

밀양·창원지역의 PM10 중 음이온 성분 및 금속성분의 화학적 특성에 관한 연구

서정민·전보경·최금찬
밀양대학교 환경공학과, 동아대학교 환경공학과
(2004년 8월 27일 접수; 2004년 12월 17일 채택)

A Study on the Chemical characteristics of Anion Components and Metallic Elements of PM10 in Miryang and Changwon

Jeong-Min Suh, Bo-Kyung Jeon^{*} and Kum-Chan Choi^{*}

Dept. of Environmental Engineering, Miryang National University, Miryang 627-702, Korea

^{*}Dept. of Environmental Engineering, Dong-a University, Busan 604-714, Korea

(Manuscript received 27 August, 2004; accepted 17 December, 2004)

PM10 concentration of total 48 samples collected from 4 sites (the root of Miryang University, Sangnam township Office in Miryang, the root of Changwon elementary school, and Junam reservoir in Changwon) turned out to range from $42.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ to $69.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and the average concentration was the root of Changwon elementary school ($69.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$)>the root of Miryang university ($58.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$)>Junam reservoir ($43.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$)>Sangnam township Office ($42.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$). In particular, Junam reservoir, the Clean Area, had a slightly higher value than Sangnam township Office. It was thought although the site was plane and windy without pollutants around, it had a higher concentration value influenced by external factors including bigger population and a northeasterly wind due to a newly-established industrial complex nearby.

As for water-soluble ions among PM10 particle collected in Miryang and Changwon area, SO_4^{2-} accounted for 50% and NO_3^- , was 35%, and the concentration order was $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$.

As for the average concentration of metallic components among PM10 particle collected in Miryang and Changwon area, the root of Changwon elementary school had the Al concentration, Fe concentration and Zn concentration 4 times, 3 times and 1.5 times that of Junam reservoir, respectively. The root of Miryang University had the Al concentration 2 times that of Sangnam township Office, and had Fe concentration and Zn concentration 1.2~1.5 times those of Sangnam township Office. When it comes to the relation between metallic elements and meteorological factors in Changwon area, the highest coefficient of correlation was between temperature and humidity with 0.92, and temperature and wind speed turned out in the reverse correlation. The coefficient of correlation between Al and Cr was as high as 0.78. Among metallic elements, the coefficient of correlation between Cu and Pb, Cd, Al were 0.84, 0.85, 0.79, respectively. It is thought that the high coefficient of correlation between Cu and Pb is ascribed to busy traffic and wind in the urban areas, Sammun-dong and Gagok-dong in Miryang.

Meanwhile, the coefficients of correlation between Fe and Cu, Al, Zn, Cd, Pb were in the reverse correlation. These coefficients of correlation are attributed to the difference in pollutant sources, rather than difference in pollutant and non-pollutant.

Key Words : PM10 concentration, Anion Concentration, Metallic element

Corresponding Author : Jeong-Min Suh, Dept. of Environmental Engineering, Miryang National University, Miryang 627-702, Korea
Phone : +82-55-350-5436
E-mail : suhjm@mnu.ac.kr

1. 서 론

현대 사회는 인구, 산업, 경제활동이 도시에 집중되어 발달되고 있으며, 그로 인해 교통량도 급격히 증가하고 있다. 급격히 증가된 인간의 생활환경 변

화로 인한 오염물질 배출량도 증가하여 우리 주변 환경을 심각하게 오염시키고 있다¹⁾.

최근 대기오염입자 중 미세입자가 중요시되고 있는데 이는 미세입자가 총부유분진에 비해 비표면적이 상대적으로 큼으로 유해성 금속이나 가스상 오염물질의 흡착이 용이하고, 호흡기를 통해 위해성 오염물질이 폐에 침착되어 폐암 등의 질병을 유발 시킬 가능성이 높기 때문이다²⁾. 특히, 미세입자의 화학성분의 위해성과 관련하여 미국 환경청(EPA)은 1987년 PM10, 1997년에 PM2.5에 대한 환경기준을 설정하였으며, 우리나라 1996년에 PM10의 환경기준을 마련하여 관리하고 있다³⁾. 대기 중에 존재하는 에어로졸 입자는 자연발생원에서 직접 대기 중으로 배출되는 해염입자, 토양입자 등과 같은 1차 입자(primary particle)와 주로 연소, 소각 등에 의해 인위적으로 발생된 가스상 물질이 대기 중에서 다양한 물리·화학적인 반응을 통해 생성되는 2차 입자(secondary particle)로 크게 구별할 수 있다⁴⁾. 이 중 2차 입자는 대부분이 입경 2 μm 미만의 미세입자(fine particle)로서 대기 중 체류시간이 길어 대도시의 시정악화와 인체호흡 시 호흡기 계통에 미치는 영향이 매우 크며, 최근에는 산성비 등의 지구환경 문제를 야기하며⁵⁾, 폐포 침착율이 높고 가시도를 감소시키며 황산염(sulfate), 질산염(nitrate), 염화물(chlorate)같은 산성 물질과 다환 방향족탄화수소(PAHs) 같은 독성이 강한 유기물질을 다량 함유하고 있어서 인체와 환경에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 또한, 2차입자의 화학조성 중 음이온 성분인 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- 가 차지하는 비율이 높은 것으로 알려져 있는데, 미국의 경우 도시지역에서 2차입자 중 SO_4^{2-} , NO_3^- 의 질량 농도비가 40~50%를 점유하고 있는 것으로 보고되었으며, 국내에서는 대기 중으로 방출된 아황산가스(SO_2), 질소산화물(NO_x)의 가스상 물질이 입자화 전환과정에서 생성된다⁷⁾. 중금속은 가장 오래전부터 알려진 독성 물질로서 주기율표내 원소 중 약 80개의 원소가 중금속으로 분류된다. 그 중 약 30가지 금속이 사람에게 독성을 발현하는 것으로 알려져 있고, 일부 중금속은 발암성을 가지고 있다. 또한, 중금속은 조직 내에 그들의 지속성 때문에 다른 유기성 발암물질에 대해 촉진제(promotor) 또는 공동 발암원(carcinogen)으로도 작용할 수 있다. 환경기준에 금속원소 중 Pb, 한 가지에 대해서만 연 기준 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 규제하고 있다⁸⁾.

