

연구논문

부산지역 내륙과 해안의 PM₁₀ 중의 금속농도와 이온농도 특성

전병일* · 황용식** · 오광중***

신라대학교 환경공학과*, 부산대학교 석면중피증연구센터**, 부산대학교 환경공학과***

(2010년 3월 29일 접수, 2010년 6월 11일 승인)

Characteristics of Metallic and Ionic Concentration in PM₁₀ at Inland and Seashore in Busan

Byung-Il Jeon* · Yong-Sik Hwang** · Kwang-Joong Oh***

Department of Environmental Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea*

Korea Research Center for Asbestos-Related Diseases, Pusan National University, Busan, 633-165, Korea**

Department of Environmental Engineering, Pusan National University, Busan, 609-735, Korea***

(Manuscript received 29 March 2010; accepted 11 June 2010)

Abstract

PM₁₀ mass were measured in Gwaebeopdong (inland) and Dongsamdong (seashore) of Busan in summer and fall, 2007 and the 24-hour averaged samples were analyzed to investigate temporal and spatial variability of metallic elements and water-soluble ions in PM₁₀. Overall average concentrations of PM₁₀ mass during the study period were 72.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 64.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in Gwaebeopdong and Dongsamdong, respectively. As for metal elements, averaged concentrations of crustal components, Ca, Fe, K, Mn, and Ti, in Gwaebeopdong exhibited enhancement relative to Dongsamdong. Non-crustal elements, Pb and Cu, displayed elevated levels in Gwaebeopdong while Ni and Zn were observed to be high in Dongsamdong. Averaged nitrate concentration in Gwaebeopdong (6.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) was greater than in Dongsamdong (5.68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) and both areas had higher level of nitrate in summer than in fall. Averaged sulfate concentrations in Dongsamdong (25.4%) exhibited elevated level relative to Gwaebeopdong (19.4%). Overall average contribution of water-soluble ions to PM₁₀ in Dongsamdong (47.5%) was higher than in Gwaebeopdong (37.8%). The average mass fractions of secondary ions in PM₁₀ were elevated in Dongsamdong (37.1%) as compared to Gwaebeopdong (31.4%). Equivalent ratio of $[\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-]$ was seen to be lower in Gwaebeopdong (1.39) than that in Dongsamdong (1.79) and consistently higher in summer than in fall for both areas.

Keywords : PM₁₀ mass, metallic elements, water-soluble ions, secondary ions

I. 서론

부산의 미세먼지 오염도는 지역 내부에서 발생한 먼지와 황사에 의한 영향 그리고 외부에서 유입된 먼지 등에 의한 영향으로 인하여 좀처럼 개선되지 못하고 있다(전병일과 황용식, 2008). 미세먼지는 시정장애, 체감오염도 악화 및 건강 피해 가능성이 제기되고 있어 관심의 대상이 되고 있다(PopeIII *et al.*, 2004, 안지원 등, 2005). 미세먼지의 발생원은 도로와 공사장, 연소과정, 그리고 생활주변 등과 같이 매우 다양할 뿐만 아니라 배출패턴도 상이한 특성을 보여 미세먼지 관리대책의 수립에 장애요인으로 작용하고 있다. 또한 부산지역은 남쪽과 동쪽에 바다를 끼고 있는 해안도시로서 선박에서 배출되는 먼지와 자연적으로 발생하는 해염이 미세먼지에 미치는 영향을 간과할 수 없는 지형적 조건을 가지고 있다(전병일 등, 2005).

부산지역의 미세먼지에 대한 연구로는 최금찬 등(2000)이 입자상물질을 조대입자와 미세입자로 분류 포집하여 농도의 특성을 고찰한 바 있고, 전보경 등(2001)이 $PM_{2.5}$ 를 포집하여 이온 및 미량 금속성분의 화학적 조성을 조사한 바 있으며, 정장표 등(2001)은 PM_{10} 의 화학적 성분을 낮과 밤으로 나누어 그 특성을 고찰하였으며, 황용식과 전병일(2003)은 부산 서부지역에서 대기 중 PM_{10} 농도와 화학적 특성을 분석한 바 있다. 그러나 부산지역을 내륙과 해안으로 나누어 PM_{10} 농도와 화학적성분의 지역적 특성을 고찰한 연구는 아직 없는 실정이며, 미세먼지에 대한 내륙과 해안의 특성을 정확히 파악한다면 장래 부산시의 미세먼지 관리대책 수립에 큰 기여를 할 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 부산의 내륙지역인 괘법동과 해안지역인 동삼동에서 2007년 여름과 가을을 대상으로 PM_{10} 을 포집하여 금속성분과 수용성 이온성분 그리고 이차생성이온의 특성을 고찰하였다.

II. 시료포집 및 분석방법

1. 시료포집

본 연구에서의 포집장소는 Fig. 1과 같이 비교적 공업지역에 가까이 위치하면서 주거지역과 녹지지역을 포함하는 괘법동(신라대학교)과 부산의 해양환경 특성을 가지고 있는 동삼동(부산남고등학교)을 선택하였다. 괘법동은 해안으로부터 내륙으로 약 10 km정도 떨어져 있고, 남서쪽으로 약 3 km 떨어진 지역에 사상공업지역이 위치하고 있으나 최근, 많은 공장이 타 지역으로 이주하여 점오염원의 영향이 많이 소멸하였다. 다만, 대형 유통단지(대동점)가 입지함에 따라 자동차 통행량의 증가가 뚜렷하여 도로 먼지 등의 선오염원에 의한 영향이 증가되고 있다. 동삼동은 해양의 영향을 받는 지점으로 해염 등과 같은 자연적인 오염원의 영향을 받을 수 있고, 또한 부산항으로 입·출항하는 선박들에 의해 영향을 받을 수 있다. PM_{10} 의 포집은 2007년 7월과 8월(여름철), 9월과 10월(가을철)에 하였으며, 가능한 경우가 없는 날만을 대상으로 하였다. 포집시간은 24시간으로 당일 오전 9시에 포집을 개시하여 익일 오전 9시에 종료하였다.

