

대기-16 연안대도시에서 강하먼지 중 수용성 이온의 침적량과 해염입자의 영향

황용식^{*} · 김유근 · 박종길¹ · 문덕환²

부산대학교 대기과학과, ¹인제대학교 환경시스템학부

²인제대학교 의과대학 산업의학교실 및 산업의학연구소

1. 서론

산업화·도시화에 따라 인구 증가, 교통량 증가 및 도시 구조물의 증가 등으로 인하여 도시의 대기오염과 열섬 현상 등이 날로 심각한 사회문제로 제기되고 있다. 또한 황사와 같은 자연적인 미세먼지의 증가는 호흡기질환과 피부질환 등의 보건학적 문제를 발생시키며, 대기중 오염물질과 함께 침적하여 식생에 영향을 주거나 강수의 응결핵이 되어 제거되기도 한다. 일반적으로 대기 중에 부유하는 오염물질들은 광화학 반응을 통하여 2차 오염물질이 생성되기도 하고, 기상인자에 의하여 확산 또는 수송되어 대기오염도가 감소하거나, 중력에 의하여 지표 부근에 침적되어 제거된다. 특히, 건성 및 습성 침적되는 강하먼지는 단위 지역의 대기오염을 파악하거나, 타 지역과의 비교에 지표로 활용되고 있다. 강하먼지를 측정한다는 것은 일반적으로 특정한 오염원을 대상으로 하기보다는 일정한 지역에서 침강하는 대기침적물질의 평균적인 침적량을 측정하는 것으로서 그 지역의 대기오염도를 파악하는 간접적인 평가 인자로서 활용될 수 있는 비교적 간편한 방법이며, 건성과 습성 침적물을 동시에 포집할 수 있는 장점이 있다(최재천 등, 1995). 강하먼지의 침적량은 지형적인 특성과 기상학적인 특성에 따라 지역별 차이가 존재하며, 오염원의 지리적인 위치에 많은 영향을 받는다. 특히, De Miguel(1997)은 도시형 오염원을 교통과 건축물의 건축, 풍화 그리고 부식에서 1차적으로 발생하고, 도시의 특성에 따라 먼지의 패턴이 다르다고 지적하였다. 또한 바다에 인접한 연안대도시에서의 강하먼지 중 수용성 이온의 침적량은 해염입자의 기여율(Goldberg, 1963; Mason, 1966; Moon, 1992; Lee and Hu, 1999)에 따라서 계절과 지역별 분포에서 많은 차이를 보인다.

따라서 선박건조 및 수리업을 중심으로 기계기구, 도금업 등의 소규모 제조업 사업장으로 형성된 공업지역과 도로를 중심으로 발달한 상업지역 및 주거지역이 발달한 항구도시인 동시에 도시 외곽으로 농업지역이 형성된 부산지역에서 강하먼지 중 수용성 이온의 조성 특성을 파악하기 위하여 해염농축계수(Enrichment factor, EF), 비해염 성분의 기여율 및 해염입자의 기여율을 조사하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 측정지점 및 기간

측정지점은 부산지역 내 6개 지점을 선정하였으며, 1999년 3월부터 2001년 2월까지

월별로 2년간 실시하였다. 또한 사상공단에 위치한 감전동 지점과 신평·장림 공단에 위치한 신평동 지점을 공단지역, 도로변에 위치한 개금동 지점을 상업지역, 바다에 인접한 용호동 지점을 해안지역으로, 기장읍 지점을 농업지역, 그리고 부곡동 지점을 주거지역으로 하여 5개 지역으로 구분하여 실시하였다.