최근에는 high volume air sampler 등을 이용하여 인위발생원에 의한 대기 중 부유물질농도 및 금속원소 함량에 대한 연구들이 활발하게 진행되고

있으나, 밀양시에 대한 미세부유분진에 관한 연구가 거의 전무한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 청정지역으로 인식되어져 있던 밀양시와 공단지역인 창원시에 있어 우선 기초적인 대기질 조사를 위해 PM10 sampler를 이용하여 대기 에어로졸 입자를 채취하고 각 측정지점의 입자상물질 농도와 음이온 성분 및 금속원소 성분 특성을 조사하여 도심지역(창원초등학교 옥상, 밀양대학교 옥상)과 저 오염지역(창원 주남저수지, 상남면사무소)별로 농도특성을 파악하고, 향후 도로 확장공사 및 건물 신축공사와 공업 단지 건설 등으로 인한 대기질 변화에 대한 기초적 자료로 활용코자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료포집방법

대기 중의 미세입자 중 PM10을 포집하기 위하여 particulate sample PAS 307(MINIVOL, USA)을 사용하여 시료를 채취하였다. 샘플 포집유량은 5ℓ/min이며, 포집시간은 24시간을 원칙으로 하였고, 비 오는 날과 휴일은 제외하고 시료채취를 실시하였다.

포집 여지는 Zeflour polytetrafluoroethylene(PTFE), 직경 47mm, pore size 2 μm 를 사용하였다. 시료 포집 전·후에 항온·항습상태의 desiccator에 24시간 이상 보관하여 항량이 되게 한 다음 microbalance (Sartorius, M2P, Germany)를 이용하여 청량한 후 중량농도를 산정하였다.

2.2. 시료채취 및 기간

대기 중 PM10 시료 채취 지점은 밀양시 중심지역인 밀양대학교 5호관 옥상(10m), 저 오염지역 밀양시 상남면 동사무소 옥상(5m), 그리고 창원시의 공단지역인 창원중앙초등학교 옥상(10m), 저 오염지역인 창원시 동면 주남저수지 등 4개 지점에서 2002년 5월~2003년 4월까지 시료를 채취하였다. 포집된 시료의 수는 창원시와 밀양시가 각각 24개로 총 48개를 하였다.

본 연구에서 수행된 채취지점을 Fig. 1에 나타내었다.

2.3. PM10의 음이온 및 금속원소의 분석 방법

PM10 농도 분석은 PTFE(Polytetrafluoroethylene)의 시료포집 전·후 desiccator에 24시간 동안 넣어 수분을 제거한 후 electronic microbalance로 무게를 청량하여 여과지의 전·후 무게차로 포집된 PM₁₀의 농도를 구하였다. 청량 후 1/2로 절취된 필터는 초순수 10mℓ를 가하여 수평진동기를 이용하여 약 120

분 정도 추출하였다. 추출액은 Gelman사 ion chromatography 0.2 μ m filter로 여과하여 그 여액을 분석액으로 사용하였는데 수용성 음이온 성분은 모두 ion chromatography (Dionex사 100i)를 사용하여 분석하였다.(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, F⁻)

중금속의 전처리 방법은 EPA에서 고시한 micro-wave(MARS-5, USA)전처리 방법을 이용한 질산, 염산 전처리방법을 사용하였다⁹⁾. 전처리가 끝난 시료는 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrophotometer, HP, Model 4500 Series 300)를 사용하여 분석하였다.

분석에 이용한 기기의 분석 조건은 Table 1에 나타내었다. 또한 시료 포집 및 분석 방법의 개요도는 Fig. 2에 나타내었다.

기상자료는 Davis Weather Monitor II를 이용하여 자동측정 하였다.

밀양, 창원에서 측정기간내의 평균 풍향, 풍속의

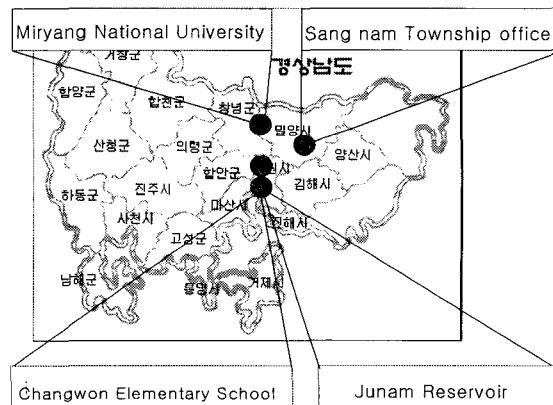


Fig. 1. Locations of Sample sites.

Table 1. Analytical conditions for IC(Dionex-100) and ICP-MS

	Column	Guard Ionpac AS14A-SC(4mm) Column Ionpac AS14A-SC
Anion	Element	1.7mM HCO_3^- , 1.8mM HCO_3^{2-} (3ml/min)
	Item	F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}
	Nebulizer	Babington nebulizer
	Spray Chamber	Pyrex Glass type
ICP-MS	Interface	Sampling Cone : Ni cone Skimmer Cone : Ni cone
	Ion Lenes	Omega Lens Omega(+) : 15V, Omega(-) : 5V
	Detector	Electron multiplier (Dual Mode)
	Mass Analyzer	Quadropole

풍배도는 Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6과 같다. Sampling 기간 동안의 주풍향은 창원초등학교 옥상에서 동풍, 밀양대학교 옥상에서 남동풍, 주남저수지에서 남서풍, 상남면사무소 옥상에서는 북서풍과 남동풍의 비율로 높게 나타났다.

