

서울지역의 PM₁₀ 중 미량원소의 특성 평가 Trace Elements Characterization of PM₁₀ in Seoul Area

신은상* · 최민규¹⁾ · 선우 영¹⁾ · 정용삼²⁾
동남보건대학 환경위생과, ¹⁾건국대학교 환경공학과,
²⁾한국원자력연구소 방사화분석연구실
(2002년 2월 21일 접수, 2002년 7월 31일 채택)

Eun-Sang Shin, Min-Kyu Choi¹⁾, Young Sunwoo¹⁾ and Yong-Sam Chung²⁾
Department of Environmental Sanitary, Dongnam Health College,
¹⁾Department of Environmental Engineering, Konkuk University,
²⁾Korea Atomic Energy Research Institute
(Received 21 February 2002, accepted 31 July 2002)

Abstract

PM₁₀ aerosols were collected using low volume air sampler every month intervals from September 1992 to August 1997 in Seoul. These samples were analyzed for 20 trace elements (Al, As, Ba, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb, Sc, Se, Si, Ti, V and Zn) by INAA (instrumental neutron activation analysis), XRF (x-ray fluorescence spectrometer), and ICP (inductively coupled plasma).

PM₁₀ mass concentrations higher than 70 µg/m³ were 32% of 60 samples and had significantly higher concentrations in spring and winter than in summer and fall (p-value < 0.001). The elements of As, Br, Cl, Ni, Pb, Se, V, and Zn are enriched by factors of 20 to 2,000 relative to their natural abundance in crustal soil. To further identify common sources of pollution-related trace elements, factor analysis was applied to the trace elements concentration data. Major sources that contribute to the atmospheric loading of these elements were found to include fossil fuel combustion, automobile and waste incineration (33.2%), metal processing industry (18.2%), and soil (29.8%).

Key words : PM₁₀, trace elements, enrichment factor, sources, contribution

1. 서 론

최근 세계적으로 대도시들은 심각한 정도의 대기 오염에 시달리고 있다. 이러한 대기오염은 국부환경

(생물권, 빌딩 및 여러 물질들) 및 시정에 큰 영향을 미치며, 심지어 주변 교외지역까지 영향을 미칠 수 있다 (Salma *et al.*, 2001). 대기오염물질 중 PM₁₀ (미세먼지)은 비교적 장시간 대기 중에 체류하기 때문에 거주자들의 경우 지속적인 노출로 인한 피해가 우려된다. 특히 호흡기 질환을 갖고 있는 사람들의 경우 기관지 천식 악화로 인한 기침 및 호흡기 기

* Corresponding author
Tel : 031-249-6454, E-mail : sylphs@dongnam.ac.kr

능 저하를 가중시켜 질환이 더욱 악화되기 때문에 최근 미세먼지의 농도와 호흡기 계통의 질병률 및 사망률 등의 관련성에 대한 많은 연구가 진행되고 있다 (Schwartz *et al.*, 1996; Dockery *et al.*, 1993). 그러나 미세먼지의 노출이 인체에 구체적으로 어떠한 영향을 미치는가에 대한 근본적이고 생물학적인 원인들은 아직까지 명확하게 밝혀지지 않고 있다. 그래서 미세먼지의 물리 및 화학적 특성 조사는 입자의 독성과 인체에 미치는 영향을 밝히는데 아주 중요한 단서를 제공한다.

대기 중 미세먼지는 질량농도, 화학적 조성(원소, 유기물 및 무기물), 입경분포, 형태학적 특성, 발생원 형태 등에 따라 여러 가지 특성을 지니고 있다. 더욱이 이런 많은 특성들은 상호 의존성을 갖고 있으며, 또한 다양한 에어로졸 생성, 동력학적 전환, 수송 및 제거과정으로 인해 시간과 공간적으로 매우 다양하게 나타날 수 있다 (Salma *et al.*, 2001). 이렇게 다양하게 형성된 미세먼지 속에 포함된 중금속은 인체에 유해한 독성물질들을 포함하여 약 80개의 원소가 존재한다. 이 중 약 30가지 금속성분이 사람에게 독성을 발현하는 것으로 알려져 있으며, 일부 중금속은 발암성을 가지고 있다. 또한, 일부 중금속은 인체조직 내에 지속적으로 잔존되어 다른 유기성 발암물질에 대한 촉진제 (promotor) 또는 공동발암원 (cocarcinogen)으로 작용하기도 한다 (신동천 등, 1994).

서울지역에서 부유분진에 대한 연구를 보면 총부유분진 (TSP)의 경우 과거에 널리 측정되어졌으며, 이들의 화학적 조성 및 다른 배출원들의 상대적인 기여도 또한 많이 연구되어져 왔다 (백성욱과 황승만, 1992; 서영화와 구자공, 1992; 김태오 등, 1990; 허문영 등, 1990). 그러나 호흡성 입자라 부르는 PM₁₀은 비교적 최근인 1995년 1월부터 대기 입자상물질에 대한 기준물질로 포함되어 대기오염 측정망에서 모니터링하고 있다. 그렇기 때문에 서울에서 PM₁₀에 대해 장기적으로 측정된 미량원소의 화학적 정보는 매우 부족한 실정이다. 특히, 대기오염의 원인에 대한 합리적 규명과 관리 및 통제를 위해서는 대기오염물질 및 오염원에 관한 기본조사가 선행되어야 함은 물론 지역 대기질에 관한 정확한 자료가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 장기간 측정된 PM₁₀의 질

량농도를 평가하고, 화학적 조성, 특히 반응성을 갖거나 독성이 있는 금속원소들을 조사하였으며 그것들의 가능한 배출원들을 조사하고 기여도를 추정하였다.