본 연구를 위한 PM_{10} 의 포집은 Mini Volume Air Sampler(미국 Air Metrics)를 사용하였으며, 흡인유속은 5.0 l/min으로 조정하여 47mm Quartz

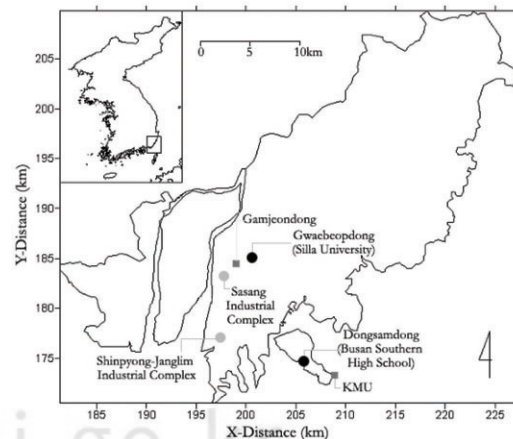


Fig. 1. Sampling station of PM_{10} in Busan

Fiber filter에 24시간 PM₁₀ 시료를 흡인 포집하였다. 이 포집장치는 진공도가 높고 유량이 크며, 운반이 용이하고 맥동이 없이 고르게 작동하는 것이 특징이며 관성충돌방식에 의해 10 μm이하의 입자를 분리하는 시료도입방식을 사용하고 있다(Bogo *et al.*, 2003; Baldauf *et al.*, 2001). 시료포집장치는 MINI PUMP(Model MP-603T)로 최대 흡기량 5 l/min(무부하시)의 펌프로 광범위한 유량변화가 가능하며 유해가스와 일반가스의 포집에도 사용할 수 있다. 포집일수는 괘법동이 여름철 21일, 가을철 16일로 총 37일이었으며, 동삼동이 여름철 14일, 가을철 15일로 총 29일이었다. 동삼동의 여름철 측정일수가 괘법동보다 작더라도 비슷한 기상조건에서 측정하였기 때문에 계절적인 농도 특성을 고찰하는데 문제가 없을 것으로 판단된다.

2. 분석방법

PM₁₀의 질량농도를 측정하기 위하여 여과지를 향온(20℃), 항습(50%) 조건하에서 건조장치(automatic dry/up desiccator, SIBATA DUV-12)에 최소 2일간 건조하고, 감도가 0.01 mg인 전자저울(Saritorious microbalance, Germany)로 먼지시료 채취 전·후의 무게를 칭량한 후의 중량차로서 PM₁₀의 질량농도를 구하였다. 그리고 PM₁₀ 중의 미량 금속 성분을 정량하기 위하여 대기오염 공정시험법(대기오염연구회, 2000)에 의거하여 질산-염산 혼합액에 의한 초음파 추출법(먼지가 포집된 여과지를 비커에 옮기고, 1.3M 질산과 2.23M 염산의 혼합액(1:1)을 6.0 ml 가한 다음 초음파 추출기에서 28 KHz로 2시간 동안 추출하였다. 초음파 처리가 끝나면 비커를 꺼내어 식힌 다음 중류수로 최종액량이 20 ml가 되도록 하여 최종액의 질산-염산 농도가 0.31M 질산과 0.67M 염산의 혼합액(1:1)이 되도록 한다)으로 전처리 한 후 syringe filter (PVDF, Whatman Co. pore size 0.45 μm)를 이용하여 시료 용액을 여과하고, ICP/AES(ICP-IRIS, Thermo Jarrell Ash Co., USA)를 이용하여 Al, Ca, Fe, Mg, K, Na, S, Si, Sr, Ti, V

그리고 Zn을 분석하였으며, ICP/MS를 이용하여 Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni 그리고 Pb를 정량하였다.

PM₁₀ 중의 수용성 이온성분을 분석하기 위하여 먼지시료가 채취된 필터를 초순수 20 ml (Direct Q Millipore, 18.2MΩ)가 담긴 30 ml HDPE bottle (Nalgene Co.)에 넣은 후 밀봉하고, 시료의 변질을 막기 위하여 냉동보관 하였다. 보관된 시료는 전처리를 위하여 해동한 다음 초음파세척기에 bottle이 잠기게 한 상태에서 1시간 동안 초음파 추출하였으며, syringe filter (PVDF, Whatman Co. pore size 0.45 μm)를 이용하여 여과하였다. 여과한 여액은 ICP/AES를 이용하여 양이온인 Na⁺, K⁺, Ca²⁺을 정량하였고, 이온크로마토그래피를 이용하여 양이온인 NH₄⁺과 음이온인 NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻를 정량하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 중량농도 및 금속농도