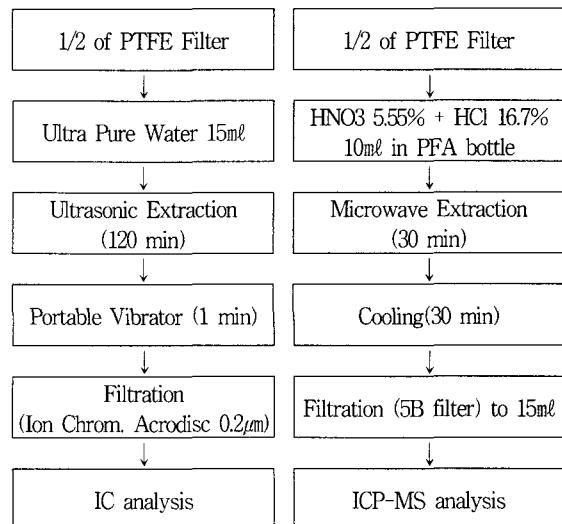


Fig. 2. Handling procedure for the I.C and ICP-MS analysis of filter sample.

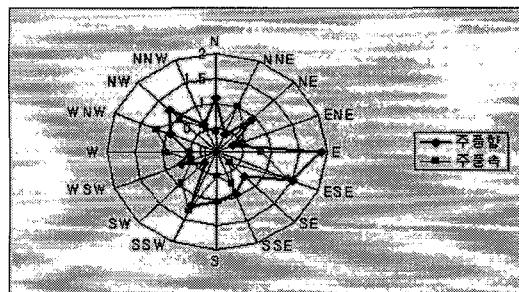


Fig. 3. Windrose at Changwon Elementary School during sampling period.

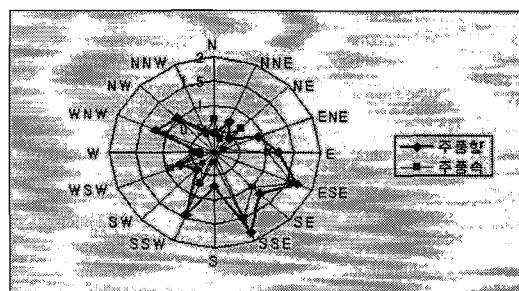


Fig. 4. Windrose at Miryang National University during sampling period.

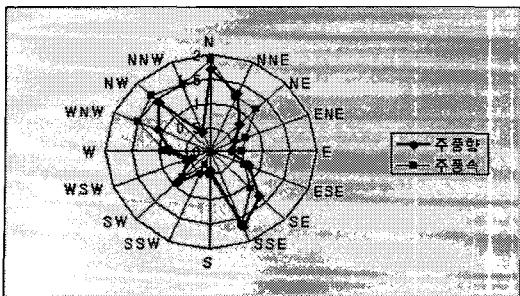


Fig. 5. Windrose at Junam Reservoir during sampling period.

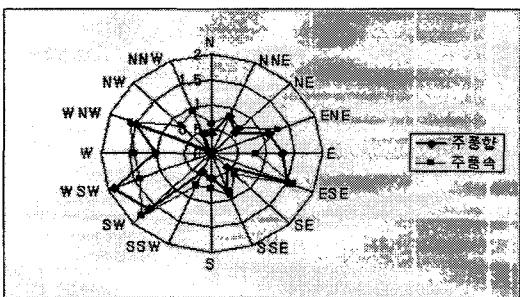


Fig. 6. Windrose at Sang nam Township office during sampling period.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 PM10 입자의 화학적 특성을 파악하기 위하여 밀양대학교 옥상, 상남면사무소, 창원초등학교 옥상, 창원 동읍 주남저수지 4개 지역을 구분하여 Sampling 하였다.

PM10의 중량농도와 수용성 음이온(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^-)의 농도변화 특성과 중금속(Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Al, Zn, Cd, Pb)의 농도 및 일변화를 파악하였다. 또한 SPSS를 이용한 통계분석을 통하여 각 지역에서의 상관분석을 실행하였다.

3.1. PM10의 질량농도

4개 지점의 48개 시료에 대한 PM10 농도분포는 Table 2와 같다.

측정지역의 PM10 평균농도는 $42.29 \sim 69.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위로 나타났다. 특히, 주남저수지 지점에서 $43.56 \pm 14.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 상남면사무소에 비해 조금 높은 값으로 나타났다. 탁 트인 개활지로서 바람이 많고, 주변의 오염물질의 발생원이 없을 것으로 사료되었으나, 청정지역인 주남저수지의 PM10 농도가 높은 이유는 주남저수지 인근지역에 공장지대가 형성됨으로서 인구밀도가 증가되고, 풍향도 북동풍이 주를 이루어 주변지역의 영향을 받은 것으로 사료된다.

그리고, 상남면사무소는 창원 주남저수지와 거의 비슷한 농도로 관찰되었다. 상남면사무소의 PM10 농도는 $32.65 \sim 68.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, 평균농도는 $42.29 \pm 11.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. 나덕재(2000)가 연구한 산업도시인 울산광역시¹⁰⁾의 녹지지역($33.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 높게 나타났다. 이는 상남면사무소에서 주풍향이 남서풍으로서 남서쪽에 위치한 대구-부산 고속도로공사 및 연양-밀양간 국토4차선 확장공사에서 발생하는 비산먼지의 영향으로 사료된다.