2. 실험방법

2.1 시료 채취

시료의 채취는 서울시의 동쪽에 위치하고 있는 서울특별시 광진구 화양동 (북위 37° 32', 동경 127° 05') 건국대학교 공과대학 B관 옥상 (지상 약 15 m 높이)에서 행하였다. 이 곳은 서해안으로부터 약 60 km 동쪽에 위치한 내륙지역이며 채취지점 주변의 지역적인 특징을 살펴보면 북쪽 약 1 km 이내에는 공원이 위치하고 있고 사방으로 6~8차선의 도로망이 형성되어 자동차 교통량이 많은 지역이고, 서쪽 2 km 정도에는 섬유, 기계, 인쇄업종의 중소 공장들과 저층 상가 및 아파트 등이 밀집해 있다. 이 지점에서 PM₁₀을 채취하기 위하여 로우볼륨에어 샘플러 (新宅機械製作所製 10 μm 커트식 FKS型)를 사용하여 1992년 9월부터 1997년 8월에 걸쳐서 월 1회 채취하였다. 이때 유량은 20 l/min으로 700 m³ 정도가 되게 하였다. 실험에 사용된 여지는 대부분의 분석원소에 대하여 낮은 바탕값을 나타내었다. 그러나 INAA를 적용하는 경우 주성분인 Si를 비롯한 몇 가지 원소에 문제가 있었고, 이를 보완하기 위하여 Si 성분은 XRF법으로, Pb 등은 ICP법으로 분석하였다.

채취된 PM₁₀ 시료는 여지와 함께 비파괴 분석을 행하기 때문에 분진 중 원소의 농도를 구하기 위해서는 공여지 (blank filter) 중의 불순물 농도를 측정 후 보정을 행하여야 하며, 공여지의 분석이 필수적으로 선행되어야 한다. 사용여지의 바탕값 측정을 위하여 공여지 중의 미량원소를 5회 이상 반복 분석하여 결정하였다. 여지의 건조는 실리카겔을 채워 넣은 플라스틱 밀폐용기에서 항량이 되도록 24시간 이상 방치한 후 온도 22°C로 항온, 상대습도 55% 이하로 항습하여 분석용 저울 (Satorius R200D)을 사용하여 무게를 측정하였다.

그 결과 실리카 섬유여지 (ADVENTEC, Toyo, QR100)에서 전체의 농도 수준은 유리 섬유여지의

Table 1. INAA conditions for the analysis of PM₁₀ particles.

Classification	Short time irradiation	Long time irradiation
Irradiation facilities	TRIGA Mark-III research reactor (Pneumatic transfer system)	TRIGA Mark-III research reactor (In-core irradiation pipe)
Neutron flux	$\phi_{th} = 1.0 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$	$\phi_{th} = 5.0 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$
Irradiation time	2 min	10 hr
Cooling time	10 min	5 ~ 7 day or 15 ~ 30 day
Counting time (γ -ray spectrum meas.)	300 sec	2000 sec or 4000 sec
Element detected	Al, Ca, Cl, Mn, Ti, V (6 ea.)	As, Ba, Br, Co, Cr, Fe, K, Na, Ni, Sc, Se, Zn (12 ea.)

1/10 정도 이하로 나타났고, 이 중 Al, Ca, Na 및 Zn 등이 약간 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 사용된 실리카 섬유여지의 불순물 함량은 농도가 대기 중에 존재하는 미량원소에 비하여 상대적으로 낮은 것으로 나타나 INAA (Instrumental neutron activation analysis) 및 XRF (x-ray fluorescence spectrometer), ICP (Inductively Coupled Plasma) 분석에 적합한 것으로 확인되었다.

2. 2 분석방법

앞에서와 같이 채취한 여지는 PM₁₀ 무게를 측정 한 후, 1/2은 INAA, 나머지 1/2은 XRF와 ICP용으로 분할하여 각 성분분석을 행하였고, INAA로 18종 원소를, XRF와 ICP는 각각 Pb와 Si를 정량분석 하였다. INAA 분석을 위하여 시료 채취에 사용된 여지는 절단기 (cutter)로 잘라내어 미리 잘 세척한 중성자 조사용 폴리에틸렌 용기에 넣어 단시간 조사용으로, 직경 20 mm, 3개씩을 같은 조작으로 알루미늄 통에 넣어 장시간 조사용으로 준비하였다. 사용 여지의 바탕값은 5회 이상 측정한 평균값으로 보정 하였다. 이렇게 하여 준비된 시료는 한국원자력 연구소의 연구용 원자로 (TRIGA MARK III형)에서 중성자를 조사하여 분석하였다. 기기조건은 표 1에 나타낸 것과 같이 단시간 조사(반감기가 짧은 핵종을 생성하는 원소용)와 장시간 조사(반감기가 긴 핵종을 생성하는 원소용)의 두 가지로 나누어 시행하였다. INAA 분석시 각 핵종의 방사선의 강도는 Ge (Li) 검출기를 사용하여 γ -ray 스펙트럼 (spectrum)의 형태로 얻어낸 후 이 γ 선 스펙트럼으로부터 한국원자력 연구소에서 개발한 전산프로그램을 이용하여 각 성분의 농도를 계산하였다 (한국원자력연구소, 1996).

Table 2. Analytical conditions of XRF.

X-ray generator		
X-ray tube	Target	: Rh
	Voltage	: 50 kV
	Current	: 50 mA
	Power	: 2.5 kW
Fluorescent X-rays	Analyzing crystal	: LiF (200), EDDT, RX-4 TAP, GE, ADP
Detection	Detector	: Scintillation counter (SC) Flow proportional counter (FPC)

PM₁₀ 중 미량원소를 분석하기 위한 INAA의 분석 자료의 정도관리는 NIST 표준시료 (SRM-1648, urban particulate matter and NIES CRM No. 8, urban dust)를 사용하여 수행하였다. NIST의 SRM-1648 시료를 NIST에서 추천한 방법에 따라 105°C의 오븐에서 2시간 동안 건조시킨 후 실온으로 냉각시켜 실험 조건에 따라 10~200 mg씩 취하여 깨끗한 1 ml polyethylene vial에 넣어 가열 밀봉하여 분리하였다. INAA에 의해 확인된 SRM-1648 시료의 상대 오차는 $\pm 5\%$ 미만의 정확도를 나타내었고, Al원소에서 V원소까지 몇 개 원소를 선정하여 실험 결과를 확인하였다.

