

부산지역 PM_{2.5}의 이온 및 미량 금속성분의 화학적 특성

전보경[†] · 서정민* · 최금찬

동아대학교 환경공학과 · 밀양대학교 환경공학과*

Chemical characteristics of ions and trace metallic element of PM_{2.5} in Busan metropolitan area

Bo-Kyung Jeon[†] · Jeong-Min Suh* · Kum-Chan Choi

Department of Environmental Engineering, Dong-A University
Department of Environmental Engineering, Miryang University*

ABSTRACT

PM_{2.5} samples were measured at two sites, Hadan (suburban site) and Anrak (roadside site) in Busan area. PM_{2.5} sampling was performed for 24-hour intervals by the FH95 particulate sampler. Aerosol samples were collected on PTFE filter. A total of 60 particulate samples were collected, and samples were measured for particulate mass concentration, metallic elements (Cr, Mn, Ni, Cu, Se, Fe, Pb, and Zn) and water-soluble elements (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, Na⁺, Ca₂⁺, Mg₂⁺ and K⁺). Mass concentration in Hadan ranged 24.23 ~ 57.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 60.22 ~ 72.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in Yellow Sand Events. Major cations in Hadan and Anrak site is NH₄⁺ and Na⁺ respectively. SO₄²⁻ was the most abundant specie in the PM_{2.5} fraction for Hadan site and Anrak site. Hadan site showed higher concentrations in SO₄²⁻ and NH₄⁺. In Anrak site, the concentration of SO₄²⁻ and Na⁺ was higher than other ions. Prominent metallic elements were Fe and Pb in two sites. Principal component analysis showed that main source of PM_{2.5} aerosol particles was non-metal related source which was resulted in relating elements as Cr, Ni, and Pb at Hadan site. Anrak site also has resulted PM_{2.5} aerosol particles source, which was related its element like Zn, and Ni. The SAS package analysis also showed that long-range transport effect at Hadan area due to Yellow Sand Event by the prevailing westerlies.

Keywords : PM_{2.5}, Particle mass, Metallic elements, Principal component analysis

I. 서 론

대기 중에는 각종 유해 금속성분이 자체적으로 부유하거나, 부유입자에 흡착되어 있어 부유입자의 성분을 규명하는 것은 인체보건학적으로 중요한 일이다. 또한, 공기역학적 입경이 10 μm 보다 작은 입자(PM₁₀)는 인체 유해성이 커서 국내에서도 1995년부터 대기환경기준물질로 설정하여 관리해오고 있으며, 1997년 미국환경청(EPA)은 기존의 대기먼지기준(PM₁₀)을 만족하는 수준에서도 대기 중 먼지의 노출이 인간의 건강과 공공복지에 나쁜 영향을 준다는

과학적인 증거에 대한 광범위한 검토를 토대로 새로운 미세먼지(PM_{2.5})기준을 추가하여 현재 대기질을 관리해오고 있다.¹⁾

대기 중 PM_{2.5}의 농도가 높으면 폐렴, 폐 기능손실, 병원 이용률, 천식 및 다른 호흡기 문제뿐만 아니라 심장혈관 및 암과 관련한 사망의 위험성 증가와 관련이 있음을 보고하였다.²⁾

미국 대부분의 도시지역에서의 사망률은 일반적인 경우보다 통계 분석에 따라 황산염 입자에 의한 영향을 고려할 때 15 % 높게 나타나고, PM_{2.5} 미세먼지를 고려할 때 17 % 정도 높게 나타났다.³⁾ 외국의 많은 연구에서 밝혀진 바와 같이, 도시지역에서는 부유입자 중 인체에 대한 유해성은 PM₁₀보다 PM_{2.5}의 영향이 더욱 크고, 입자의 화학적 조성이 더 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다.⁴⁾

[†]Corresponding author : Department of Environmental Engineering,
Dong-A University
Tel : 051-200-6479, Fax : 051-200-6984
E-mail : a996620@daunet.donga.ac.kr

대기 중 이온성분 및 미량금속의 화학적 성분은 대기 내에서 화학적인 변화를 추적하는 실용적인 도구로서 사용되어 왔으며 대기 중 성장변화 해석이나 발생원 추정기법 등의 방법으로 오랫동안 대기화학연구에 선호되어져 왔다. 최근 각종 배출원에서 연료의 연소나 자동차 배출 등에서 발생하는 미세먼지에 대한 관심이 고조되면서 각국이 PM_{2.5}의 기준을 설정하거나 도입 중에 있으며, 국내에서도 PM₁₀과 더불어 PM_{2.5}에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.

따라서 본 연구에서는 해안을 접하고 있는 부산지역의 대기 중 미세먼지 중 PM_{2.5}를 집중적으로 분석하여 미세먼지의 변환 과정을 살펴 각각의 화학조성과 성분의 기여도 등을 면밀히 파악함으로써 규제기준물질의 기본자료로 이용할 수 있도록 하고자 한다.

본 연구는 부산 지역에서 대표될 수 있는 도로연변지역과 일반 주거지역을 구분하여 PM_{2.5} 미세입자를 포집하여 수용성 이온 성분 및 금속 성분을 분석하여 SAS통계 package를 이용하여 상관행렬의 결과로서 상관분석과 주성분 분석을 실시하여 부산시 일부지역에서 PM_{2.5} 미세먼지의 상관성과 발생원을 추정하였다.

II. 실험방법

1. 시료포집 방법

대기 중의 미세입자 중 PM_{2.5}를 포집하기 위하여 PM_{2.5} 포집장치인 Particulate sampler (ESM, FH95, USA)를 사용하여 Sampling 하였다.