Fig. 2는 부산광역시 대기오염자동측정망에서 측정한 PM₁₀ 농도와 본 연구에서 측정한 PM₁₀ 농도와의 상관관계를 파악하기 위하여 감전동(감전1동 사무소)과 태종대(해양대학교; KMU(Korea Maritime University))의 자료를 조사하여 나타낸 것이다. 괘법동과 가장 가까운 자동측정망인 감전동과의 상관관계($r^2=0.262$)는 다소 낮게 나타났다. 감전동 측정소는 사상공단과 인근의 유통단지로 둘러싸여 있는 있으며 최근 증가하는 차량 통행으로 인한 인위적 배출원의 영향을 많이 받고 있다. 본 연구의 측정지점인 괘법동은 사상공단지역과 교통량이 많은 지역으로부터 다소 떨어져 있으며, 백양산으로 둘러싸여 있어 감전동 자동측정소보다 인위적 오염원이 다소 작을 수 있다. 총 37일간의 비교자료 중에 약 3일 정도가 감전동보다 높은 농도가 나타났으나, 전반적으로 유사한 패턴을 보여주고 있다.

본 연구의 측정지점인 동삼동(부산남교)과 자동

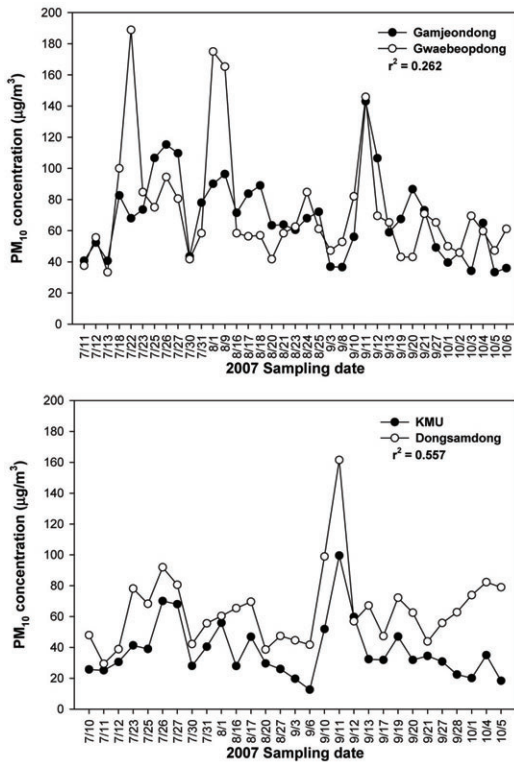


Fig. 2. Comparison automatic air quality network data and this study in PM₁₀ mass concentration in Gwaebeopdong and Dongsamdong

측정망의 태종대(KMU)와의 PM₁₀ 농도는 매우 비슷한 패턴을 보여주고 있다. 두 지점간의 상관관계 ($r^2=0.557$)는 비교적 높게 나타나 자동측정망 자료와 매우 유사함을 나타내었다. 대체적으로 본 연구에서 측정된 PM₁₀ 농도가 자동측정망에서 측정된 농도보다 높은 값을 나타내었다. 동삼동이 용도지역 구분상 녹지지역으로 분류되어 있으나, 최근 부산 연안에 입출항하는 선박 배출기원의 인위적인 오염원에 의해 많은 영향을 받고 있으며, 자연적으로 발생하는 해염입자에 의한 영향도 무시할 수 없다.

Table 1은 2007년 여름과 가을에 측정된 괘법동과 동삼동의 PM₁₀ 질량농도와 표준편차를 나타낸

것이다. 먼저 여름의 경우, 괘법동의 PM₁₀의 질량농도는 79.5 µg/m³로 동삼동의 58.1 µg/m³보다 약 20 µg/m³ 높았으며, 가을의 경우는 동삼동(70.0 µg/m³)이 괘법동(63.6 µg/m³)보다 약간 높은 농도를 보였다. 평균적으로는 내륙지역인 괘법동(72.7 µg/m³)이 동삼동(64.3 µg/m³)보다 높은 농도를 나타내었다. 이는 공업지역과 상업지역이 혼재하는 괘법동에서 방출하는 미세먼지가 해안지역인 동삼동보다 많았고, 바람에 의한 확산능력이 내륙보다 해안이 높기 때문으로 보인다. 따라서 자동차 통행에 따른 도로먼지와 공장이나 건축물 등에서 배출되는 오염물질 그리고 지형적인 확산능력의 차이에 의해 내륙지역인 괘법동의 PM₁₀ 농도가 해안지역인 동삼동보다 높게 나타났다고 판단된다.

Table 2는 부산의 내륙지역인 괘법동과 해안지역인 동삼동에서 여름철과 가을철에 포함한 PM₁₀ 중의 21개 금속 성분의 평균농도와 표준편차를 나타낸 것이다. 괘법동에서 지각성분인 Ca, Fe, K, Mn, Ti이 동삼동보다 높은 농도를 나타내었고, Al과 Mg는 동삼동이 괘법동보다 높은 농도를 나타내었다. 비지각성분인 Pb과 Cu는 괘법동이, Ni과 Zn은 동삼동이 높게 나타났으며, Cd과 Co는 두 지역이 비슷한 농도를 나타내었다. 계절적으로 보면, 지각성분인 Al, Ca, Mg는 괘법동과 동삼동에서 여름철보다는 가을철에 높은 농도를 나타내었으며, 비지각성분인 Zn은 여름철에 높은 농도를 나타내었다. 두 계절에 모두 비슷한 농도를 나타낸 성분은 Cd, Co, Cr, Mo, Sr 이었다. 그러나 Fe, K, S의 경우, 괘법동은 여름철에, 동삼동은 가을철에 높은 농도를 나타내었고, 반대로 Si는 괘법동은 가을철에, 동삼동은 여름철에 높은 농도를 나타내었다.