PM₁₀의 Si 분석은 X-선 형광분광계 (日本 RIGAKU 社, Model 3063)를 이용하였다. XRF 분석의 경우 채취한 필터를 일정한 크기로 절취하여 바로 분석하였으며, 분석조건은 표 2와 같다. 표준시료 (standard reference material)는 미국 NIST의 표준시료물질 SRM-1832와 SRM-1833을 사용하였다. 이 표준시료는 여지에 포집된 입자상 오염물질을 XRF로 분석하기 위한 표준시료물질이다. 또한 Pb 분석은 대기공정시험법상 중금속 전처리 방법중의 하나인 HNO₃/HCl 혼합액에 의한 초음파 추출법에 따라 전

Table 3. Instrumental conditions for ICP analysis.

Instrumental conditions	
RF power	1.2 kW
RF frequency	40.68 MHz
Argon gas	15 l/min
Nitrogen gas	3 l/min
Nebulizer	Ultrasonic nebulizer
Total run time / Sample	66 sec

처리 후, ICP 분광광도법 (Jobin-Yvon社, Model JY-70Plus)으로 분석하였다 (정용삼 등, 1999). 이때 분석조건은 표 3과 같으며 모든 시료의 분석시 재현성은 95% 이상을 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PM₁₀ 및 미량원소의 농도분포

3.1.1 PM₁₀의 질량농도

1992년 9월부터 1997년 8월 (n = 60)까지 서울시 화양동 건국대학교 공과대학 옥상에서 측정된 대기 중 PM₁₀ 농도범위는 21~130 µg/m³로 매우 넓은 값들을 보였고, 또 평균농도는 59.6 ± 25.7 µg/m³로 우리나라의 연간 기준치 70 µg/m³를 만족하였으나, 미국의 기준치 50 µg/m³는 초과하였으며 김병화와 김동술 (2000)이 1996~1997년에 수원지역에서 조사한 연구와 유사한 결과를 보였다. 그림 1은 실험 기간 중에 측정된 PM₁₀의 빈도분포를 대수확률지상에 나타낸 것이다. PM₁₀의 월평균농도는 68%가 대기환경기준 연평균 이하의 값을 보였으며, 이는 연평균기준에 대해 PM₁₀의 달성률이 그렇게 만족할만한 수준은 아닌 것으로 판단된다.

그림 2는 연구기간 동안의 월별농도변화를 나타낸 것으로, 70 µg/m³ 이상의 농도를 보이는 기간은 대부분 겨울과 봄철에 집중되어 있다. 또한 각 계절별 농도변화를 통계학적 방법으로 비교할 수 있는 일원분산분석에 의하여 살펴본 결과, p-value < 0.001로 계절별 차이가 나타났으며, 특히 겨울과 봄에 높은 농도로 다른 계절과 유의한 차이가 있는 것으로 조사되었다. 겨울기간은 대기 안정도에 의한 지표 역전, 건조한 대기 상태, 화석연료 사용량의 증가 등의 요인에 의한 것으로 생각되고, 봄철은 특히

4월에 높은 농도를 보이는데, 이것은 황사현상, 강한 바람 및 각종 토목공사 등의 토양기원입자의 증가로 생각된다 (김병화와 김동술, 2000). 우리나라의 황사현상은 3~5월 사이에 집중적으로 발생하며, 특히 1993년부터 1997년까지 전체 황사발생 중 4월에 발생한 황사는 64%로, 4월에 황사발생시간 및 관측횟수가 가장 높은 것으로 보고하고 있다. 따라서 이 기간들에 대해 환경기준 달성을 위해서는 발생원에 대한 저감대책이 필요할 것으로 생각된다.

3.1.2 미량원소의 농도

PM₁₀ 입자 중 금속성분의 농도분포를 그림 3에 나타내었다. 분석대상 금속성분중 농도가 가장 높게 나타난 성분은 대부분이 토양기원으로 알려진 Si로서 평균농도는 2,761 ± 1,899 ng/m³으로 나타났으며, 이는 PM₁₀ 입자중량의 4.6%에 해당된다. 다음으로 높은 성분은 Al으로 평균농도는 1,322 ± 916 ng/m³이었으며, 이 성분 또한 토양기원으로 알려져 토양의 지표원소로 사용하는 성분이다. 또한 평균농도가 100 ng/m³ 이상인 성분들은 Ca, Cl, Fe, K, Na, Pb, Ti 및 Zn이었다. 반면에 인체에 피해가 큰 것으로 알려진 Co, Cr 및 Ni은 상대적으로 낮은 농도를 보였다. 이들 성분 중 Ca, Fe 및 K은 주로 토양에서 배출되는 성분이나, Fe는 철강공업 등의 산업적인 배출원과 화석연료의 연소시설에서 배출된다 (강병욱, 1998). 또 Ca은 도로면 마모로 인한 CaCO₃로서

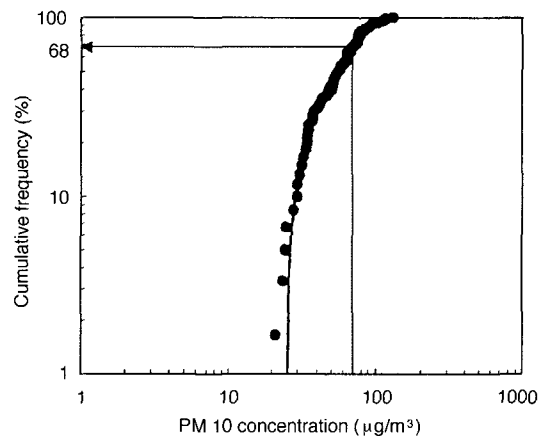


Fig. 1. The distribution of annually average concentrations of PM₁₀ in Seoul between 1992 and 1997.