2.2 시료의 채취 및 분석방법

강하먼지의 포집을 위하여 사방이 개방된 3층 건물 옥상에 높이 1.5m인 철재 구조물에 증발과 재비산을 고려한 미국식 광구병형 dust jar를 설치하여 지상의 영향을 받지 않도록 하였으며(Lodge, 1989; Vallack and Shillito, 1998) 건성과 습성 강하물이 동시에 포집될 수 있도록 직경 10cm인 3.6ℓ들이 폴리에틸렌 병에 탈이온수 2.0ℓ를 넣어 포집에 이용하였다. 채취된 시료는 Whatman(No.42) 여지를 105℃에서 2시간 건조(강병욱 등, 1992)하고 감도가 0.01 mg인 전자저울(Saritorius microbalance, Germany)로 무게를 칭량한 후 여과하였다. 분리된 여액은 100 ml 폴리에틸렌 병에 담아 4℃의 냉암소에 보관한 후 수용성 성분을 분석하였다. 또한 여지는 필터전 조건과 동일하게 하여 여과 전·후의 중량차로서 강하먼지의 농도를 측정하였다.

강하먼지 중의 수용성 성분을 정량하기 위하여 ICP/AES(ICP-IRIS, Thermo Jarrell Ash Co., USA)를 이용하여 Ca, K 그리고 Mg를 분석하였으며, IC(DX-500, Dionex Co., USA)을 이용하여 F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, PO₄²⁻, SO₄²⁻를 정량 분석하였으나, PO₄²⁻는 대부분의 시료에서 검출되지 않아서 제외하였다. NH₄⁺는 UV(U-2000, Hitachi Co., Japan)를 이용하여 인도페놀법(Lodge, 1989)으로 정량분석하였다.

2.3 계산 방법

해염농축계수를 구하기 위하여 식 (1)을 이용하였으며,

$$E.F. \cdot sea = \frac{(X_i/Na)_{sample}}{(X_i/Na)_{sea}} \quad (1)$$

(X_i/Na)는 시료(강하먼지 또는 부유먼지)에 대한 지각 중의 Na 농도에 대한 농도비를 의미한다. 비 해염 성분의 기여율을 계산하기 위하여 식 (2)를 이용하였으며, 해염 이외의 기원으로부터 각 성분(i)별 질량분을 계산식 다음과 같다.

$$f_{i, nonseasalt} = 1 - (C_{Na}/C_i)_{sample} \cdot (C_i/C_{Na})_{sea} \quad (2)$$

강하먼지량에 대한 해염입자의 기여율(Mason, 1966; 이기호와 허철구, 1999)을 추정하기 위하여 식 (3)을 이용하였다.

$$CR_{ss}(\%) = \frac{\sum_i C_{i,ss}}{\sum_i C_{i,t}} \times 100 \quad (3)$$

여기서, C_{i,ss}는 Na 성분을 기준물질로 이용하여 해염입자로부터 각 이온성분들의 농도를 의미하고, C_{i,t}는 각 수용성 성분들의 농도를 의미한다.

$$\sum_i C_{i,ss} = [Na^+] + [SS - SO_4^{2-}] + [SS - Cl^-] + [SS - K^+] + [SS - Ca^{2+}] + [SS - Mg^{2+}]$$

$$\sum_i C_{i,t} = [F^-] + [Cl^-] + [NO_3^-] + [SO_4^{2-}] + [NH_4^+] + [Ca^{2+}] + [K^+] + [Mg^{2+}] + [Na^+]$$

3. 결과 및 고찰

부산지역에서 수용성 이온의 침적량은 $Cl^- > SO_4^{2-} > Na^+ > NO_3^- > Ca^{2+} > NH_4^+ > Mg^{2+} > K^+ > F^-$ 의 순으로 조사되었으며, 지역별로는 해안지역 > 상업지역 > 공업지역 > 농업지역 > 주거지역 순으로 나타났다. 그러나 $NSS-SO_4^{2-}$ 의 침적량 분포는 차량의 통행이 많은 상업지역에서 가장 높았으며 주거지역에서 가장 낮게 조사되었으며, 해염입자의 침적량은 해안지역 > 공업지역 > 농업지역 > 상업지역 > 주거지역 순으로 나타났다.