괘법동의 금속성분 농도는 S > Si > Na > K > Fe > --- > Ni > Mo > Sr > Cd > Co 순이었고, 동삼동은 S > Si > Na > K > Zn > --- > Sr > Mo > Ti >

Table 1. PM₁₀ concentration (µg/m³) in Gwaebeopdong and Dongsamdong in 2007 (n=number of samples)

Station	Season	Summer	Fall	Mean
Gwaebeopdong		79.5 ± 44.4(n=21)	63.6 ± 24.8(n=16)	72.7 ± 37.7(n=37)
Dongsamdong		58.1 ± 18.4(n=14)	70.0 ± 30.0(n=15)	64.3 ± 25.4(n=29)

Table 2. Metallic concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of PM₁₀ in Gwaebeopdong and Dongsamdong

	Summer		Fall		Mean	
	Gwaebeopdong	Dongsamdong	Gwaebeopdong	Dongsamdong	Gwaebeopdong	Dongsamdong
Al	0.12±0.07	0.13±0.06	0.14±0.11	0.23±0.14	0.13±0.09	0.18±0.60
Ba	0.02±0.01	0.01±0.01	0.02±0.01	0.02±0.01	0.02±0.01	0.02±0.05
Ca	0.40±0.16	0.16±0.13	0.59±0.37	0.32±0.34	0.48±0.29	0.24±1.30
Cd	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.00±0.00	0.00±0.01
Co	0.01±0.00	0.01±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
Cr	0.02±0.01	0.02±0.01	0.02±0.01	0.02±0.00	0.02±0.01	0.02±0.04
Cu	0.04±0.01	0.02±0.01	0.03±0.01	0.02±0.02	0.03±0.01	0.02±0.07
Fe	0.64±0.32	0.35±0.20	0.53±0.39	0.37±0.35	0.59±0.35	0.36±1.32
K	0.79±0.38	0.24±0.28	0.67±0.43	0.63±0.34	0.74±0.40	0.44±1.14
Mg	0.17±0.09	0.24±0.07	0.22±0.12	0.29±0.13	0.19±0.10	0.26±0.47
Mn	0.06±0.03	0.04±0.02	0.05±0.04	0.04±0.04	0.06±0.03	0.04±0.14
Mo	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.01
Na	1.03±0.60	0.96±0.61	1.73±0.73	1.78±0.75	1.33±0.74	1.38±3.13
Ni	0.02±0.01	0.02±0.01	0.01±0.01	0.02±0.01	0.01±0.01	0.02±0.03
Pb	0.06±0.03	0.03±0.02	0.04±.04	0.04±0.05	0.05±0.04	0.04±0.20
S	6.69±3.43	3.55±2.11	5.07±4.78	4.34±3.65	5.99±4.09	3.96±16.5
Si	1.30±1.75	1.94±3.14	1.40±2.67	0.99±0.76	1.34±2.16	1.44±10.4
Sr	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.01
Ti	0.01±0.01	0.01±0.00	0.02±0.01	0.01±0.01	0.02±0.01	0.01±0.05
V	0.02±0.01	0.03±0.01	0.01±0.01	0.03±0.01	0.02±0.01	0.03±0.05
Zn	0.34±0.17	0.44±0.11	0.16±0.08	0.38±0.17	0.26±0.16	0.41±0.80

Cd > Co 순으로서 서로 비슷한 분포를 보여주었다.

대기 에어로졸의 구성성분은 해염, 토양 및 인위적인 오염원의 세기에 따라 차이가 있다. 이 때 이들 성분들의 토양 및 해염의 기원여부를 판단하는 방법으로 농축인자(enrichment factor, EF)를 계산하여 확인한다. 이 중 토양의 영향은 주요성분인 Al, Ca, Fe을 기준으로 토양농축인자를 계산할 수 있다. 본 연구에서는 미세먼지 중 금속성분들의 기원을 추정하기 위하여 Al을 토양의 지표성분으로 하여 계산하는 식 (1)을 이용하여 계절별 지각 농축계수를 구하였다(Mason, 1966)

$$EF = \frac{\left[\frac{C_x}{C_{Al}} \right]_{Aerosol}}{\left[\frac{C_x}{C_{Al}} \right]_{Crust}} \quad (1)$$

여기서, C_x 는 원소 x의 농도이고, C_{Al} 는 원소 Al의 농도이다. $[C_x/C_{Al}]$ 는 대기부유분진 중 또는 토

양 중의 원소 x와 Al의 농도비를 나타낸다.