샘플링시 포집유량은 16.7 ℓ/min 으로 하였으며, 포집시간은 24시간을 원칙으로 하였다. 비오는 날과 휴일을 제외하고 샘플링을 실시하였다.

포집여지는 Zeflour Polytetrafluoroethylene (PTFE), ϕ 47 mm, pore size 2 μ m를 사용하였다. 시료 포집 전, 후 24시간 이상 항온, 항습상태의 desiccator에 보관하여 항량이 되게 한 다음 microbalance (Sartorius, M2P, Germany)를 이용하여 칭량한 후 여지 전후의 중량차로 중량농도를 산정 하였다.

2. 시료 포집 장소 및 기간

시료 포집 장소로는 비교적 교통이 혼잡하지 않은 주거지역과 평소 교통량이 많은 지역을 선정하여 도로변지역 대기입자 중 이온성분과 금속성분의 특성을 파악하고자 2곳을 선정하였다.

첫 번째, 교통이 혼잡하지 않은 대표적인 주거지역으로는 부산시 사하구 하단동 소재 동아대학교 공과대학교 2호관의 옥상(지상 약 15 m)을 선정하였다.

이 지점은 해발 100 m 정도의 높이의 산중턱의 녹지 지역에 위치하며, 북쪽으로 약 3 km위치에 사상공단이 위치하고 있으며 금속제련공장이 주로 위치하고 있다. 남서쪽으로 약 3 km위치에는 장림공단이 위치하고 있는데 금속, 염색, 철강, 목재등 종합적인 공단이 대규모로 위치하고 있다. 또한 남쪽으로 약 1 km에는 강과 바다가 교차하는 하구연이 인접해 있다.

두 번째, 도로 연변지역으로는 부산시 동래구 안락동 지역으로 반경 1km 이내에 도시고속도로의 인터체인지와 컨테이너 하적장이 위치하고 있다. 또한 북서쪽으로 약 3 km 위치에 금사동 공장지역이 위치해 있다. 포집 지점은 일반주택 옥상(지상 약 10 m)이며, 이 지점은 편도3차선 도로연변지역이며, 사람들의 이동보다는 디젤 차량의 이동이 많은 지역이다.

시료의 포집 기간은 첫 번째로 하단동 동아대학교에서 2000년 3월 13일부터 2000년 5월 5일까지 샘플링을 실시하였다. 강우일을 제외하고 24시간으로 1일1회 샘플링을 실시하였다.

두 번째로 안락동에서 2000년 5월 9일부터 2000년 8월 12일까지 샘플링을 하였다. 포집 된 시료의 수는 하단동에서 30개, 안락동에서 30개, 총 60개를 샘플링 하였다.

기상자료는 Weather Monitor II (Davis, USA)를 이용하여 자동측정 하였다.

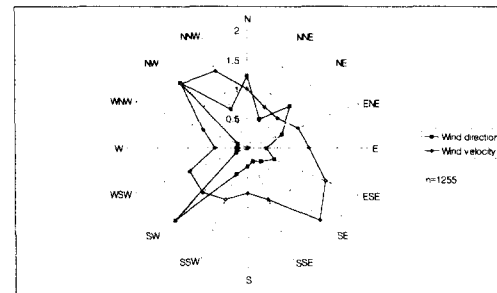


Fig. 1. Windrose of within sampling period in Hadan site.

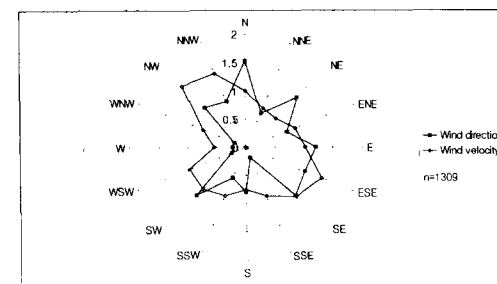


Fig. 2. Windrose of within sampling period in Anrak site.

Fig. 1과 Fig. 2는 하단동과 안락동에서 각각 측정된 풍배도를 나타내고 있다.

하단동에서는 샘플링 기간동안 주 풍향이 남서풍으로 나타났다. 이것은 봄철 편서풍의 영향을 받은 한반도의 전형적인 풍향을 보였다. 따라서 중국 등 남서부 지방에서 유입되는 장거리 수송에 의한 영향이 고려될 수 있다.

안락동 지역에서는 풍향이 다양하게 나타났는데 남동풍과 북서풍의 비율이 높게 나타났다.

3. 시료의 전처리 및 분석

Zeflour PTFE 여지는 시료포집 전후 데시케이터에 24시간동안 넣어 수분을 제거한 후 Electronic Microbalance(Sartorius사 Model M2P)로 무게를 칭량하여 그 전후의 무게 차로 포집된 대기 에어로졸 입자의 농도를 구하였다.

칭량후 1/2 절취한 필터는 초순수 10 ml를 가하여 수평진동기(SI-IS20, 한일, KOREA)로 약 120분 정도 추출하였다.

추출후 추출액은 Ion Chrom 0.2 μm filter(Gelman社)로 여과하여 그 여액을 분석액으로 사용하였는데, 수용성 이온성분은 모두 Ion Chromatography - (Dionex, 100i, USA)를 사용하여 분석하였다.