강하먼지 중 수용성 성분의 기원을 추정하기 위하여 Goldberg(1963)와 Mason(1966)의 해수 평균 농도를 이용하여 (1)식으로 지역별 해염농축 계수를 구하였다. EF값이 클수록 인위적인 기원으로부터 기인한 정도가 높다는 것을 의미하며, EF 값이 1.0보다 크면 지각 이외의 오염원을 가지며, 10보다 적은 값일 때는 지역별 해염입자와 Mason's compilation간의 화학적 구성사이의 차이가 존재하므로 그 기원을 단정하여 나타내지는 못한다(Kaya and Tuncel, 1997). 본 연구에서는 Na를 기준물질로 이용하였다. Ca^{2+} 와 SO_4^{2-} 는 공업지역, 상업지역, 농업지역 그리고 주거지역에서 10 이상의 높은 값을 나타냈다. 특히 SO_4^{2-} 는 상업지역, 공단지역, 주거지역 그리고 농업지역 순으로 조사되었으며, 유류 연소에 의한 인위적인 배출원에 기인한 것으로 추정된다. 그리고 Ca^{2+} 는 공단지역이 가장 높게 나타났으며, 지각의 영향이 큰 것으로 조사되었다. 1.0 이상이고 10이하의 분포를 보인 성분은 Cl^- , K^+ 그리고 Mg^{2+} 로 나타났다.

비 해염 성분이 강하먼지 중 수용성 이온의 조성에 기여한 정도를 파악하기 위하여 (2)식을 이용하였다. 인위적인 오염원에 기인한 부산지역 강하먼지 중 비 해염 성분의 기여율은 F^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , K^+ , Cl^- 그리고 Mg^{2+} 의 순으로 나타났으며, 인위적 기원인 SO_4^{2-} 은 상업지역(97.5%)이 가장 높고 해안지역(71.5%)이 가장 낮게 나타났다. 또한 토사 및 도로먼지가 기원인 Ca^{2+} 는 공단지역에서 높게 나타났으나, 해양기원인 Mg^{2+} 는 농업지역에서 비 해염 성분의 기여율이 33.9%로서 높게 나타났다. 부산지역은 연안에 위치한 항구도시로서 해염입자에 의한 영향뿐만 아니라, 선박에서 배출되는 오염원과 고정 배출원인 공단지역 및 차량에 의한 이동 배출원 등의 비해염 성분이 복합적으로 기여하는 거대도시의 오염원 패턴으로 생각된다.

(3)식으로부터 각 지역에서의 강하먼지에 대한 해염입자의 기여율을 추정하였다. 계절에 따른 각 지역에서 해염입자의 기여도를 정량적으로 평가하기 위하여 Na^+ 을 기준물질로 하여 계산하였다. 지역별 분포에서는 해안지역, 공업지역, 농업지역, 주거지역, 그리고 상업지역 순으로 나타났으며, 부산지역의 강하먼지 중 총 수용성 성분에 대한 해염입자의 기여율은 33.4%로서 이기호와 허철구(1999)의 32.2%보다는 다소 높았다. 계절별로는 겨울 > 여름 > 가을 > 봄의 순으로서 겨울철(47.4%)이 가장 높고, 봄철(22.4%)이 가장 낮게 나타나 이기호와 허철구(1999)의 연구 결과에서 나타난 가을철(49.0%)의 높은 해염입자의 기여율과는 차이를 보였다. 이는 해염입자 침적량은 가을 > 여름 > 겨울 > 봄의 순으로서 가을철이 가장 높았지만 총 수용성 이온의 침적량에 대한 해염입자의 침적량이 지형

적인 특성과 기상학적인 특성의 차이가 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

4. 요약

해염농축계수는 해양기원인 Cl^- , K^+ 그리고 Mg^{2+} 는 1.0 이상이고 10이하의 분포를 보였으나, Ca^{2+} 와 SO_4^{2-} 는 10 이상의 높은 값을 나타냈으며, SO_4^{2-} 는 상업지역, 공단지역, 주거지역 그리고 농업지역 순으로 조사되었다. 지역별 비해염 성분의 기여율은 F^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , K^+ , Cl^- 그리고 Mg^{2+} 의 순으로 나타났으며, 인위적 기원인 SO_4^{2-} 은 상업지역(97.5%)이 가장 높고 해안지역(71.5%)이 가장 낮게 나타났다. 해염입자의 기여율은 겨울>여름>가을>봄의 순으로서 겨울철(47.4%)이 가장 높고, 봄철(22.4%)이 가장 낮게 나타났다.