Table 3은 괘법동과 동삼동의 금속성분들의 지각농축계수를 계산하여 나타낸 것이다. EF값이 클수록 인위적인 기원으로부터 기인한 정도가 높다는 것을 의미하며, EF값이 1.0보다 크면 지각 이외의 오염원을 가지며, 10보다 적은 값일 때는 지역별 토양성분과 Mason's compilation간의 화학적 구성사이의 차이가 존재하므로 그 기원을 단정하지는 못한다고 Kaya and Tuncel (1997)은 지적하였다. 괘법동에서 토양기원인 Si의 경우, 여름철(3.2)과 가을철(2.8)의 평균은 3.0으로 낮게 조사되었으며, Ti의 경우도 토양기원임을 알 수 있다. 괘법동의 경우 지각농축계수가 10이하를 보인 성분은 Ca, Fe, Mg, Si, Sr 및 Ti으로 나타났으며, 토양입자에 많이 함유된 자연발생원에 의한 것으로 추정된다. Ba, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, V, 및 Zn은 10이상의 지각농축계수를 보여 이 지역

Table 3. Soil enrichment factors for the metallic elements of PM₁₀ in Gwaebeopdong and Dongsamdong

Elements	Summer		Fall		Mean	
	Gwaebeopdong	Dongsamdong	Gwaebeopdong	Dongsamdong	Gwaebeopdong	Dongsamdong
Al	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Ba	30.1	17.3	22.7	15.0	26.6	15.8
Ca	7.4	2.6	9.1	3.2	8.2	3.0
Cd	5258.1	4469.7	4301.4	2635.3	4802.5	3288.5
Co	20.7	15.6	15.3	9.6	18.1	11.7
Cr	153.7	118.0	110.0	65.9	132.9	84.4
Cu	436.5	244.2	321.5	143.4	381.8	179.3
Fe	8.6	4.3	6.0	2.7	7.4	3.2
K	20.6	5.6	14.5	8.8	17.7	7.6
Mg	5.5	7.0	6.0	5.0	5.7	5.7
Mn	45.0	24.6	31.7	14.9	38.7	18.3
Mo	2695.0	1116.9	1332.6	590.7	2046.2	778.1
Na	21.6	18.3	30.7	20.2	25.9	19.5
Ni	132.7	146.5	81.9	79.9	108.5	103.7
Pb	3210.7	1445.5	1829.3	1148.1	2552.9	1254.0
S	17322.4	8333.9	10999.9	6037.1	14311.8	6854.9
Si	3.2	4.3	2.8	1.3	3.0	2.3
Sr	8.2	5.3	7.8	4.4	8.0	4.7
Ti	2.2	1.3	1.9	1.0	2.1	1.1
V	88.6	140.2	55.1	75.3	72.6	98.4
Zn	3281.4	3872.1	1298.3	1963.6	2337.1	2643.1

의 미세먼지는 인위적 기원의 무기성분들의 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. 계절별로는 여름철이 가을철보다 높은 인위적 기원의 영향을 받는 것으로 나타났다. 이는 PM₁₀ 중 Cd, Ni, Pb 및 Zn은 여름철에 가장 높은 지각농축계수를 보였다고 지적한 전병일 등(2005)의 2004년 부산지역 미세먼지 (PM₁₀, PM_{2.5}) 중의 중금속 농도특성에서 보인 결과와 같이 본 연구에서도 여름철이 가을철보다 현저히 높은 경향을 보였다.

동삼동의 경우 Ca, Fe, K, Mg, Si, Sr 및 Ti 은 10이하의 지각농축계수를 보였으며, 10이상의 지각농축계수를 보인 성분은 S, Cd, Zn, Pb, Mo, Cu, Ni, V, Cr, Mn, Ba 및 Co 순으로 높게 나타났다. 계절별 특성을 보면, 괘법동은 여름철이 가을철보다 높은 인위적 기원의 영향을 받는 것으로 나타났다. 특히, 화석연료를 사용하는 화력발전소 및 차량의 연소에서 배출기원을 찾을 수 있는 Pb와 S는 괘

법동이 동삼동보다 2배 이상 높은 지각농축계수를 보였고, 가을철보다는 여름철에 높은 경향을 나타내었다.

2. 수용성 이온의 특성

Table 3은 2007년 여름과 가을에 괘법동과 동삼동에서 포집된 PM₁₀ 중의 수용성 이온성분을 측정하여 나타낸 것이다. 질산염은 도시대기 에어로졸의 중요한 성분으로 도시지역의 자동차나 산업공장에서 사용하는 화석연료의 연소에 의해 배출된 NO₂의 광산화에 의해 생성된다(Logan, 1983). PM₁₀ 중의 질산염의 평균농도는 괘법동이 6.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 동삼동의 5.68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 높았으며 두 지점 모두 여름철의 농도가 가을철보다 높았다. 황산염은 PM₁₀을 구성하는 거대 조성성분 중의 하나로, 화석연료의 연소에 의해 대기 중으로 배출된 SO₂의 일부가 건성 및 습성침적 이전에 황산염

Table 3. Ionic concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of PM₁₀ in Gwaebeopdong and Dongsamdong

	Summer		Fall		Mean	
	Gwaebeopdong	Dongsamdong	Gwaebeopdong	Dongsamdong	Gwaebeopdong	Dongsamdong
Na ⁺	0.68±0.36	1.85±0.31	0.61±0.53	1.90±0.80	0.65±0.44	1.88±0.61
K ⁺	0.59±0.38	0.38±0.35	0.60±0.50	0.74±0.41	0.59±0.43	0.57±0.42
Mg ²⁺	0.10±0.06	0.11±0.07	0.15±0.11	0.15±0.12	0.12±0.09	0.13±0.10
Ca ²⁺	0.99±0.34	0.90±0.36	1.19±0.55	0.97±0.52	1.07±0.45	0.94±0.44
NH ₄ ⁺	3.10±2.41	2.80±2.76	1.91±2.90	1.82±3.24	2.58±2.66	2.30±3.01
Cl ⁻	1.90±0.67	2.43±0.93	2.13±0.78	3.03±1.28	2.00±0.71	2.74±1.15
NO ₃ ⁻	6.86±2.38	6.04±2.20	5.71±3.02	5.35±2.66	6.36±2.70	5.68±2.43
SO ₄ ²⁻	16.02±7.40	18.92±9.39	11.52±10.17	13.89±11.84	14.08±8.87	16.32±10.84
NSS-SO ₄ ²⁻	15.85±7.40	18.46±9.40	11.37±10.21	13.41±11.81	13.91±8.88	15.85±10.84