계획도시인 창원시 창원초등학교 옥상의 PM10 농도는 $43.65 \sim 101.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, 평균농도는 $69.49 \pm 21.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. 이 지점은 창원공단 입구 지역으로 창원공단 공장들이 많이 인접해 있고, 교통량이 많은 지역이므로 농도가 높게 나타난 것으로 판단되며, 이 지역의 PM10에 대한 계속적인 모니터링과 PM10 농도 저감을 위한 적절한 대책이 요구된다.

밀양시 중심지역인 밀양대학교 옥상의 PM10 농도는 $46.23 \sim 80.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, 평균농도는 $58.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 이는 국내 PM10 연간 환경기준 기준치 $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다는 다소 낮게 나타났다. 이는 국내 김성천(2000)이 군산대학교 소룡캠퍼스 옥상¹¹⁾에서 Hi-Vol air sampler로 조사한 PM10의 평균농도 $67.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와, 나덕재(2000)가 산업도시인 울산광역시¹⁰⁾의 PM10 평균농도인 $57.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 거의 비슷하게 나타났다. 그러나 밀양지역의 PM10 농도가 울산광역시 및 군산지역 보다 PM10농도가 낮게 나타날 것으로 예측되었으나, 현재 밀양지역의 겨울철 평균농도가 약 $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 밀양지역의 년 평균농도의 증가의 결과를 가져왔다. 겨울철 밀양의 주풍향이 북동풍으로 밀양 인근에서 이루어지고 있는 대구-부산간에 고속도로공사와 밀양-연양 국도 4차선 확장공사 위치와 동일하다. 따라서 겨울철 높은 농도값은 공사장의 먼지와 계절적인 요인으로 나타났으며, 이 결과 밀양지역의 년 평균값의 상승에 기인한 것으로 판단된다. 아울러 여름철 밀양의 평균농도값은 $49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다.

3.2. 수용성 음이온 성분 농도

Table 3, Table 4는 창원초등학교 옥상, 창원 주남저수지, 밀양대학교 옥상, 밀양 상남면사무소의 PM10 입자에 관한 분석 결과를 나타낸 것으로 중량농도와 수용성 음이온성분(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^-)에 대한 평균농도와 최대값, 최소값 그리고 표준편차를 나타내었다.

대기 중에 가스상으로 방출된 SO_2 , NO_x , HCl 등의 산화물질은 대기 중에서 다양한 물리·화학적인 입자 전환과정을 거쳐 입자가 생성되는데 주로 대

밀양·창원지역의 PM10 중 음이온 성분 및 금속성분의 화학적 특성에 관한 연구

Table 2. Concentration of PM10 in the study areas

Area	Month	Conc($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Min	Max	S · D	Mean
Changwon Elementary School	5	49.44				
	6	55.33				
	7	50.43				
	8	50.21				
	9	48.65				
	10	80.00				
	11	100.83	48.65	101.90	21.64	69.49
	12	95.23				
	1	101.90				
	2	86.13				
	3	61.33				
	4	54.35				
Junam Reservoir	5	31.60				
	6	38.39				
	7	33.40				
	8	40.35				
	9	42.35				
	10	47.22				
	11	52.78	23.14	69.76	14.55	43.56
	12	65.76				
	1	69.76				
	2	26.61				
	3	23.14				
	4	51.34				
Miryang National University	5	48.06				
	6	46.23				
	7	53.36				
	8	48.24				
	9	51.87				
	10	52.06				
	11	64.24	46.23	80.24	12.74	58.59
	12	78.14				
	1	80.24				
	2	74.94				
	3	46.44				
	4	59.22				
Sang nam Township office	5	33.06				
	6	33.45				
	7	35.06				
	8	32.65				
	9	35.34				
	10	33.06				
	11	40.28	32.65	68.98	11.71	42.29
	12	58.87				
	1	68.98				
	2	50.67				
	3	41.67				
	4	44.44				

서정민·전보경·최금찬

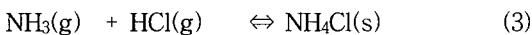
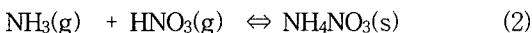
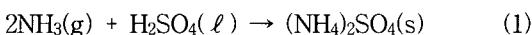
Table 3. Major anion concentration of PM10 collected at Changwon Element School and JunamReservoir

Site	Chang won Element School ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Site	Chang won Junam Reservoir ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Mean	Max	Min	S · D		Mean	Max	Min	S · D
Mass	69.49	101.90	48.65	21.64	Mass	43.56	69.76	23.14	14.55
SO_4^{2-}	10.00	14.05	8.24	2.25	SO_4^{2-}	3.92	4.32	3.19	0.54
NO_3^-	5.86	10.70	2.33	2.74	NO_3^-	1.86	2.20	1.24	0.43
Cl^-	1.2	2.05	0.61	0.63	Cl^-	1.18	1.53	0.91	0.24
F^-	0.49	1.26	0.21	0.42	F^-	1.85	0.74	0.17	0.23

Table 4. Major anion concentration of PM10 collected at Miryang National University and Miryang Sang nam township office

Site	Miryang National University (PM10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Site	Miryang Sang nam township office (PM10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Mean	Max	Min	S · D		Mean	Max	Min	S · D
Mass	58.59	80.24	46.23	12.74	Mass	42.29	68.98	32.65	11.71
SO_4^{2-}	10.03	12.11	8.47	1.36	SO_4^{2-}	7.09	5.21	3.09	0.80
NO_3^-	5.36	8.03	4.12	1.61	NO_3^-	3.23	4.57	2.14	0.92
Cl^-	1.17	2.62	0.49	0.85	Cl^-	1.91	3.01	1.19	0.71
F^-	0.86	1.31	0.14	0.54	F^-	0.79	1.19	0.42	0.26

기 중의 NH_3 와의 반응 등에 의해서 다음과 같은 2차 입자가 생성된다^[12~14].