중금속 전처리방법은 EPA에서 고시한 microwave (MARS-5, USA) 전처리 방법을 이용한 질산, 염산 전처리법을 사용하였다⁵⁾. 전처리가 끝난 시료는 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrophotometry, HP Model 4500 Series 300)를 사용하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

부산시 PM2.5 입자의 특성을 파악하기 위하여 주거 지역(하단동), 도로연변지역(안락동)등의 2개 지역을 구분하여 각 지역의 PM2.5 입자 특성을 파악하였다. PM2.5의 중량농도와 수용성 이온성분(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)의 농도 변화 특성과 금속성분(Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Ce, Zn, Pb)의 농도를 파악하였다. 또한 SAS package를 이용한 통계 분석을 통하여 각 site에서의 상관분석과 주인자 분석을 실행하였다.

1. PM2.5 미세먼지의 농도특성

가. 중량농도

첫 번째 샘플링 지점인 하단동의 중량농도는

24.23~75.12 μg/m³으로 나타났으며, 안락동의 경우는 39.23~77.12 μg/m³으로 나타났다.

각 샘플링 지점의 중량농도의 특성을 살펴보면 안락동의 경우 평균적으로 하단동 보다 다소 높게 나타났다. 그 이유는 첫째 샘플링 기간이 여름철로서 여름철의 경우 PM2.5의 농도는 광화학 반응 등으로 미세입자의 생성을 촉진하여 PM2.5의 농도가 증가되는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 두 번째는 지역특성으로 컨테이너 도로연변지역으로서 컨테이너 하적장과 도시고속도로 원동인터체인지가 있어 유동차량의 수가 많은 지역이다. 특히 운행 차량 중에서 디젤차량의 운행이 많은 지역으로서 자동차에서 배출되는 미세입자로 인한 많은 영향으로 중량농도가 높게 나타난 것으로 판단된다.

다음으로 주거지역인 하단동의 경우는 해발 100m에 위치하여 바람이 많고 또한 주변에는 오염물질의 발생원이 대체로 적어 평균 농도 수준이 낮은 것을 알 수 있다.

그러나 하단동에서 관측된 황사 현상시에는 중량농도의 패턴이 다르게 나타났다. 황사(6일)시에 중량농도는 60.22~75.12 μg/m³으로 나타났으며, 비황사시(24일)의 중량농도는 24.23~57.12 μg/m³ 나타났다. 이는 황사현상시 조대입자 영역에서만뿐만 아니라 미세입자 영역에서도 중량농도에 많은 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

Fang⁷⁾등의 논문에 의하면 PM2.5 미세먼지의 경우 urban site와 suburban site, rural site를 비교했을 때 urban site의 중량농도가 suburban site와 rural site에 비해 약 2배 이상의 농도 수준을 나타낸다고 보고하고 있다.

EPA에서 규정하고 있는 대기질 기준(National Ambient Air Quality Standard, NAAQS)중에서 PM2.5의 기준치(24시간 평균 65 μg/m³)이상으로 측정된 분포율을 보면 하단동의 경우는 13.33%(시료개수 30개중)로 나타났는데 이는 하단동에서 황사현상이 나타난 날짜와 일치하고 있다. 안락동의 경우는 23.33%(시료개수 30개중)로 높게 나타났다.

나. 수용성 이온성분의 중량농도

다음 Table 1에서는 측정 기간동안 포집된 하단동 지역의 PM2.5 미세먼지에 관하여, 그리고 Table 2에서는 하단동에서 황사현상 발생시, Table 3에서는 안락동 지역의 PM2.5 입자에 관한 분석결과를 나타낸 것으로 중량농도와 수용성 이온성분(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)에 대한 평균농

Table 1. Concentration of ionic components in PM_{2.5} particles at Hadan site

SITE	Hadan PM _{2.5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Mean	MAX.	MIN.	St. dev.
Mass	45.65	75.12	24.23	11.73
Cl ⁻	0.31	2.70	0.32	0.75
NO ₃ ⁻	4.54	8.27	0.85	2.17
SO ₄ ²⁻	8.02	13.63	4.27	2.09
Na ⁺	0.82	1.20	0.34	0.22
NH ₄ ⁺	4.13	7.28	1.59	1.23
K ⁺	1.34	3.31	0.53	0.07
Mg ²⁺	0.25	0.37	0.13	0.07
Ca ²⁺	1.93	4.29	0.42	1.06

Table 2. Concentration of ionic components in PM_{2.5} particles at Hadan site (Yellow Sand Events)

SITE	Hadan(Y.S) PM _{2.5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Mean	MAX.	MIN.	St. dev.
Mass	66.89	57.12	60.22	5.38
Cl ⁻	1.16	1.96	0.32	0.61
NO ₃ ⁻	7.34	8.27	6.38	0.74
SO ₄ ²⁻	11.70	13.63	7.70	2.32
Na ⁺	0.79	0.98	0.53	0.18
NH ₄ ⁺	5.27	6.47	3.46	1.14
K ⁺	1.50	3.31	0.53	1.21
Mg ²⁺	0.25	0.34	0.18	0.07
Ca ²⁺	3.72	4.29	3.08	0.45

도와 최대값, 최소값 그리고 표준편차를 나타내었다.

Table 1은 하단동에서 포집된 PM_{2.5}의 수용성이온 성분과 중량농도를 나타낸 것이다. 분석된 이온성분 중 가장 높은 농도값을 나타내는 것은 SO₄²⁻로 나타났다. 양이온의 경우, NH₄⁺이 가장 높게 나타났다. 이 지역에 SO₄²⁻, NH₄⁺ 등의 농도가 높게 나타나는 원인으로는 하단동의 주풍향이 남서풍으로서 장림공단에서 배출되는 오염물질의 영향으로 보이며, SO₄²⁻의 경우 하단동이 일반 주거지역으로서는 타지역에 비해 농도수준이 높게 나타났는데 이는 SO₄²⁻의 대기 중 체류시간이 통상 2~3주로써 샘플링 기간 동안 황사현상의 영향을 받은 것으로 사료된다⁸⁾.