에어로졸로 산화되어 생성된다(Ho, *et al.*, 2003; Wang and Shooter, 2001). 황산염은 전체 수용성 이온 중에서 과법동과 동삼동 모두 여름철과 가을철에 가장 높은 농도를 나타내었다. 황산염 평균농도는 해안지역인 동삼동이 16.32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 과법동의 14.08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 높았으며, PM₁₀ 중에 포함된 비율도 동삼동이 25.4%, 과법동이 19.4%로 해안지역이 동삼동이 높았다. 특히 동삼동의 여름철의 황산염은 18.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 32.2%를 차지하였다. 여름철 고농도의 황산염은 중국 북경(Duan *et al.*, 2006)과 청도(Hu *et al.*, 2002)에서 측정된 바 있다. 이렇게 해안지역인 동삼동이 내륙지역인 과법동보다 높은 것은 부산항을 입·출항하는 대형 선박에서 배출되는 황산화물에 의한 영향과 내륙지역보다 강한 일사량과 강한 산화력에 의해 SO₄²⁻가 생성된 것으로 판단된다(Rodríguez *et al.*, 2004). 대구지역의 겨울철과 봄철 PM₁₀ 중의 질산염과 황산염 농도는 7.76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 8.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 본 연구에 비해 낮은 농도를 보였다(박지연과 임호진, 2006).

해염의 지시자인 Na⁺를 이용하여 비해염 황산염을 식 (2)을 이용해서 계산할 수 있다(Millero and Sohn, 1992).

$$[NSS-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - 0.251 \times [Na^+] \quad (2)$$

총 황산염 중의 비해염황산염의 기여율은 두 지점 모두 96%이상이었으며, 해안지역인 동삼동이 내륙지역인 과법동보다 낮은 기여율을 나타내었다.

위에서 언급하였듯이 인위적 기원의 오염물질이 기여하고 있음을 알 수 있으며, 선박에서 배출되는 황산화물 및 질소산화물의 유입이 높은 것으로 생각된다. 먼지 중의 암모늄은 주로 동물농장, 비료 및 유기물 부패 등에 의한 암모늄 증기로부터 생성되며, 염화암모늄이 가장 휘발성이 강한 반면, 황산암모늄은 가장 안정하다(Asman and van Jaarsveld, 1991; Ho *et al.*, 2003). 내륙지역인 과법동의 암모늄 평균농도가 2.58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 해안지역인 동삼동의 2.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 높았으며, 여름철과 가을철 모두 과법동이 높은 농도를 나타내었다.

해염성분인 Na⁺와 Cl⁻의 평균농도는 해안지역인 동삼동이 각각 1.88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 2.74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 내륙지역인 과법동의 0.65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 2.00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 높은 농도를 나타내었다. 동삼동이 과법동보다 Na⁺는 2.9배, Cl⁻는 1.4배 높은 농도를 나타내어 바다로부터 불어오는 바람에 의해 풍부한 해수 입자와 해양 에어로졸의 영향을 크게 받기 때문으로 보인다. 흙먼지에서 주로 발생하는 Ca²⁺는 과법동이 1.07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 동삼동이 0.94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 거의 비슷한 농도를 보였으며, 생체 연소를 통해 많이 발생하는 K⁺도 과법동과 동삼동이 각각 0.59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 0.57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비슷한 농도를 나타내었다.

Table 4는 과법동과 동삼동에서 측정된 총 수용성이온(Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)의 PM₁₀ 농도에 대한 기여율을 나타낸 것이다. 평균 기여율은 동삼동이 47.5%로 과법동의

Table 4. Contribution rate(%) of total inorganic water-soluble ions in PM₁₀ mass in Gwaebeopdong and Dongsamdong

Station	Season	Summer	Fall	Mean
Gwaebeopdong		38.0	37.5	37.8
Dongsamdong		57.5	39.8	47.5

37.8%보다 높았으며, 여름철과 가을철 모두 동삼동이 높은 기여율을 보여 주었다. 계절별로는 여름철이 가을철보다 높았으며, 특히 동삼동의 여름철은 57.5%로 매우 높은 기여율을 나타내었다.

3. 이차생성이온

Table 5는 Table 3을 참조하여 괘법동과 동삼동에서 이차생성이온인 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 의 PM₁₀에 대한 기여율을 조사하여 나타낸 것이다. 이 기여율은 미세먼지로 인해 피해를 입을 가능성이 있는 도시에서는 미세먼지 저감방안을 개발하는데 매우 중요하다(박지연과 임호진, 2006). 괘법동과 동삼동의 여름이 각각 32.5%와 47.0%로 가을의 29.9%, 29.4%보다 높은 기여율을 나타내었는데, 이는 이차오염물질이 광화학반응에 의해 많은 영향을 받기 때문에 나타난 현상으로 보인다. 또한 해안지역인 동삼동이 비교적 내륙지역인 괘법동보다 여름에 14.5%나 높은 기여율을 나타내었고 가을의 기여율은 크게 차이가 없었다. 평균기여율은 동삼동이 37.1%, 괘법동이 31.4%로 동삼동이 5.7% 높게 나타났다.