여기서 (2), (3)반응식에서 Cl^- , NO_3^- 은 비교적 증기압이 높은(휘발성이 강한) 물질로서 기온의 의존성을 고려 할 수 있는데 NH_4NO_3 , NH_4Cl 입자는 겨울철에는 고농도로 존재하지만 여름철에는 HNO_3 , HCl 으로 다시 환원하게 된다.

Table 3을 보면 입자상물질 중 가장 높은 농도값을 나타내는 이온성분은 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 의 농도 순으로 나타났다. 지역적으로, 음이온 농도를 보면 창원초등학교가 창원 주남저수지보다 SO_4^{2-} 이온이 약 2.5배 높게 나타났고, NO_3^- 은 약 3배, Cl^- 은 거의 비슷한 농도 값으로 나타났다. 이러한 이유는 창원대로변의 자동차 통행량 및 창원공단지역에서 발생되는 대기오염물질에 의한 영향으로 사료된다.

Table 4는 밀양시 음이온 성분농도는 창원시와 거의 비슷한 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 의 농도 순으로 나타났다. 밀양지역의 음이온 농도는 밀양대학교가 상남면사무소보다 SO_4^{2-} 이온농도는 약 1.5배 높게 나타났고, NO_3^- , Cl^- , F^- 농도는 거의 비슷한 농도로 관찰되었다.

밀양지역의 주풍향인 동풍에 의해 대구-부산간 고속도로공사와 자동차 통행량이 많은 삼문동 및 가곡동에서 배출되는 오염물질의 영향으로 사료된다. 음이온 농도의 순서는 창원초등학교 옥상 > 밀양대학교 옥상 > 주남저수지 > 상남면 사무소로 나타났다.

3.3. 수용성 음이온성분의 당량농도

PM10 입자상 물질 중 음이온 각각의 특성을 알아보기 위하여 Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10에 창원초등학교 옥상, 주남저수지, 밀양대학교 옥상, 상남면사무소 지역에서의 당량 농도값을 나타내었다.

창원초등학교옥상의 PM10 입자의 수용성 음이온 농도는 황산이온이 $250.83 \text{ neq}/\text{m}^3$ 으로 가장 높고, 질산이온이 $108.23 \text{ neq}/\text{m}^3$, 염소이온이 $34.65 \text{ neq}/\text{m}^3$, 불

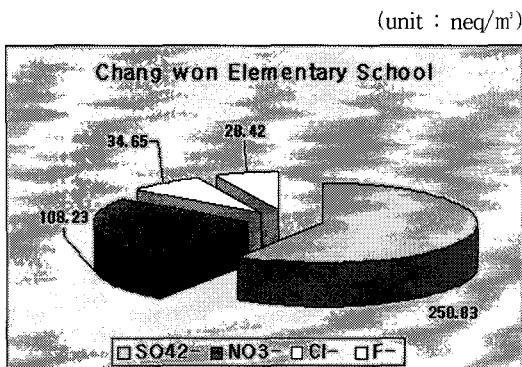


Fig. 7. Anion composition of PM10 in Chang won city.

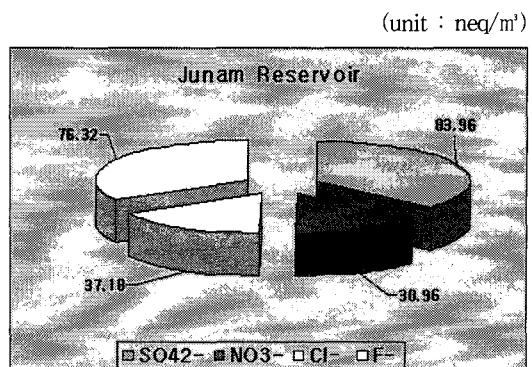


Fig. 9. Anion composition of PM10 in Junam Reservoir.

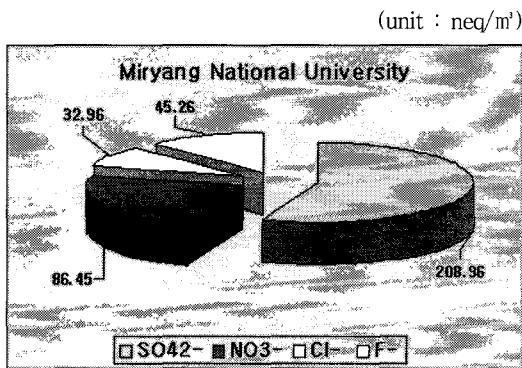


Fig. 8. Anion composition of PM10 in Miryang National University.

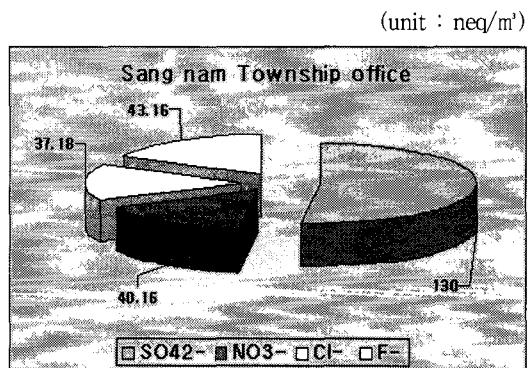


Fig. 10. Anion composition of PM10 in Sang nam Township office.