참 고 문 헌

- 강병욱, 강공언, 김민영, 1992, 서울시 강하분진 중 수용성 성분의 강하량, 한국대기보전학회지, 8(4), 240~246.
- 이기호와 허철구, 1999, 제주지역 강하먼지의 조성에 관하여:2. 오염원 추정, 한국대기환경학회지, 15(2), 101~111.
- 최재천, 김 산, 이민영, 이선기, 1995, 제주도와 울릉도의 강하분진 중 수용성 성분에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 11(4), 331~337.
- De Miguel, E. *et al.*, 1997, Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: Unleaded petrol and urban lead, *Atmos. Env.*, 31(17), 2733~2740.
- Franson, M.A. *et al.*, 1992, Standard methods for the examination of water and wastewater "Preliminary treatment of samples, 3030 E. Nitric acid digestion", 18th ed., American Public Health Association, Washington.
- Kaya, G. and G. Tuncel, 1997, Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey, *Atmos. Env.* 31(23), 3985~3998.
- Lodge, J.P., 1989, *Methods of Air Sampling and Analysis*, 3rd ed., Lewis Publishers, New York, 440~445.
- Mason, B., 1966, *Principle of Geochemistry*, 3rd ed., Wiley, New York, 21~24.
- Vallack, H.W. and D.E. Shillito, 1998, Suggested guidelines for deposited ambient dust, *Atmos. Env.*, 32(16), 2737~2744.
- Wu, Z.Y., M. Han, Z.C. Lin and J.M. Ondov, 1994, CBAD Study, Year 1 : Sources and Dry deposition of selected elements in Aerosol particles, *Atmos. Env.*, 28(8), 1471~1486.

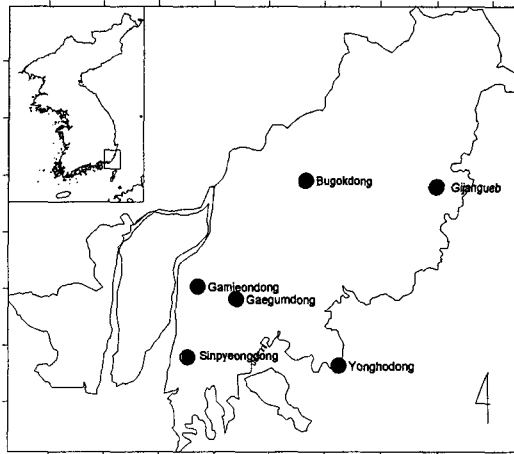


Fig. 1. Map of Busan area. The dustfall monitoring sites are marked as Gamjeondong, Gaegumdong, Sinpyeongdong, Yonghodong, Gijangueb and Bugokdong.

Table 1. Predicted contributions of sea salts to soluble components in dustfall at Busan from March, 1999 to February, 2001.

Site	Seasonal contribution (%)				Annual
	Spring	Summer	Fall	Winter	
Industrial zone	17.4	20.9	5.0	42.2	17.8
Commercial zone	12.3	22.8	3.1	24.7	11.5
Coastal zone	38.4	73.7	55.6	57.6	58.2
Agricultural zone	19.6	22.3	7.9	53.5	16.7
Residential zone	17.6	12.5	7.5	42.4	14.5
Total	22.4	42.4	28.9	47.4	33.4
Cheju*	23.8	33.0	49.0	22.9	32.2

*; Lee and Hu (1999)