Table 2는 하단동에서 샘플링시 황사현상이 나타난 날짜만의 수용성 이온성분과 평균 중량농도를 나타낸 것이다. Table 1과 비교해 보면 음이온의 경우 SO₄²⁻ 농도와 NO₃⁻ 농도가 각각 11.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 7.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사시 높게 나타나는 것을 알 수 있고, 양이온의 경우는 토양입자인 Ca²⁺의 농도가 3.72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로

비황사시 1.93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 2배 가까이 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 하단동의 경우 PM_{2.5}입자의 샘플링에서 황사기간에 조사된 분석 자료를 토대로 볼 때 봄철 황사의 영향을 받은 것으로 파악되었다.

Table 3. Concentration of ionic components in PM_{2.5} particles at Anrak site

SITE	Anrak PM _{2.5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Mean	MAX.	MIN.	St. dev.
Mass	56.75	77.12	39.23	9.67
Cl ⁻	2.11	7.05	1.03	1.51
NO ₃ ⁻	4.11	8.79	0.85	2.59
SO ₄ ²⁻	7.52	12.21	4.22	2.53
Na ⁺	3.03	5.19	1.80	0.83
NH ₄ ⁺	2.61	4.16	0.94	0.94
K ⁺	1.20	3.31	0.53	0.67
Mg ²⁺	0.26	0.37	0.16	0.06
Ca ²⁺	1.05	3.02	0.42	0.59

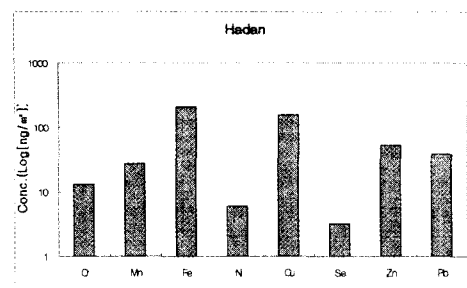
Table 3은 안락동에서의 PM_{2.5} 입자의 수용성 이온성분의 농도를 나타내었다. 안락동지역에서도 SO₄²⁻의 농도가 높게 나타났는데 이는 디젤 자동차의 주동행로인 도로변지역의 특성으로 사료된다. 양이온의 경우 Na⁺이온의 농도가 가장 높게 나타났는데 이는 계절적 특성과 바람의 영향으로 해염입자의 영향을 받은 것으로 판단된다.

2. PM_{2.5} 입자중의 미량 금속성분

가. 주거지역의 미량 금속성분농도 특성

Fig 3은 주거지역인 하단동에서 포집된 PM_{2.5} 입자중의 미량 금속성분(Cr, Mn, Ni, Cu, Se, Fe, Pb, Zn)을 그림으로 나타내었다.

Fig. 3. Concentration of metallic elements in Hadan site.



그림에서 알 수 있듯이 Fe의 농도가 평균 214.80 ng/m³으로 가장 높게 나타났으며 Cu가 158.19 ng/m³로 그 다음으로 높은 농도를 나타내었으며, Zn,

Pb, Mn, Cr, Se의 순으로 나타났다. 김동술 등⁶⁾의 연구에 의하면 수원지역(주거지역)의 경우 Pb의 농도 98.4 ng/m³로 조사된 것에 비해 하단의 경우 38.92 ng/m³로 나타나 다소 낮은 경향을 보여주었다. 위의 Fig. 3에서 하단동 주거지역의 주요 PM2.5의 미량 금속성분은 Fe과 Cu라는 것을 알 수 있다.

Fig. 4. Comparison of PM2.5 metallic elements in Hadan site at Yellow Sand Events and Non Yellow Sand Events.

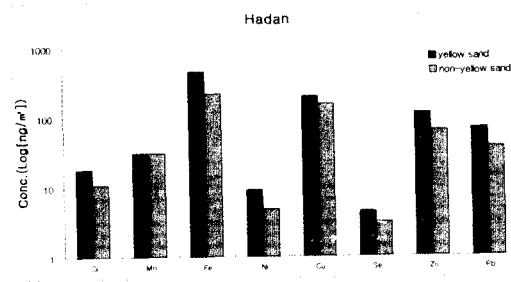


Fig 4에서는 하단동지역에서 황사현상이 일어난 날과 황사현상이 일어나지 않은 날의 금속성분 농도를 비교하여 나타내었다. Fig 4의 값은 Blank값을 제외한 실측값이다.

그림에서 알 수 있듯이 황사시 미량 금속성분의 농도가 비황사시의 농도보다 전체적으로 높은 것을 알 수 있으며 농도경향도 비슷함을 알 수 있다. 황사시 Fe의 농도는 450.16 ng/m³로 조사되었으며 Cu의 농도는 195.63 ng/m³으로 조사되었다. Fe의 농도가 비황사시에 비해 2배 이상으로 증가한 것을 알 수 있다.

Zn의 경우 황사시 농도가 111.77 ng/m³으로 나타났으며 비황사시에는 64.34 ng/m³ 나타났다. Mn을 제외한 모든 금속성분에서 황사시에 증가함을 알 수 있으며 이것은 중국지방에서 기원한 입자성분 중 미량금속이 포함된 황사에 의해 장거리 수송되었음을 말해주고 있다⁹⁾.