소이온 28.43neq/m³순으로 나타났고, 음이온 성분 중에서 황산이온과 질산이온이 대부분을 차지하고 있었다. 공업단지에 위치하고 있는 창원초등학교의 경우, 인위적인 오염물질인 자동차 매연과 공장에서 배출되는 오염물질이 풍향의 영향을 받는 것으로 사료된다. 주남저수지의 경우 음이온은 황산이온이 83.96neq/m³으로 가장 높고, 불소이온이 76.32neq/m³, 질산이온이 37.18neq/m³, 염소이온이 30.96neq/m³순으로 나타났다. 특히, 주남저수지의 경우 불소이온이 다른 이온에 비해 높게 나타났으며, 이는 바람에 의한 황사현상과 토양입자의 영향으로 추측된다.

밀양대학교 옥상의 PM10 입자의 수용성 음이온 농도를 살펴보면 음이온 중에서 황산이온은 208.96 neq/m³으로 가장 높게 나타났고, 질산이온이 86.45 neq/m³, 염소이온이 45.26neq/m³, 불소이온이 32.96 neq/m³순으로 나타났고, 음이온 농도는 주로 황산이온과 질산이온으로 나타났다. 밀양지역은 디젤 엔진으로 만들어진 농기계에서 배출되는 인위적인 오염물질의 영향으로 황산이온과 질산이온이 높은 것으로 사료된다. 상남면사무소의 경우 음이온은 황산이온이 130neq/m³으로 가장 높게 나타났고, 불소이온

이 43.16neq/m³, 질산이온이 40.16neq/m³, 염소이온이 37.18neq/m³으로 나타났다. 역시 상남면사무소의 경우도 불소이온이 다른 이온에 비하여 높게 나타났으며, 이는 대구-부산간 고속도로공사로 인한 토양에서 발생하는 것으로 사료된다.

3.4. PM10 입자 중 금속원소 농도

창원지역, 밀양지역에서 포집된 PM10 입자 중 금속성분(Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Al, Zn, Cd Pb)농도를 Fig. 11, Fig. 12에 나타내었다.

창원초등학교 옥상은 창원공단지역으로 대기 중 PM10 입자에 포집된 금속 성분은 Al(329.87~5836.25 ng/m³)이 가장 높게 나타났고, Fe(461.67~1626.4 ng/m³), Zn(123.51~563.25 ng/m³)순으로 나타났다. 특히, 창원초등학교에서는 Al성분이 높게 검출되었는데 이는 시료포집 위치가 알루미늄 샤크사를 생산하는 공장과 바로 인접해 있어 Al이 높게 나타난 것으로 사료된다. 또한 Fe의 경우 사업장에서의 철판재단이나 용접 등의 작업으로 인해 발생되는 것으로 사료된다. Zn성분은 창원공단 입구로서 자동차 차량이 많은 지역으로 Zn농도가 높게 나타난 것으

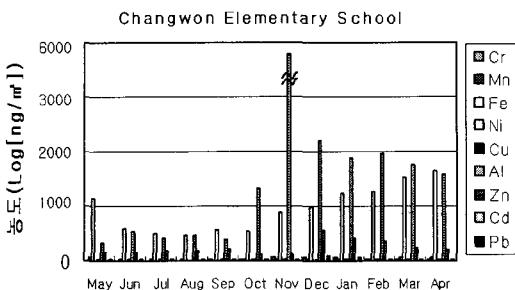


Fig. 11. Concentration of metallic elements in Changwon city.

로 사료되며, Cu, Cd, Pb은 거의 대부분 낮은 농도로 형성되는 것을 알 수 있었다.

주남저수지는 Al(150.32~972.88 ng/m³), Fe(136.67~738.88 ng/m³), Zn(105.86~210.32 ng/m³)순으로 나타났다. 창원시의 PM10 입자 중 금속원소 평균농도 중 Al의 농도는 창원주남저수지(395.25 ng/m³)보다 창원초등학교 옥상(1548.81 ng/m³)이 약 4배 높게 나타났다. 그리고 Fe의 농도는 창원 주남저수지(310.96 ng/m³)보다 창원초등학교 옥상(935.57 ng/m³)이 약 3배, Zn의 농도는 창원 주남저수지(164.53 ng/m³)보다 창원초등학교 옥상(240.32 ng/m³)이 약 1.5배 높게 나타났다.

밀양대학교 옥상은 밀양시의 중심지역으로 대기 중의 PM10 입자의 금속 성분은 Al(431.94~1692.33 ng/m³), Fe(249.72~1216.3ng/m³), Zn(179.54~320.24 ng/m³)순으로 나타났다.

Zn의 경우, 도심지역에서 자동차 타이어의 가소제에 첨가되어 있는 Zn 성분이 주행에 따른 도로변의 마모 등에 의해 발생되는 것으로 판단되며, Al과 Fe의 경우는 창원공단지역에 비해 낮게 나타났지만, 밀양시 사포농공단지에 의해 오염물질이 배출되어 Al와 Fe의 농도가 높게 나타난 것으로 사료된다. 그리고 교통량이 많은 지역에도 Pb의 경우 환경기준치 0.5μg/년에 비해 낮게 나타났는데, 이는 자동차에서 옥탄기를 높이고 노킹(Knocking)을 방지하기 위해 사용하던 4-에칠납(TEL)이, 법적규제 등으로 인

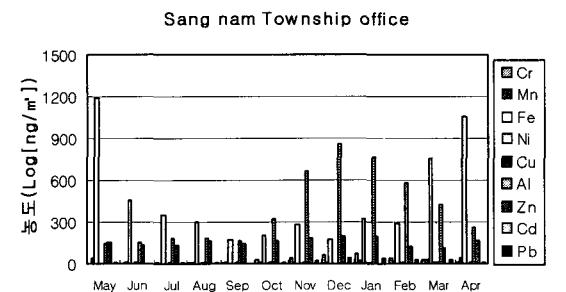
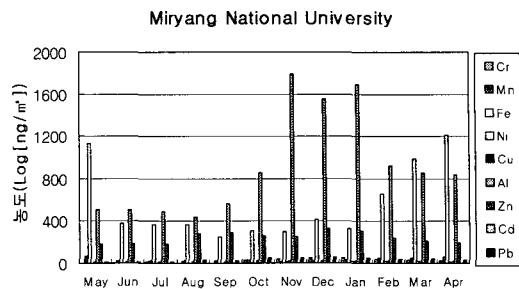


Fig. 12. Concentration of metallic elements in Miryang city.