Table 5. Contribution rate(%) of secondary ion in PM₁₀ in Gwaebeopdong and Dongsamdong

Station	Season	Summer	Fall	Mean
Gwaebeopdong		32.5	29.9	31.4
Dongsamdong		47.0	29.4	37.1

4. $[\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-]$ 의 당량농도 비

Table 6은 PM₁₀ 중 화석연료의 연소에 의하여 배출되는 인위적인 오염원의 정량적인 평가를 위하여 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-]$ 의 당량농도를 조사하여 나타낸 것이다. $[\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-]$ 비는 대기 중에 배출된 고정

Table 6. Seasonal and areal equivalent ratio of $[\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-]$ of water soluble anion in PM₁₀

Station	Season	Summer	Fall	Mean
Gwaebeopdong		1.52	1.23	1.39
Dongsamdong		1.98	1.60	1.79

오염원과 이동오염원의 상대적인 중요성을 나타내는 지시자로서도 사용된다(Yao *et al.*, 2002). 괘법동의 평균 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-]$ 당량농도 비는 1.39이었고 여름철과 가을철은 각각 1.52와 1.23로 여름철이 높았다. 동삼동의 평균 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-]$ 당량농도 비는 1.79이었고 여름철과 가을철은 각각 1.98과 1.60이었다. 지역적으로는 내륙인 괘법동이 해안인 동삼동보다 낮은 당량비를 나타내었고, 계절별로는 여름철이 가을철보다 모두 높게 나타났다. 괘법동은 산업단지와 상업지역으로 인한 교통량의 증가로 질소산화물의 배출이 많았고, 동삼동은 부산항으로 입,출항하는 선박으로부터 배출되는 황산화물에 의한 영향에 따른 것으로 판단된다. 계절적으로 여름철의 당량비가 높은 것은 질산염이 황산염에 비해 쉽게 휘발되기 때문에 기온이 높은 여름철에 질산염의 농도가 감소하여 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-]$ 가 증가하는 요인이 될 수 있다(Minoura *et al.*, 2006). 일반적으로 도심지역에서 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-]$ 의 당량농도가 낮은 것은 많은 자동차 운행에 따른 NO_x 의 농도가 높기 때문이며, 미국의 동북부와 서부에서 나타나는 것처럼 주변지역의 SO_2 배출원의 존재 여부와도 밀접하게 관련되어 있다. 미국의 서부에서는 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-]$ 가 매우 낮은 반면, SO_2 배출원이 밀집해 있는 미국 동북부와 그 영향을 받는 지역에서는 매우 높게 나타난다.

IV. 결론

도시화와 산업화가 진행됨에 따라 대도시의 미세먼지관리는 매우 중요한 과제로 대두되고 있으며, 특히 연안도시인 부산의 내륙과 해안의 미세먼지특성이나 미세먼지 중의 중금속과 이온농도 분석은 매우 의미가 있다고 판단된다. 장기간에 걸쳐 계절

별, 연별 특성을 체계적으로 파악한다면 연안도시의 미세먼지관리대책이나 기준설정에도 큰 도움이 될 것이다. 부산의 내륙지역인 괴법동과 해안지역인 동삼동과 2007년 여름철과 겨울철에 PM₁₀을 포집하여 중량농도 및 금속농도 그리고 이온농도를 분석한 결과 다음과 결론을 얻었다.

1) 연구기간 중 괴법동과 동삼동의 평균 PM₁₀농도는 각각 72.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 64.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 여름철은 각각 79.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 58.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 가을철은 각각 63.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 70.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다.

2) 금속농도의 경우, 괴법동에서 지각성분인 Ca, Fe, K, Mn, Ti이 동삼동보다 높은 농도를 나타내었고, 비지각성분인 Pb와 Cu는 괴법동이, Ni와 Zn은 동삼동이 높게 나타났으며, Cd와 Co는 두 지역이 비슷한 농도를 나타내었다.

3) 지각농축계수의 경우, 괴법동은 10이하를 보이는 성분이 Ca, Fe, Mg, Si, Sr 및 Ti이며, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, V, 및 Zn은 10이상을 보였다. 동삼동은 Ca, Fe, K, Mg, Si, Sr 및 Ti는 10이하이었으며, 10이상의 값을 보이는 성분은 S, Cd, Zn, Pb, Mo, Cu, Ni, V, Cr, Mn, Ba 및 Co 순이었다.

4) 질산염의 평균농도는 괴법동(6.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 동삼동(5.68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 높았으며 두 지점 모두 여름철의 농도가 가을철보다 높았다. 황산염 평균농도는 동삼동(16.32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)이 괴법동(14.08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 높았으며, PM₁₀ 중에 포함된 비율도 동삼동(25.4%)이 괴법동(19.4%)보다 높았다. 총 황산염 중의 비해염황산염의 기여율은 두 지점 모두 96% 이상이었고, 동삼동이 괴법동보다 낮은 기여율을 나타내었다. 암모늄의 평균농도는 괴법동(2.58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)이 동삼동의(2.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 높았으며, Na⁺와 Cl⁻의 평균농도는 동삼동(1.88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 2.74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)이 괴법동(0.65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 2.00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 높은 농도를 나타내었다.

5) PM₁₀ 농도에 대한 총 수용성이온의 평균 기여율은 동삼동(47.5%)이 괴법동(37.8%)보다 높았고, PM₁₀에 대한 이차생성이온의 평균 점유율도 동삼

동(37.1%)이 괴법동(31.4%)보다 높게 나타났다.