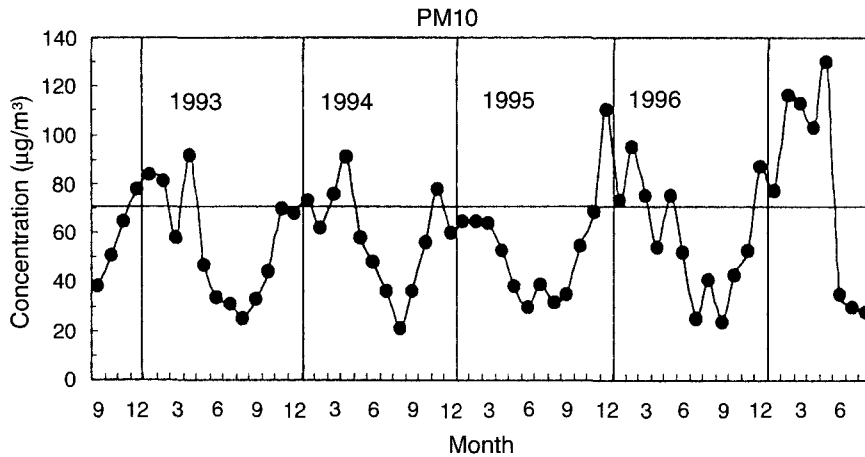


Fig. 2. The monthly variation of PM₁₀ concentrations in Seoul between 1992 and 1997.

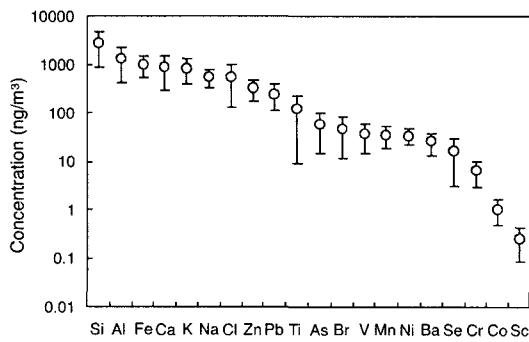


Fig. 3. The concentration distribution of metal components in PM₁₀ in Seoul.

배출될 수 있으며(최금찬 등, 1996), K은 최근 연구 결과에 따르면 90% 정도가 연소와 관련된 시설에서 배출된다는 보고도 있다(Malm and Gebhart, 1993). Cl과 Na은 일반적으로 대부분이 해양에서 발생되며 해양이외의 연소, 소각 등과 같은 배출원의 영향도 있을 수 있다. Pb은 자동차 배출원의 지표원소로 과거부터 사용되어져 왔으나 우리나라의 경우 1988년 이후 무연휘발유로의 전환정책이 효과적으로 수행되어 현재 유연휘발유는 사용되고 있지 않다. 그러나 아직까지도 도로주변에서 높은 Pb 농도가 측정되고 있다(Simpson and Xu, 1994). 또한 자동차이외의 배출원으로는 토양, 용융로, 연소관련

시설 및 도로면의 페인트 등을 들 수 있다. Zn의 주요오염원은 석탄 및 기름연료의 사용, 철 및 비철관련 금속산업, 자동차 타이어 마모, 윤활유 등이다(이혜문 등, 1996). 그렇지만 Kleinman 등(1980)은 Cu와 Zn을 소각시에 배출되는 입자의 지표원소로 보았으며, 소각시 다량으로 배출되는 원소에는 Cl, Cu, K, Na, Zn 등이 있다.

표 4는 금속성분의 농도를 국내외의 다른 도시지역들과 비교한 결과이다. 제시한 지역의 농도들은 각각 다른 기간에 동일하지 않은 측정기기를 사용한 결과이기 때문에 절대적인 비교는 어렵지만, 그 수준의 비교는 가능할 것으로 생각된다. 최재천 등(1999b)이 서울에서 1998년 봄철에 측정된 PM₁₀ 입자중 금속성분 분석결과를 보면, 토양 기원인 Al, Ca 및 Fe은 본 연구의 농도보다 약 1.3~1.4배 정도 높은 반면, 인위적인 기원인 Pb와 Zn는 약 1.6~3.5배 정도 낮은 수준을 보여 대체적으로 본 연구와는 유사한 수준인 것으로 나타났다.

1998년 여름기간에 준도시지역인 Central Taiwan에서 측정된 결과를 보면 Ca, Fe 및 Cr은 본 연구에 비해 2.5~52배 수준인 반면, Mn, Pb 및 Zn은 본 연구보다 다소 낮은 수준을 보였다. 1987년 Los Angeles의 결과에서는 Cr과 해염입자의 영향을 받는 Cl 및 Na만이 본 연구보다 높은 반면, 지각성분들(Al, Ca, Fe, K, Si 등)은 본 연구와 유사한 수준이었으며, 그 이외의 인위적인 성분들은 본 연구보다

Table 4. Comparison of metal concentrations (ng/m³) of PM₁₀ in various cities.

Elements	This study	Seoul ¹⁾	Central Taiwan ²⁾	Los Angeles ³⁾ (USA)	Milan ⁴⁾ (Italy)
Al	1322±916	1800±2270		758	1420
Si	2761±1899			2040	4160
Fe	1001±490	1320±1440	3495	836	1835
Ca	893±604	1280±1530	2225	585	1415
K	851±459			237	480
Na	559±237	510±34		1632	
Cl	550±422			1192	
Zn	323±152	202±119	125.5	114	213
Pb	248±137	70.5±40.4	66.5	84.4	215
Ti	124±115			76.7	63
As	57.3±42.6			6.9	
Br	47.0±35.8			16.3	58
V	36.2±21.8			5.2	5
Mn	34.5±16.6	42.0±34.8	15.5	32.7	35
Ni	33.6±11.7	7.3±4.1		4.6	5
Se	16.4±13.3			8.1	
Cr	6.3±3.4	8.6±8.5	328	23.2	7

¹⁾ Choi *et al.* (1999b), mean of 45 samples (PM₁₀)
²⁾ Fang *et al.* (1999), mean of 20 samples (PM₁₀) during the summer
³⁾ Chow *et al.* (1994), mean of 11 samples (PM₁₀) during the summer and fall
⁴⁾ Marcazzan *et al.* (2001), mean of 47 samples (PM₁₀) during the winter and summer

상당히 낮은 수준이었다 (Chow *et al.*, 1994). 1997년부터 1998년까지 이탈리아의 도시지역 Milan에서의 농도수준은 본 연구와 매우 유사한 수준을 보였다 (Marcazzan *et al.*, 2001).