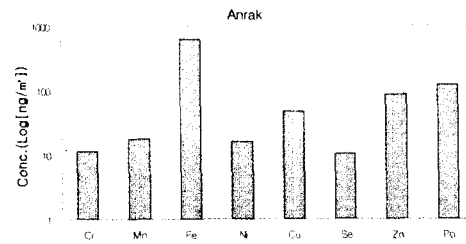
나. 도로연변지역의 금속성분농도 특성

Fig 5에서는 도로연변지역인 안락동 지역에서 포집된 PM2.5 입자 중의 금속성분(Cr, Mn, Ni, Cu, Se, Fe, Pb, Cd, Zn)을 나타낸 그림으로 나타내었다.

도로연변지역인 안락동 지역의 금속성분 농도를 살펴보면 Fe의 농도가 626 ng/m³으로 가장 높게 나타났다. 두 번째로 Pb의 농도가 121.04 ng/m³ 나타났다. 다음으로 Zn, Cu, Ni, Mn, Cr 순서로 나타났다.

안락동 지역에서 금속성분의 특성은 Pb과 Zn의 농도가 높게 나타난다는 것을 알 수 있다. Pb등은 자동

Fig. 5. Concentration of metallic elements in Anrak site.



차 연료 등에 포함되어 있으며, 또한 도로변의 페인트 등이 주행에 따른 마모로 인하여 발생하는 것으로 추정되고 있다. 또한 Zn은 자동차 타이어의 가스제로 첨가되어 있어 주행시 도로에서 타이어가 마모되어 발생하는 것으로 보고되고 있다¹⁰⁾. 이 지역이 도로연변에 위치하고 있으며 자동차의 주행량도 많아 자동차 배출원의 영향을 크게 받고 있음을 알 수 있다. 하단동의 황사시 Pb의 농도를 비교해보면 그 농도차가 안락동의 2배이상 높다는 것을 알 수 있다.

부산시 일부지역 중 도로연변지역의 PM2.5 입자중 주요 금속성분은 Fe, Pb과 Zn이라는 것을 알 수 있다.

3. PM2.5 입자간 성분 관련성 및 발생원 추정

가. 인자의 상관성 검토

PM2.5 입자간 성분 관련성과 발생원을 추정하기 위하여 적용되는 많은 통계적 방법들이 있으나 본 연구에서는 상관행렬 분석과 주성분 분석을 실시하였다.

SAS 통계 Package를 이용하여 인자의 주성분 분석을 시도하면 우선 각 인자들의 상관행렬(Correlation matrix)을 얻을 수 있다.

본 상관행렬에 나타난 인자는 수용성 이온성분(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)과 금속성분(Cr, Mn, Ni, Cu, Se, Fe, Pb, Zn)을 대상으로 통계분석을 시도하였다.

금속성분의 경우 카드뮴과 비소가 제외되었는데 이는 하단동의 카드뮴의 경우 전체 30개의 샘플링 시료중에 4개만 값이 검출되었고 비소의 경우는 전체시료에서 불검출로 나타났으며 안락동의 경우 카드뮴은 6개 비소는 하단동과 동일하게 전체시료에서 불검출로 나타나 통계분석에서 제외시켰다.

Table 4는 하단동에서 샘플링 된 시료의 수용성 이온성분과 금속성분의 분석결과를 상관행렬을 통해 나타내었다.

Table 4. Correlation matrix of ions and metallic elements in Hadan

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Se	Zn	Pb
SO ₄ ²⁻	1.00															
NO ₃ ⁻	0.16	1.00														
Cl ⁻	0.23	0.33	1.00													
Na ⁺	0.05	0.13	-0.03	1.00												
K ⁺	0.49	0.28	0.34	0.73	1.00											
Ca ²⁺	0.65	0.45	0.36	0.32	0.72	1.00										
Mg ²⁺	0.60	0.30	0.14	0.16	0.39	0.77	1.00									
NH ₄ ⁺	0.46	0.32	0.24	0.53	0.83	0.59	0.29	1.00								
Cr	-0.17	-0.00	-0.18	0.14	0.33	-0.10	0.32	0.19	1.00							
Mn	-0.25	-0.32	0.12	-0.23	0.08	-0.33	-0.27	-0.11	0.16	1.00						
Fe	0.09	0.02	0.07	0.03	0.03	0.29	0.01	-0.09	0.30	0.17	1.00					
Ni	-0.17	0.01	-0.07	0.15	0.24	-0.07	0.24	0.16	0.94	0.18	0.24	1.00				
Cu	0.16	-0.14	0.21	-0.05	-0.26	0.17	-0.07	-0.23	-0.45	-0.28	-0.03	-0.44	1.00			
Se	0.06	0.09	-0.24	-0.28	0.25	0.31	0.11	0.10	0.25	0.21	-0.04	0.21	-0.22	1.00		
Zn	0.12	0.16	0.28	-0.10	0.25	0.06	-0.34	0.04	0.08	0.57	0.27	0.15	-0.15	0.03	1.00	
Pb	0.01	0.11	0.21	0.00	0.28	0.01	-0.05	0.22	0.57	0.48	0.27	0.58	-0.21	0.13	0.68	1.00

