가 필요할 것이다.

#### 감사의 글

이 논문은 2000년 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었습니다(과제번호: KRF-2000-015-DP0453). 측정기간 중 시료채취를 위해 함께 수고해 준 군산대학교 대기환경연구실의 두강진, 고현석, 김형보, 석정만에게 고마움을 전하며, 연구를 지원해 주신 한국학술진흥재단에 감사를 드립니다.

#### 참고 문헌

- 김득수, 박근준(2000) 군산공단 주변 대기중의 부유분진의 농도변화와 화학적 특성연구, 군산대학교 환경연구소 제 2 논문집 발표, 23-26.

- 김우규, 전영신, 이원환, 김현미 (1995) 서울부유분진의 농도와 황사특성에 관한 연구, 7(2), 199-209.
- 김필수, 김의훈, 오미석: 서울 대기 에어로솔의 농도와 광소산에 관한 연구 대기환경보전학회, 7(3), 227-234.
- 대기환경연구회 (1995) 대기오염개론, 84-85.
- 문길주, 박세욱, 백남준, 김용표, 김영성 (1994) 1980~1993년 기간의 서울의 시정추이, 대기환경보전학회, 10(3), 203-208.
- 이선기, 이민영, 최재천 (1994) 한국 배경 대기 중 부유분진의 이온성분에 관한 연구, 기상연구논문집, 11(1), 104-111.
- 신은상, 김희강 (1992) 서울시에서 대기 부유먼지에 대한 황사의 영향, 대기환경보전학회, 8(1), 52-57.
- 정용승, 김태균 (1991) 대기오염의 장거리 이동 사례연구: 황사, TSP, Sulphate의 발원지 추적, 대기환경보전학회, 7(3), 197-202.
- 최광수 (1991) 서울시 일부지역의 대기오염 농도와 호흡기 질환 발생 양상에 관한 연구, 연세대 보건대학원 석사학위 논문, 36-39.
- 최재천, 최만식, 이선기, 이민영 (1995) 소백산 대기중 입자상 물질의 화학적 특성에 관한 연구 (I), 11(2), 179-184.
- 최진수, 백성욱 (1998) 대기중 TSP와 PM10 농도의 관련성, 대기환경보전학회, 14(1), 4-9.
- 환경처 (1994) 황사 및 장거리 이동되는 오염물질이 우리나라에 미치는 영향에 관한 연구 (I), 환경처, 160-162.
- 환경부 (2001) 대기환경보전법.
- Appel, B.R., Y. Tokiwa, J. Hsu, E.L. Kothny, and E. Hann (1985) Visibility as related to atmospheric aerosol constituents, *Atmospheric Environment*, 19, 1525-1534.
- Couling, S. Ed. (1993) *Measurement airborne pollutants* Butterworth-Heinemann Ltd., First published. Part I. Ambient air quality, 301pp.
- Mathai, C.V., D.H. Stonefield, Ed. (1988) *Transaction, PM-10: Implementation of standard*, Air pollution control association, Pittsburgh, PA, 93-99pp., 179-190pp.
- Scheff, P.A. (1984) Quantitative assesment of chicao air pollution through analysis of covariance *Atmos. Environ.*, 18(8), 1623-1631.
- Sweizer, T.A. (1985) A field evaluation of two PM-10 inlets in an industrialized area of Illinois, *J. Air Pollut. Control Asso.*, 35(7), 744-746.
- U.S., EPA 600-4-77-027a. (1990) *Quality assurance Handbook for air pollution measurement system*, 2. Ambient air specific methods, 2-7.