본 연구에서의 농도수준은 성분에 따라 다르지만, 지각성분으로 알려진 금속성분들은 다른 지역과 유사하였고, 인위적인 성분들은 유럽지역인 이탈리아의 Milan과는 매우 유사한 수준이었으며, 과거의 미국보다도 매우 높은 수준임을 알 수 있었다.

3. 2 미량원소의 배출원

3. 2. 1 농축인자

대기 중 미량원소 성분들은 배출원에 따라 몇 가지로 구분될 수 있다. 한 원소가 어떤 기원 입자에 속하는지를 판단하는 방법은 각 기원의 지시원소와 그 원소의 비율을 이용한 농축인자(enrichment factor, E.F.)를 계산하여 각 기원에 대해 상대적인 농축 정도를 갖고 판단하는 것이다. 그리고 각 기원의

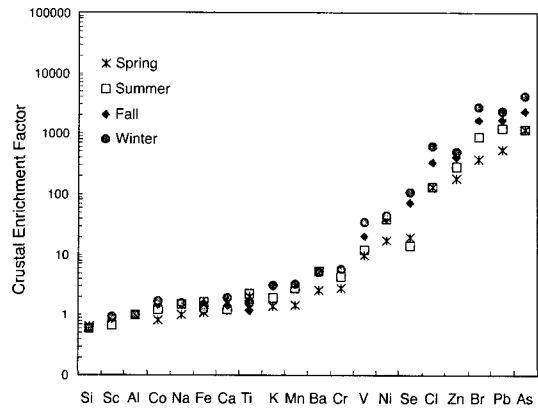


Fig. 4. The seasonal enrichment factors of trace elements relative to Al for the PM₁₀ samples in Seoul.

지시원소와의 상관계수를 살펴봄으로써 가능하다. 지각농축인자방법 (crustal enrichment factor method)은 지각과 비지각 (non-crustal) 배출원의 강도를 평가하기 위해 일반적으로 첫 번째 단계로 사용되는 방법이다. 그림 4는 지각에서의 금속 조성을 이용하여 아래 식으로부터 계산한 농축인자를 계절별로 나타낸 것이다.

$$E.F._{crust} = (X/Al)_{aerosol} / (X/Al)_{crust} \quad (1)$$

여기서 (X/Al)_{crust}은 Talyer에 의한 지각의 평균조성을 이용하여 계산하였다.

E.F.값이 1에 가까우면, 그 성분들은 지각 즉, 토양이 그들의 지배적인 배출원이며, 그리고 5 이상의 E.F.값을 갖는 성분들은 비지각 배출원들(non-crustal sources)이 크게 기여하였음을 의미한다 (Gao *et al.*, 2002). 평균 E.F.값이 5 이하인 성분들은 Ba, Ca, Cr, Co, Fe, K, Mn, Na, Sc, Si 및 Ti이었다. Si는 Sc와 함께 1 이하의 E.F.값을 보여 전적으로 토양입자에서 유래를 추측할 수 있었으며, 또한 E.F.값은 계절별로 차이가 없었다. 높은 평균농도를 보였던 Ca, Fe, Na 및 Ti의 배출원들은 앞에서 살펴본듯이 다양하였지만, E.F.값이 1에 가까워 이들 원소들은 지배적으로 토양입자에서 유래한 것으로 추측되었다. 그 외의 성분들, 즉 Ba, Co, Cr, K 및 Mn도 토양입자의 기여가 큰 것으로 생각되지만, K의 평균 E.F.는 2.4±1.2, Cr의 평균 E.F.는 4.7±2.8으로 특히 봄을

제외한 다른 계절에서 높은 값을 보여 다른 인위적인 배출원도 기여하고 있을 것으로 추측된다.

나머지 성분들(As, Br, Cl, Ni, Se, Pb, V 및 Zn)은 모두 평균 E.F.가 20~2,000으로 매우 높은 값을 보였다. 이런 높은 범위의 E.F.값들을 갖는 금속성분들의 지배적인 배출원은 지각 즉, 토양입자가 아니며 다양한 오염물질 배출원들이 대기 중 그들의 부하에 기여한다는 것을 의미한다(Gao *et al.*, 2002). 이들 중 높은 농도를 보였던 금속성분은 Cl과 Zn이었다. Cl은 도로먼지, 해염입자, 자동차, 석탄연소시설 및 폐기물이나 도시쓰레기 소각 등이 주요한 배출원이다. 그러나 측정지역이 서해안과의 거리가 그리 멀지않아 해염입자의 기여도 어느 정도 있으며, 또한 자동차, 석탄연소시설이나 소각관련시설의 기여도 존재할 것으로 추측된다. 보통 해안지역에서는 Cl/Na비율을 이용하여 해염입자의 기여도를 추정하는데 해수에서 Cl/Na비율은 1.17이다. 그렇지만 도시지역에서 측정된 Cl/Na비율은 이보다 훨씬 높은 값을 나타내는데 이는 각종 연소과정에서 배출되는 Cl의 농도가 높기 때문이다. 강병욱(1998)은 내륙지역인 청주에서 PM_{2.5} 중 Cl/Na비율은 4.82로 해염입자의 기여가 매우 낮다고 보고하였지만, 본 연구에서 Cl/Na 비율은 평균 0.96±0.68을 나타내었다. 이는 청주에서의 값이 본 연구보다 더 미세영역인 입경 2.5µm 이하의 입자에 대한 것이므로, 입경 2.5~10µm의 Cl과 Na가 제거되어 상대적으로 높은 비율을 보였던 것으로 생각된다. 계절별 비율을 조사해 보면, 봄(0.65±0.38)과 여름(0.42±0.13)은 해염입자의 영향을 상당히 받아 비율이 낮아진 반면, 겨울(1.75±0.32)에는 각종 연소로 인해 비율이 상당히 증가하였으며, 가을(1.02±0.77)은 큰 편차를 보여 복합적인 영향을 받는 것으로 추측된다. 또한 Na와 Cl의 상관계수도 0.40으로 그리 높은 수준은 아니었다. 이외에 Ni와 V는 화석연료의 연소(특히 중유를 연료로 사용하는 연소시설), 용융, 토양 및 화산 등에서 배출되는 것으로 알려져 있으며, 특히 V는 거의 전부가 오일연소에서 배출되는 것으로 보고되고 있다(Gao *et al.*, 2002; Pacyna *et al.*, 1984). 또한 As와 Se는 석탄연소와 관련하여 배출되는 성분으로 알려져 있다(백성욱과 황승만, 1992). E.F.값이 1,000 이상이며, 농도가 높은 금속성분원소인 Br과 Pb는 유연휘발유에 함께 첨가되는 물질이기 때