해 무연연료 등으로 대체됨으로서 교통량이 많은 지역에서도 납의 농도가 낮게 검출되는 것으로 사료된다.

상남면사무소는 Al(150.32~972.88ng/m³), Fe(136.67~738.88ng/m³), Zn(105.86~210.32ng/m³)순으로 나타났다. 밀양지역의 PM10 입자의 성분 중 금속원소의 평균농도 중 Al 농도는 상남면사무소(391.14ng/m³)보다 밀양대학교 옥상(915.28ng/m³)이 약 2배 높게 나타났다. 그리고 Fe의 농도는 상남면사무소(463.76ng/m³)보다 밀양대학교 옥상(554.14ng/m³)이 약 1.2배, Zn의 농도는 상남면사무소(159.9ng/m³)보다 밀양대학교 옥상(239.6ng/m³)이 약 1.5배 높게 나타났다.

3.5. 기상조건 및 금속원소의 상관관계

SPSS 통계를 이용하여 기온, 습도, 풍속과 금속 성분(Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Al, Zn, Cd, Pb)을 인자로 통계분석 결과를 Table 5, Table 6에 나타내었다.

창원시 금속원소와 기상과의 관계를 살펴보면 온도와 습도의 상관계수가 0.92로 가장 높은 상관관계를 나타냈고, 온도 및 풍속은 역 상관관계임을 알 수 있었다. 풍속의 증가는 이류 및 확산의 효과를 증가시켜, 오염물의 농도를 감소시키는 역할을 한다고 볼 수 있으며, 풍속과 기타 오염물질과의 상관성을 비교해 볼 때, 대부분의 오염물질과 역 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

먼저 Al과 Cr의 상관계수가 0.78로 높게 나타났

밀양·창원지역의 PM10 중 음이온 성분 및 금속성분의 화학적 특성에 관한 연구

Table 5. Correlation matrix of Climate conditions and metallic elements in Changwon City

	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Al	Zn	Cd	Pb	PM10	ET	RH	EW
Cr	1.00												
Mn	-0.20	1.00											
Fe	0.31	0.63	1.00										
Ni	0.36	0.14	0.75	1.00									
Cu	0.70	-0.21	0.22	0.34	1.00								
Al	0.78	0.01	0.25	0.24	0.45	1.00							
Zn	0.515	-0.09	0.36	0.36	0.47	0.09	1.00						
Cd	0.39	-0.01	0.77	0.77	0.49	0.24	0.54	1.00					
Pb	0.67	0.02	-0.07	-0.07	0.52	0.35	0.74	0.11	1.00				
PM10	0.85	-0.15	0.54	0.54	0.66	0.65	0.66	0.74	0.59	1.00			
ET	-0.82	-0.09	-0.65	-0.65	-0.67	-0.62	-0.65	-0.74	-0.58	-0.92	1.00		
RH	-0.91	0.13	-0.49	-0.49	-0.70	-0.73	-0.48	-0.58	-0.53	-0.88	0.92	1.00	
EW	-0.27	-0.29	-0.58	-0.58	0.30	-0.15	-0.04	-0.27	0.11	-0.17	-0.33	0.33	1.00

주) ET(average temperature), RH(relative humidity), EW(average wind)

Table 6. Correlation matrix of Climate conditions and metallic elements in Miryang City

	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Al	Zn	Cd	Pb	PM10	*ET	RH	EW
Cr	1.00												
Mn	-0.04	1.00											
Fe	-0.10	0.92	1.00										
Ni	0.54	0.35	0.34	1.00									
Cu	0.85	-0.07	-0.24	0.44	1.00								
Al	0.88	0.23	-0.22	0.33	0.79	1.00							
Zn	0.53	-0.50	-0.58	0.09	0.71	0.55	1.00						
Cd	0.69	-0.04	-0.20	0.40	0.85	0.62	0.68	1.00					
Pb	0.91	-0.15	-0.20	0.32	0.84	0.85	0.68	0.61	1.00				
PM10	0.92	0.15	0.09	0.74	0.77	0.73	0.34	0.73	0.69	1.00			
ET	-0.96	-0.15	-0.07	-0.63	-0.85	-0.86	-0.45	-0.71	-0.85	-0.92	1.00		
RH	-0.69	-0.24	-0.23	-0.55	-0.53	-0.72	-0.08	-0.46	-0.53	-0.74	0.80	1.00	
EW	-0.65	0.03	0.30	-0.15	-0.72	-0.47	-0.57	-0.52	-0.66	-0.49	-0.63	0.27	1.00

주) *ET(average temperature), RH(relative humidity), EW(average wind)

다. 이는 지역주변의 창원공단과 비철금속산업, 주물산업 등이 산재되어 있어 이를 성분의 영향을 받는 것으로 사료된다. 창원시에서 알 수 있는 것은 겨울철 Al 값이 높게 나타나 특히 오염물질을 더 가중시키고, 나머지 중금속성분들은 낮은 상관성 가졌으며 이는 토양에 기원하는 입자가 상관계수에 큰 영향을 미치고 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 기온과 습도는 금속원소의 상관계수 값은 음의 값이거나 낮은 값을 나타냈다.