Table 5. Correlation matrix of ions and metallic elements in Anrak

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Se	Zn	Pb
SO ₄ ²⁻	1.00															
NO ₃ ⁻	0.16	1.00														
Cl ⁻	0.23	0.33	1.00													
Na ⁺	0.05	0.13	-0.03	1.00												
K ⁺	0.49	0.28	0.34	0.73	1.00											
Ca ²⁺	0.65	0.45	0.36	0.32	0.72	1.00										
Mg ²⁺	0.60	0.30	0.14	0.16	0.39	0.77	1.00									
NH ₄ ⁺	0.46	0.32	0.24	0.53	0.83	0.59	0.29	1.00								
Cr	-0.17	-0.00	-0.18	0.14	0.33	-0.10	0.32	0.19	1.00							
Mn	-0.25	-0.32	0.12	-0.23	0.08	-0.33	-0.27	-0.11	0.16	1.00						
Fe	0.09	0.02	0.07	0.03	0.03	0.29	0.01	-0.09	0.30	0.17	1.00					
Ni	-0.17	0.01	-0.07	0.15	0.24	-0.07	0.24	0.16	0.94	0.18	0.24	1.00				
Cu	0.16	-0.14	0.21	-0.05	-0.26	0.17	-0.07	-0.23	-0.45	-0.28	-0.03	-0.44	1.00			
Se	0.06	0.09	-0.24	-0.28	0.25	0.31	0.11	0.10	0.25	-0.21	-0.04	0.21	-0.22	1.00		
Zn	0.12	0.16	0.28	-0.10	0.25	0.06	-0.34	0.04	0.08	0.57	0.27	0.15	-0.15	0.03	1.00	
Pb	0.01	0.11	0.21	0.00	0.28	0.01	-0.05	0.22	0.57	0.48	0.27	0.58	-0.21	0.13	0.68	1.00

하단동의 경우 전체적으로 수용성 이온성분들은 상호간에 양의 상관관계를 갖는 경향을 보이고 있다. 먼저 Cr과 Ni의 상관계수가 0.94로 높게 나타났다.

이것은 하단동 지역 주변의 신평, 장림공단과 사상공단 등의 주물작업, 비철금속업 등이 산재되어 있어 이들 성분의 영향을 받는 것으로 보인다. 다음으로 SO₄²⁻와 가장 높은 상관성을 보인 이온은 Ca²⁺으로 0.65의 상관계수를 보였다. 이것은 봄철 대기 중에 토양입자와 인위적인 오염물질인 SO₄²⁻ 입자가 높은

상관성을 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 양이온 중에서는 K⁺과 NH₄⁺의 상관계수가 0.83으로 높게 나타났다. 다음으로 Mg²⁺과 Ca²⁺이 0.77로 나타났으며, K⁺과 Ca²⁺이 0.72의 상관계수를 나타내었다.

Table 5는 안락동 지역에서 측정된 수용성 이온성분과 금속성분의 상관행렬을 나타낸 것이다. 수용성 이온성분간의 상관성을 살펴보면 도로연변지역인 안락동에서 인위적인 오염원인 SO₄²⁻과 NO₃⁻의 상관계수 값이 0.49로 나타났고 SO₄²⁻과 NH₄⁺의 상관계

수는 0.78로서 안락동 지역에서 상관성이 가장 높게 나타났다. 그리고 NO₃⁻와 NH₄⁺과의 상관계수가 0.43으로 나타났다. 이는 인위적인 오염원에 기인한 이온들이 함께 증가하는 경향을 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 안락동의 경우 하단동과 지역적 계절적 차이는 있지만 하단동에 비해 인위적인 오염원 상호 간에 상관계수가 하단동에 비해 아주 높게 나타났다.

나머지 이온 중 상관관계가 형성되지 않는 이온은 NO₃⁻과 Mg₂⁺, Ca₂⁺과 NH₄⁺, Mg₂⁺과 NH₄⁺으로 나타났다. 이는 인위적인 오염원과 자연발생적인 오염원이 부분적으로 서로 상관성을 가지지 못하는 것으로 나타난 결과이다.

다음으로 수용성 이온성분과 금속성분간의 상관성을 살펴보면 금속성분과 수용성 이온성분간의 상관계수중 가장 높게 나타난 것은 Cu와 K⁺로 0.34로 나타났으며, Cu, Zn, Pb 와 NH₄⁺가 낮은 상관성을 나타내었다. 인위적인 오염원인 NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻는 금속성분들과 상관성이 미비하게 나타났지만, 서로 증가하는 요인으로 작용하고 있다는 것을 알 수 있다. 토양기원 이온과 해염기원 이온성분들은 금속성분들과의 상관관계에서는 K⁺을 제외하고는 상관성을 나타내지 않았다. 이는 인위적인 오염원과 자연발생적인 오염원과의 상관성의 특성을 나타내는 것으로 판단된다. 안락동 지역의 금속성분간의 상관성을 살펴보면 가장 상관계수가 높게 나타난 것은 Zn과 Fe, Se 과 Mn으로 0.69의 비교적 높은 상관성을 나타내었다. 다음으로 Zn과 Ni, 그리고 Zn과 Cu이 각각 0.67, 0.65의 상관계수를 나타내었다.

나. 인자의 주성분 분석

SAS 통계 Package를 통한 인자의 주성분을 도출하면, 각 인자들의 Factor 부하량을 구할 수 있다. Factor는 인자들의 특성을 나타내는 그룹이며, Factor의 개수는 상관행렬을 통한 고유치(Eigenvalue)와 신뢰도를 나타내는 누적율(Cumulative Ratio)로 결정된다. 즉, 고유치는 1 이상인 상태에서 누적율 70% 이상을 나타내는 값에서 Factor의 개수를 정하면 된다. 주성분 분석에 있어서는 상관행렬과 같은 방법으로 수용성이온성분과 금속성분을 함께 Factor Loading 실시하였으며, 사용된 인자는 상관행렬에서 사용한 인자를 그대로 사용하여 값을 구하였다. 특성치의 상관성에 근거를 둔 인자 도출값은 입자상 물질의 화학적 조성자료로 구해지며, 각 인자는 발생원으로 대표되어 화학적 조성을 설명할 수 있다.