문에 지금까지 자동차가 주요한 배출원으로 알려져 있다. Br과 Pb에 대한 조성비는 많은 연구자들에 의해 밝혀져 왔으며, 자동차 배출원에 대한 중요한 지표원소로 이용되어 왔다(최금찬 등, 1996). 대부분의 연구자들은 Br/Pb의 비율이 0.2~0.4 사이에 있음을 보고하였는데, 본 연구에서의 비율은 0.20±0.16이었으며, 계절별 비율도 0.15~0.23으로 거의 유사한 값을 보였다. 이 비율로 보아 Br과 Pb는 자동차와 관련 있는 기원으로 추측된다.

3. 2. 2 토양입자의 기여율

자연발생원으로부터 발생하는 입자의 입경은 주로 2µm 이상의 조대입자로 대기 중에 존재한다. 자연발생원인 토양입자의 입경분포는 주로 조대입자에 포함되어 있어서 로우볼륨에어샘플러에 의해 PM₁₀을 채취할 경우 상당량이 제거됨에도 불구하고 Chow 등(1996)의 Santa Barbara County에서 측정한 결과에 따르면, PM₁₀ 질량농도의 대부분이 토양 기원 성분이라고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 채취된 미세먼지의 경우에도 토양입자의 기여가 클 것으로 생각되어 다음 식으로 대기 중에 부유하는 토양입자의 양을 정량적으로 구하기 위해 토양입자의 지표원소를 이용하여 토양입자의 농도와 토양기여율을 계산하였다(Salma *et al.*, 2001; Chan *et al.*, 1997).

$$C_{soil} = 1.16(1.90 c(Al) + 2.15 c(Si) + 1.67 c(Ti) + 1.41 c(Ca) + 2.09 c(Fe)) \quad (2)$$

$$C = (C_{soil} / C_{PM10}) \times 100 \quad (3)$$

여기서, C_{soil}은 PM₁₀ 중 토양입자의 농도, c(i)는 금속성분 i의 농도, C는 토양기여율, C_{PM10}은 대기 중 PM₁₀의 농도이다. 계산 결과, 토양입자의 평균 농도는 13.9±8.3 µg/m³이었으며, 봄 26.0±8.3 µg/m³, 여름 7.0±2.6 µg/m³, 가을 9.7±2.8 µg/m³ 및 겨울 13.0±3.2 µg/m³로 여름, 가을 및 겨울철은 매우 유사한 수준을 유지하는 한편, 봄철에 토양입자의 농도가 가장 높음을 알 수 있다. 또한 PM₁₀에 토양입자의 기여율은 23.3±9.6%로 상당히 크게 기여함을 알 수 있었다. 이는 최재천(1999b)이 보고한 비황사 기간 동안 서울시 PM₁₀ 중 토양입자의 기여율인 28.8%와 매우 유사한 결과이었다. 또한 월별 토양기여율을 계산하여 그림 5에 나타내었다. 결과에서

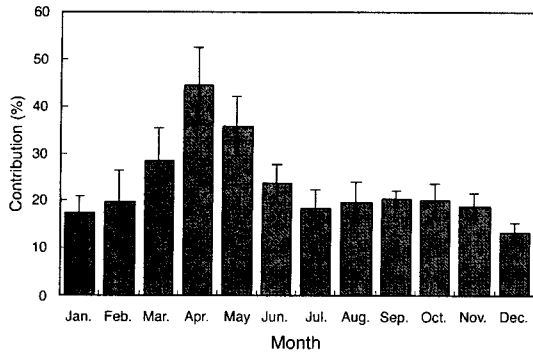


Fig. 5. The contribution of soil to PM₁₀ in using aluminum as indicator.

보듯이 토양입자의 기여율은 4월에 최대값을 나타내었고, 다음으로 각각 5월과 3월에 크게 나타났다. 최재천(1999b)은 또한 황사현상이 8회 있었던 4월에 53.9%, 3회 있었던 3월에 30.0%, 그리고 전혀 없었던 5월에 25.6%로 황사현상의 빈도가 많은 영향을 주는 것으로 보고하였다. 본 연구기간동안 황사현상을 조사한 결과, 4월에 가장 많은 19회, 5월에 7회, 그리고 3월 1회로 토양입자의 기여율과 잘 일치하는 것으로 보아 이 기간동안 미세입자에 존재하는 토양입자의 경우는 국지적인 영향보다는 장거리에서 수송되어 유입되었을 가능성이 있다.

3. 2. 3 인자분석

다른 미량원소간의 상관관계를 평가하고 유사한 거동을 하는 미량원소 성분들의 그룹들을 찾아 입자상물질의 배출원을 조사하기 위해, 인자분석(factor analysis)을 행하였다. 본 연구에서는 인자분석을 행하기 전에 자료의 적용 가능성에 대한 검정으로 Bartlett의 단위행렬점검과 KMO 표준적합도를 수행하였는데, 각각 p-value < 0.001 및 0.874의 적합성을 보였다. 적절한 인자수를 결정하기 위해서 다른 문헌을 참고하고 고유치(eigenvalue), 공유치(commonality) 그리고 분산(variance) 등을 고려해서 결정하였다. 인자수를 결정한 후 회전방법은 가장 널리 사용되는 베리맥스(Varimax)법을 사용하였다(최재천 등, 1999a; 백성욱과 황승만, 1992).