밀양시의 경우 창원시와 거의 비슷한 상관관계를 가졌으며, 오염물질과 기상과의 관계를 살펴보면 온도와 습도의 상관계수가 0.80로 가장 높은 상관관계를 나타냈고, 온도 및 풍속은 역 상관관계에 있음을 알 수 있었다. 중금속 Cu는 Pb, Cd, Al와 상관계수가 높은 0.84, 0.85, 0.79로 높게 나타났다. Cu와 Pb

의 경우는 도시중심지역인 삼문동, 가곡동은 차량통행이 많은 지역으로 바람의 영향으로 상관계수가 높은 것으로 사료된다. 그리고 Fe의 경우 Cu, Al, Zn, Cd, Pb의 상관계수는 역상관관계로 나타났다. 이러한 상관계수는 오염원과 비오염원의 차이가 아닌 발생원의 차이라고 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 밀양, 창원지역의 PM10 입자 중 음이온 성분 및 금속성분을 4개 지점에서 지역별로 PM10의 중량농도, 수용성 음이온 성분농도 및 금속원소 성분특성 그리고 SPSS의 상관관계를 다음과 같이 요약하였다.

- 1) 4개 지역에서 총 시료 48개의 PM10 농도는 42.29 ~69.49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위로 나타났고, 평균농도는 창

- 원초등학교 옥상($69.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$)>밀양대학교 옥상($58.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$)>주남저수지($43.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$)>상남면사무소($42.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 순으로 나타났다. 특히, 청정지역인 주남저수지가 상남면사무소에 비해 조금 높은 값으로 나타났다. 이는 탁 트인 개활지로서 바람이 많고, 주변의 오염물질의 발생원이 없을 것으로 사료되었으나, 주남저수지 인근지역에 공장지대가 형성됨으로서 인구밀도가 증가되고, 풍향도 북동풍이 주를 이루어 주변지역의 영향을 받아 높게 나타난 것으로 사료된다.
- 2) 밀양, 창원지역의 PM10 입자의 수용성 음이온 성분의 특성은 SO_4^{2-} 이온이 약 50%, NO_3^- 이온이 약 35%를 차지하였고, 농도는 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 순으로 나타났다.
 - 3) 창원지역, 밀양지역의 PM10 입자 중 금속성분의 평균농도는 창원시의 경우 창원 주남저수지보다 창원 초등학교 옥상에서 Al 농도가 약 4배 높게 나타났고, Fe과 Zn의 경우 각각 약 3배에서 약 1.5배로 높게 나타났다. 밀양시의 경우에는 상남면사무소보다 밀양대학교 옥상에서 Al 농도가 약 2배 높게 나타났고, Fe과 Zn의 경우 각각 약 1.2배에서 약 1.5배로 높게 나타났다.
 - 4) 창원지역의 금속원소와 기상파의 관계를 살펴보면 온도와 습도의 상관계수는 0.92로 가장 높게 연관성을 나타냈고, 온도 및 풍속은 역상관관계임을 알 수 있었다. 그리고 Al과 Cr의 상관계수가 0.78로 높게 나타났다.
- 금속원소 중 Cu는 Pb, Cd, Al와 상관계수는 각각 0.84, 0.85, 0.79로 높게 나타났다. Cu와 Pb의 경우는 도시중심지역인 밀양시 삼문동, 가곡동은 차량통행 및 바람의 영향으로 상관계수가 높은 것으로 사료된다. 그리고 Fe의 경우 Cu, Al, Zn, Cd, Pb와의 상관계수는 역관계로 나타났다. 이러한 상관계수는 오염원과 비오염원의 차이가 아닌 발생원의 차이라고 판단된다.

참고문헌

- 1) 최성우, 송형도, 2000, 대구지역 부유분진 중 미량금속성분의 발생원 특성연구, 한국대기환경학회지, 16(5), 469-476.
- 2) 최금찬, 박정호, 임경택, 1994, 대기에어로졸 음이온 성분에 대한 입경분포의 변화특성, 한국대기보전학회지, 10(2), 124-129.
- 3) Park, N. C., 1996, National Air Quality and Emissions Trends Report, EPA-454/R-97-013.
- 4) 서정민, 1998, 남해·진주지역의 대기에어로졸 입자 중 음이온 성분 농도의 특성, 한국환경보전학회지, 5(1), 231-240.
- 5) 정성우, 전병일, 이봉현, 박종길, 문덕환, 김민수, 박홍재, 1996, 경남 김해지역의 동계 대기중 중금속 분포와 특성, 한국환경과학회지, 5(4), 453-462.
- 6) 천만영, 조기철, 여한구, 1997, 도시대기 중에 부유하는 미세입자 중 음이온의 농도분포 특성, 한국대기보전학회지, 13(1), 1-8.
- 7) Seinfeld, J. H., 1986, Atmospheric Chemistry and Physical of sulfur of air Pollution, Awinley-Interscience publication, 23-26pp
- 8) 환경부, 2000, 환경백서.
- 9) EPA, 1999, Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air, 625, R-96, 010a.
- 10) 나덕재, 이병규, 2000, 산업도시 대기 중 PM10의 농도 및 금속원소 성분의 특성 연구, 한국대기환경학회지, 16(1), 23-35.
- 11) 김성천, 송재종, 임성호, 강달선, 2000, 군산지역에서 PM10의 농도 및 성분 특성에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 26(3), 18-24.
- 12) 박정호, 1992, 대기에어로졸 입자중 이온성분의 거동에 관한 연구, 동아대학교 대학원 석사학위논문. 24-28pp.
- 13) 김병화, 김동술, 2000, 수원지역 대기 중 PM2.5와 PM10의 환경거동에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 16(2), 89-101.
- 14) 김은경, 육곤, 김영섭, 1996, 부산지역 대기 중 강하분진의 특성에 관한 연구, 한국환경과학회지, 5(4), 463-471.