6) [SO₄²⁻/NO₃⁻] 당량농도의 경우, 괴법동(1.39)이 동삼동(1.79)보다 낮은 당량비를 나타내었고, 계절별로는 여름철이 가을철보다 모두 높게 나타났다.

7) 내륙지역인 괴법동과 해안지역인 동삼동에서 측정된 PM₁₀ 중의 금속농도와 이온농도는 지역적 특성을 잘 나타내었으며, 향후 PM₁₀ 뿐만 아니라 초미세먼지인 PM_{2.5}에 대해서 추가적인 연구가 필요하다.

참고문헌

- 대기오염연구회, 2000, 환경분석을 위한 대기환경 시험법, 동화기술, 514.
- 박지연, 임호진, 2006, 대구지역 겨울철과 봄철 미세먼지의 수용성 이온성분 특성, 한국대기환경학회지, 22(5), 627-641.
- 안지원, 김기현, 김성천, 2005, 전국 주요 행정구역별 PM₁₀ 성분의 시·공간적 농도분포의 특성조사, 한국지구과학회지, 26(7), 652-660.
- 전병일, 황용식, 이혁우, 양아름, 김현정, 설재환, 강영진, 김택훈, 장현석, 2005, 2004년 부산지역 미세먼지(PM₁₀, PM_{2.5}) 중의 금속농도 특성, 한국지구과학회지, 26(6), 573-583.
- 전병일, 황용식, 2008, 최근 5년간 부산지역의 미세먼지(PM₁₀)농도 특성에 관한 연구, 환경영향평가, 533-542.
- 최금찬, 유수영, 전보경, 2000, 부산지역의 입자상 대기오염물질의 농도특성에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 26(2), 41-48.
- 전보경, 서정민, 최금찬, 2001, 부산지역 PM_{2.5}의 이온 및 미량 금속성분의 화학적 특성, 한국환경위생학회지, 27(4), 63-71.
- 정장표, 이승묵, 윤항묵, 2001, 부산시 PM₁₀의 화학적성분에 대한 낮과 밤의 농도 특성, 대한환경공학회지, 23(3), 353-362.

- 황용식, 전병일, 2003, 부산 서부지역의 대기 중 PM_{10} 농도와 화학적 조성 분석, 한국환경과학회지, 12(6), 627-633.
- Asman, W. and van Jaarsveld, H., 1991, A variable-resolution transport model applied for NHX in Europe, Atmospheric Environment, 24A(2), 445-464.
- Baldauf, R. W., Lane, D. D., Marotz, G. A. and R. W. Wiener, 2001, Performance evaluation of the portable MiniVol particulate matter sampler, Atmospheric Environment, 35, 6087-6091.
- Bogo, H., Otero, M., Castro, P., Ozafran, M.J., Kreiner, A., Calvo, E.J. and R.M. Negri, 2003, Study of atmospheric particulate matter in Buenos Aires city, Atmospheric Environment, 37, 1135-1147.
- Duan, F. K., He, K. B., Ma, Y. L., Yang, F. M., Yu, X. C., Cadle, S. H., Chan, T. and P. A. Mulawa, 2006, Concentration and chemical characteristics of $PM_{2.5}$ in Beijing, China: 2001-2002, Science of the Total Environment, 355, 264-275.
- Ho, K. F., Lee, S. C., Chan, C. K., Yu, J. C., Chow, J. C. and X. H. Yao, 2003, Characterization of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Hong Kong, Atmospheric Environment, 37(1), 31-39.
- Hu, M., He, L. Y., Zhang, Y. H., Wang, M., Kim, Y. P. and K. C. Moon, 2002, Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao, China, Atmospheric Environment, 36, 5853-5859.
- Kaya, G. and G. Tuncel, 1997, Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey, Atmospheric Environment, 31(23), 3985-3998.
- Logan, J. A., 1983, Nitrogen oxides in the troposphere : global and regional budgets, Journal of Geophysical Research, 88, 10785-10807.
- Mason, B., 1966, Principle of Chemistry, 3rd ed., Wiley, New York, 21-24.
- Millero, F. J. and M. L. Sohn, 1992, Chemical Oceanography, CRC Press, Boca Raton FL, 531.
- Minoura, H., Takahashi, K., Chow, J. C. and J. G. Watson, 2006, Multi-year trend in fine and coarse particle mass, carbon, and ions in downtown Tokyo, Japan, Atmospheric Environment, 40(14), 2478-2487.
- PopeIII, C. A., Burnett, R. T., Thurston, G. D., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D. and J. J. Godleski, 2004, Cardiovascular mortality and long-term exposure to particulate air pollution: epidemiological evidence of general pathophysiological pathways of disease, Circulation, 109, 71-77.
- Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Alarco' n, M., Mantilla, E. and C.R. Ruiz, 2004, Comparative PM_{10} - $PM_{2.5}$ source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. Science of the Total Environment 328, 95-13.
- Wang, H., and D. Shooter, 2001, Water soluble ions of atmospheric aerosols in three New Zealand cities: seasonal changes and sources, Atmospheric Environment, 35(34), 6031-6040.
- Yao, X., Chan, C. K., Fang, M., Cadle, S.,

Chanc, T., Mulawa, P., He, K. and B. Ye, 2002, The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China:1-inorganic ions, Atmospheric

Environment, 36(26), 4223-4234.

최종원고채택 10. 06. 15