이러한 과정을 거친 인자분석의 결과, 금속성분들은 다른 배출원을 갖는 3개의 인자로 나눌 수 있었고(표 5), 3개의 인자들은 총분산의 81.2%의 설명

Table 5. Factor loading of trace element data in Seoul.

Element	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Commonality
Se	0.926	-0.072	0.258	0.930
Br	0.917	-0.106	0.221	0.901
Cl	0.885	0.034	0.334	0.897
Zn	0.880	0.229	0.211	0.872
As	0.878	0.140	0.040	0.792
Pb	0.873	-0.070	0.170	0.871
V	0.871	0.248	0.326	0.926
Ni	0.669	0.323	0.519	0.821
Si	-0.006	0.918	0.275	0.918
Al	0.016	0.917	0.257	0.908
Sc	0.093	0.893	0.279	0.884
Fe	0.119	0.893	0.058	0.815
Ca	0.198	0.833	0.304	0.826
Ti	-0.184	0.812	0.341	0.810
Na	0.229	0.705	0.552	0.853
Cr	0.239	0.282	0.770	0.730
Mn	0.332	0.382	0.714	0.760
K	0.362	0.390	0.704	0.779
Co	0.374	0.357	0.588	0.614
Ba	0.256	0.268	0.529	0.417
Eigen value	6.643	5.967	3.640	
variance %	33.2	29.8	18.2	81.2

력을 보였다. 분산의 33.2%를 설명하는 첫 번째 인자에 높은 상관성을 갖는 성분들은 As, Br, Cl, Ni, Pb, Se, V 및 Zn이었다. 이들은 석유연소(Ni, V), 자동차운행(Br, Pb), 석탄연소(As, Se) 및 폐기물 소각(Cl, Zn)과 같은 오염물질들의 배출원들의 주요 형태를 나타낸다(Gao et al., 2002; 강병욱, 1998; 백성욱과 황승만, 1992). 두 번째 인자는 Al, Ca, Fe, Na, Sc, Si, Ti와 같이 대부분이 E.F. 1에 가까운 값을 갖는 토양입자에 기원을 둔 성분들로서 배출원은 토양 또는 도로상의 재비산먼지와 관련된 배출원으로 파악되며, 총분산의 29.8%를 설명하고 있다. 세 번째 인자는 Ba, Co, Cr, K 및 Mn으로 구성되었으며, 이들은 다른 인자들의 금속성분이 갖는 상관성보다 낮은 값을 보여 여러 배출원들의 약한 영향이 추측된다. 이 성분들 중 Mn은 미국의 경우 대기중 Mn의 95%가 철강이나 철합금 관련산업과 같은 인위적인 배출원에서 배출되는 것으로 알려져 있는 원소이다. 또한 Cr은 크롬철 생성, 광석 제련 과정, 화학 및 내화공정 등이 주요오염원으로 보고되고 있다(최재천 등, 1999b). 세 번째 인자는 철강공업 등의 산업관련 배출원으로 추측되며, 총분산의 18.2%를 설명하였다. 따라서 화석연료의 연소, 폐기물 소각,

자동차운행 및 산업관련 배출원과 같은 인위적인 배출원은 PM₁₀의 51.4%를 기여하였으며, 토양입자와 관련한 배출원은 PM₁₀의 29.8%를 기여하였다. 이것은 앞에서 토양의 지표원소를 통해 계산한 토양의 기여율 23.3%에 비해 약간은 높지만 유사한 수준이다. 그렇지만 이런 복잡한 미량원소 성분들을 각각 배출원별로 구분하는데 가장 큰 어려움은 배출원에서의 배출량과 근본적인 물리적 공정들(physical processes)이 시간 및 계절에 따라 달라지는 것이다(Gao *et al.*, 2002). 예를 들면, 배출원과 기상조건들의 변이성(variability)은 샘플링기간보다 더 짧은 간격을 갖기 때문에 본 연구와 같이 장시간 측정할 경우 배출원들의 확실한 구분이 어려워질 수 있어 이점을 유의하여야 할 것이다.

최재천 등(1999a)은 서울지역의 봄철에 토양, 도로, 건물 등의 자연적인 오염원이 39.5% 기여한다고 보고하였는데, 이것은 봄철의 황사현상에 따른 영향으로 생각된다. Marcazzan 등(2001)은 이탈리아의 Milan에서 PM₁₀의 배출원별 기여율을 토양 16.2%, 이차입자(secondary aerosol) 46.2% 및 인위적 배출원(자동차 및 산업관련 배출원) 26.4%로 보고하였다. 또한 해안지역근처의 도시지역인 Santa Barbara county (Santa Barbara, Santa Maria 및 Snata Ynez)에서 PM₁₀의 기여율은 자동차 30~42%, 토양 재비산(road dust) 25~27%, 해염입자 18~23%으로 보고되었다(Chow *et al.*, 1996). 이들 지역에서도 알 수 있듯이, 토양입자가 PM₁₀에 상당히 기여함을 알 수 있으며, 또한 서울지역에서 토양입자의 기여율은 더욱 커서 PM₁₀ 중 매우 중요한 변수임을 알 수 있다.