Table 6. Principal component analysis of ions and metallic elements in Hadan site

	Factor Loadings				
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
SO ₄ ²⁻	0.18	0.77	0.27	-0.15	0.06
NO ₃ ⁻	0.30	0.74	0.19	0.09	0.06
Cl ⁻	-0.12	0.06	0.67	0.41	0.01
Na ⁺	0.15	0.18	-0.22	0.53	0.59
K ⁺	0.62	0.18	-0.22	-0.38	0.33
Ca ²⁺	0.16	0.79	0.32	0.13	-0.31
Mg ²⁺	0.25	0.33	-0.49	0.41	-0.02
NH ₄ ⁺	0.50	0.49	-0.11	-0.41	0.36
Cr	0.81	-0.27	-0.28	0.29	-0.15
Mn	0.25	-0.64	0.41	-0.17	0.18
Fe	0.34	-0.01	0.34	0.37	-0.21
Ni	0.79	-0.29	-0.19	0.32	-0.14
Cu	-0.54	0.27	0.24	0.17	-0.01
Se	0.33	0.18	-0.23	-0.33	-0.70
Zn	0.44	-0.18	0.72	-0.22	0.08
Pb	0.74	-0.22	0.43	0.02	0.01
Eigenvalue	3.52	2.97	2.25	1.53	1.33
Cumulative Ratio	22%	40%	54%	64%	73%

다음의 Table 6은 하단동 지역의 주성분 분석시 수용성이온성분과 금속성분을 함께 Factor loading을 구하여 나타낸 것이다. Factor 1의 값을 살펴보면 금속성분의 오염부하가 높다는 것을 알 수 있다. 가장 높게 나타난 것이 Cr로서 0.81이며, Ni, Pb순서로 나타났다. 오염부하가 높게 나타난 성분의 공통 배출원으로 추정되는 것은 금속공업으로 판단되어진다. Factor 2는 Ca²⁺0.79, SO₄²⁻ 0.77, NO₃⁻ 0.74로 나타났으며 이들은 모두 수용성 이온성분으로 황사 중 토양의 주성분인 Ca²⁺과 화석연료의 사용으로 인한 SO_x, NO_x등의 가스상 물질이 SO₄²⁻, NO₃⁻등의 입자상 이온성분으로 변환하여 편서풍의 영향을 받아 장거리 수송되어온 것으로 사료된다.

Factor 3을 살펴보면 가장 높은 값을 나타낸 것이 Zn이 0.72이며, Cl⁻이 0.67로 다음으로 높은 값을 나타내었다. Factor 3의 값으로 추정할 수 있는 발생원은 소각과 관련된 배출원이라 추정된다. Factor 4의 값을 살펴보면 Na⁺의 값이 0.53으로 가장 높게 나타났으며, 그 다음으로 Cl⁻값이 0.41로 조사되었다. Factor 4에 영향을 미치는 발생원은 해염입자인 NaCl로 판단된다.

Table 7은 안락동 지역의 수용성 이온성분과 금속성분의 Factor loading값을 구한 결과를 나타내었다.

Table 7. Principal component analysis of ions and metallic elements in Anrak site

	Factor Loadings				
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
SO ₄ ²⁻	-0.21	0.78	-0.29	0.22	0.03
NO ₃ ⁻	-0.28	0.59	-0.38	-0.15	0.30
Cl ⁻	-0.72	0.31	0.11	0.01	0.16
Na ⁺	-0.31	0.52	-0.11	0.31	0.64
K ⁺	-0.08	0.54	0.30	0.31	-0.61
Ca ²⁺	-0.44	0.33	0.62	0.19	-0.08
Mg ²⁺	-0.17	0.22	0.75	0.42	0.09
NH ₄ ⁺	-0.19	0.61	-0.57	0.21	-0.31
Cr	0.60	0.03	0.45	0.01	0.32
Mn	-0.10	-0.48	-0.43	0.65	-0.05
Fe	0.67	0.46	0.31	-0.04	0.16
Ni	0.72	-0.13	-0.12	0.45	0.15
Cu	0.68	0.45	-0.09	0.01	-0.24
Se	-0.17	-0.58	-0.06	0.66	0.12
Zn	0.81	0.28	-0.04	0.30	-0.07
Pb	0.60	0.25	-0.24	-0.07	0.19
Eigenvalue	3.91	3.34	2.22	1.70	1.29
Cumulative Ratio	24%	45%	59%	70%	78%

Factor 5까지의 누적 기여율은 78%로 전변동의 상당 부분에 대한 설명이 가능하다. 먼저 Factor 1을 살펴보면 도로연변지역의 특성으로 추정되는 결과를 나타내었는데, 금속성분 중에서도 자동차에서 가장 많이 배출되는 것으로 알려진 Zn, Ni, Fe의 값이 각각 0.81, 0.72, 0.67 순으로 높은 값을 나타내었다¹⁰⁾¹¹⁾. Factor 2의 값은 금성성분 보다 수용성이온성분의 값이 높게 나타났는데 이는 2차입자의 오염물질 오염부하를 나타낸 것으로 판단되며, 여름철 이온성분 거동의 특성도 나타난 것으로 판단된다. 가장 높게 나타난 성분은 SO₄²⁻로서 0.78로 나타났으며, NH₄⁺이 0.61, NO₃⁻이 0.59로 각각 나타났다. Factor 2의 값으로 판단할 수 있는 것은 안락동의 경우 수용성이온성분과 일부 금속성분은 발생원이 동일하다는 것을 알 수 있다. 또한 발생원의 범위가 광범위하다는 것도 알 수 있다. 다음으로 Factor 3의 값을 살펴보면 토양기원성분의 값이 높게 나타냈는데 Mg²⁺의 값이 0.75로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 Ca²⁺가 0.62로 나타났다. Factor 3 발생원의 기원은 인위적인 오염원이 아닌 자연발생 기원으로 Factor 1 과 Factor 2 와는 아주 다른 결과를 나타내었다.