4. 결 론

1992년부터 1997년까지 서울에서 장기간 측정된 PM₁₀의 질량농도 및 이들 중 금속성분을 정량한 결과 다음과 같이 요약할 수 있다. 첫 번째, PM₁₀의 질량농도는 계절별 농도변화를 확인하였으며, 특히 다른 계절에 비해 봄과 겨울철의 농도가 증가하였다. 따라서 PM₁₀ 환경 기준 달성을 위해서는 이들 기간의 PM₁₀의 발생원에 대한 저감대책이 필요할 것이다. 두 번째, 농축인자를 통해 Al, Ca, Co, Fe,

Na, Sc, Si 및 Ti은 지각물질에서 기원하였음을 알 수 있었다. 또한 PM₁₀ 입자에 대한 토양의 기여도는 여름, 가을 및 겨울은 유사한 수준이나, 봄철에는 크게 증가함을 알 수 있었다. 마지막으로 인자분석을 이용해 각 배출원들의 영향을 평가결과, 각 기여율은 화석연료 연소, 자동차 운행 및 폐기물 소각 33.2%, 산업관련 배출원 18.2% 그리고 토양 29.8%이었다. 전체적으로 볼 때 인위적인 배출원이 51.4%로 상당 부분 차지하였지만 자연 배출원으로서 토양도 상당히 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 강병욱(1998) 수용모델을 이용한 PM_{2.5}의 배출원 추정 - 청주지역을 중심으로 -, 건국대학교 박사학위 청구논문.
- 김병화, 김동술(2000) 수원지역 대기 중 PM_{2.5}와 PM₁₀의 환경거동에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 16(2), 89-101.
- 김태오, 김동술, 나진균(1990) Target Transformation Factor Analysis를 이용한 부산시 분진오염원의 양적 추정, 한국대기보전학회지, 6(2), 135-146.
- 백성욱, 황승만(1992) 주성분/중회귀분석을 이용한 대구지역 대기 중 부유분진의 발생원별 특성평가, 한국대기보전학회, 8(3), 179-190.
- 서영화, 구자공(1992) 대기분진의 무기 화학적 조성 분석과 Chemical Mass Balance에 의한 오염원 기여도 산출, 한국대기보전학회지, 8(2), 112-120.
- 신동천, 정 용, 김종만, 임영욱(1994) 서울시 대기부유분진 중 중금속에 대한 발암 위해성 평가, 한국대기보전학회지, 10(2), 105-115.
- 이혜문, 김동술, 이진홍(1996) PM₁₀내 중금속의 장기간 평균농도 및 위해도 평가, 한국대기보전학회지, 12(5), 555-566.
- 정용삼, 문중화, 정영주, 박광원, 이길용, 윤윤열, 심상권, 조경행, 한명섭, 이종해(1999) INAA, ICP, AAS를 이용한 대기먼지(PM₁₀)의 다원소분석, 한국대기환경학회지, 15(4), 495-503.
- 최금찬, 임경택, 조정구, 김태형(1996) PIXE분석법에 의한 도로변 분진의 원소분석, 한국대기보전학회지, 12(5), 523-528.
- 최재천, 조하만, 박기준, 김 산(1999a) 서울과 안면도에서 관측된 에어로솔의 화학적 특성 비교, 한국기상학회지, 35(3), 396-404.
- 최재천, 조하만, 전영신, 박기준(1999b) 1998년 봄철 서울

- 에서 관측된 에어러솔의 금속성분에 관한 연구, 한국기상학회지, 35(2), 163-271.
- 허문영, 유기선, 김경호, 손동현 (1990) 대기부유분진 중 미량유해물질들의 통계적 오염 해석, 한국대기보전학회지, 6(2), 155-160.
- Chan, Y.C., R.W. Simpson, G.H. McTainsh, P.D. Vowles, D.D. Cohen, and G.M. Bailey (1997) Characterisation of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane, Australia, Atmos. Environ., 31, 3773-3785
- Chow, J.C. John G. Watson, Eric M. Fujita, Zhiziang Lu, and Douglas R. Lawson (1994) Temporal and Spatial Variations of PM_{2.5} and PM₁₀ Aerosol in the Southern California Air Quality Study, Atmos. Environ., 32(12), 2061-2080.
- Chow, J.C., J.G. Watson, and D.H. Lowenthal (1996) Sources and Chemistry of PM₁₀ aerosol in Santa Barbara County, CA, Atmos. Environ., 39(9), 1489-1499.
- Dockery, D.W., J. Cunningham, A.I., Damokosh, L.M., Neas, J.D. Spengler, P. Koutakis, H.H. Ware, M. Raizenne, and F.E. Speizer (1996) Health effects of acid aerosols on north America children : Respiratory symptoms, Environmental Health Perspectives, 104(5), 500-505.
- Fang Guor-Cheng, Cheng-Nan Chang, Yuh-Shen Wu, Peter Pi-Cheng Fu, Ding-Guor Yang, and Chia-Chium Chu (1999) Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in suburban and rural sites of central Taiwan, The Science of the Total Environment, 234, 203-212.
- Gao, Y., E.D. Nelson, M.P. Field, Ding Q. Li H., R.M. Sherrell, C.L. Gigliotti, D.A., Van Ry, T.R. Glenn, and S.J. Eisenreich (2002) Characterization of atmospheric trace elements on PM_{2.5} particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary, Atmos. Environ., 36, 1077-1086.
- Kleinman, M.T., B.S. Pasternack, M. Eisenbud, and T.J. Kneip (1980) Identifying and estimating the relative importance of sources of airborne particulates, Environ. Sci. Technol., 14, 62-65.
- Lee, D.S., J.A. Garland, and A.A. Fox (1994) Atmospheric concentrations of trace elements in urbane areas of the United Kingdom, Atmos. Environ., 28, 2691-2713.
- Malm, W.C. and K.A. Gebhart (1996) Source apportionment of organic and light-absorbing carbon using receptor modeling techniques, Atmos. Environ., 30(6), 843-855.
- Marcazzan, G.M., Stefano Vaccaro, Gianluigi Valli, and Roberta Vecchi (2001) Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy), Atmos. Environ., 35, 4639-4650.
- Pacyna, J.M., A. Senb, and J.E. Hanssen (1984) Emission and long-range transport of trace elements in Europe, Tellus, 36B, 163-178.
- Salma, Imre, Willy Maenhaut, Eva Zemplén-Papp, and Gyula Zaray (2001) Comprehensive characterisation of atmospheric aerosols in Budapest, Hungary: physicochemical properties of inorganic species, Atmos. Environ., 35, 4367-4378.
- Schwartz, J., D.W. Dockery, and L.M. Neas (1996) Is daily mortality associated specifically with fine particles?, JAWMA, 46, 927-939.
- Simpson, R.W. and H. Xu (1994) Atmospheric lead pollution in an urban area-Brisbane, Australia, Atmos. Environ., 28(19), 3073-3082.