Factor 4의 값을 살펴보면 Se의 값이 0.66으로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 Mn, Mg²⁺, Ni 순으로 나타났다. Factor 4의 결과로 추정할 수 있는 발생원은 Se의 주 발생원인 섬유가공 공정과 고무가공 공정으로 판단되는데¹²⁾, 안락동 인근에 위치한 금사동 지역에서 배출되는 것으로 판단되어진다.

IV. 결 론

2000년 3월부터 2000년 8월까지 부산시 일부 대기 중의 PM_{2.5}입자의 중량농도와 이온성분, 금속성분의 도로연변지역과 일반주거지역의 특성에 관한 연구의 결과 다음과 같은 연구의 결과를 얻었다.

1. 주거지역인 하단동에서 PM_{2.5}의 중량농도는 24.23~57.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. 하단동지역 황사현상시 중량농도는 60.22~72.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. 안락동의 PM_{2.5} 중량농도는 39.23~77.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다.

2. 부산지역 PM_{2.5} 입자의 수용성 이온성분의 특성은 주거지역, 도로연변지역 모두 양이온의 주된 이온은 Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺이고, 음이온에 주된 영향을 미치는 이온은 SO₄²⁻과 NO₃⁻으로 조사되었다.

3. 부산시 일부지역의 주된 금속성분은 Fe, Cu, Zn, Pb으로 조사되었다.

4. 주거지역인 하단동의 Factor loading값은 Factor 1 : Cr(0.81), Ni(0.79), Pb(0.79)로 높게 나타났으며, 공통적인 발생원으로는 비철금속공업이 주발생원으로 사료된다. Factor 2 : Ca²⁺(0.79), SO₄²⁻(0.77), NO₃⁻(0.74)로 나타났으며 주 발생원은 봄철 중국이나 동북아시아지역에서 유입되는 황사의 영향으로 사료된다. Factor 3 : Zn(0.72), Cl⁻(0.67)로 나타났으며, 예상되는 발생원은 인근의 산업폐기물소각장과 일반쓰레기 소각장으로 판단된다.

도로연변지역인 안락동의 Factor loading값은 Factor 1 : Zn(0.82), Ni(0.72), Fe(0.67)로 기여도가 나타났으며 주 발생원은 금속제련공업과 운행중인 자동차, 도로연변지역의 부유하고 있는 오염물질들로 판단된다. Factor 2 : SO₄²⁻(0.78), NO₃⁻(0.59), NH₄⁺(0.61)로 나타났으며 2차 입자의 기여율이 높은 것으로 사료된다. Factor 3 : Ca²⁺(0.62), Mg²⁺(0.75)로 나타났으며 토양기원입자의 기여율을 나타낸 것으로 판단된다. 안락동 지역에서의 Factor loading 결과 PM_{2.5}의 발생원은 자동차, 금속공업, 토양에서 발생한다고 사료된다.

감사의 글

본 연구는 1999학년도 동아대학교 학술연구조성비(공모과제)에 의하여 연구되었습니다. 지원해 주신 동아대학교에 감사 드립니다.

참고문헌

- 1) 이권호, 박승식, 홍천상, 배민석, 김영준 : 시화지구 PM2.5의 화학적 특성에 관한 연구, 대기환경학회 추계학술대회 요지집, 33~34, 1999.
- 2) U.S. EPA : National Air Quality and Emissions Trends Report, EPA- 454/R-97-013, Research Triangle Park, NC 27711, 1996a.
- 3) U.S. EPA. : National Air Quality and Emissions Trends Report, EPA- 454/R-97-013, Research TRIangle Park,NC 27711, 1996b.
- 4) Kao, A.S, Friendlander, S.K. inhal. : Toxicol., 7, 149-163, 1995.
- 5) EPA : Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Com-pounds in Ambient Air, EPA, 625, R-96, 010a, 1999.
- 6) 김병화, 김동술 : 수원지역 대기 중 PM2.5와 PM10의 환경거동에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 16(2), 89~101, 1997.
- 7) Mei Zheng, Ming Fang, Fu wang, K.L. To : Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM2.5 aerosols in Hong Kong, Atmos. Envi., 34, 2955~2968, 1999.
- 8) 전영신, 김지영, 최재천, 신도식 : 황사시 서울과 안면도의 대기중 에어로졸 수 농도 특성, 한국대기환경학회지, 15(5), 575-586, 1999.
- 9) 나진균, 한진석, 최덕일, 김병택, 안준영, 강창국, 김소영 : 장거리이동 대기오염물질의 공간분포 및 변화에 관한 연구(I), 국립환경연구원보, 19, 161~177, 1997.
- 10) Thomas W. Kirchstetter, Robert A. Harley, Nathan M. kreisberg, Mark R. Stlozenburg, Susanne V. Hering : On-road mearement of fine particle and ntrogen oxide emissions from light-and heavy-duty motor vehicles, Atmospheric Environment. 33, 2955-2968, 1999.
- 11) F. Wei, E. Teng, G. Wu, W. Hu. W. E. Wilson, R.S. Chapman, J. C. Pau, and J. Zhang : Ambient Concentrations and Elemental Compositions of PM10 and PM2.5 in Four Chinese Cities. Environ. Sci. Technol. 33, 4188-4193, 1999.
- 12) 최금찬, 임경택, 조정구, 김태형 : PIXE 분석법에 의한 도로변 분진의 원소분석, 대기보전학회지, 12(5), 523~528, 1996.