

都市大氣粒子狀物質中 汚染成分의 季節的 變動 및 統計的 解析

이 승 일

전국대학교 환경공학과

Seasonal Variation and Statistical Analysis of Particulate Pollutants in Urban Air

Seung-II Lee

Dept. of Environmental Eng., Kon-Kuk University

Abstract

During the period from Mar., 1991 to Feb., 1992 66 TSP samples were collected by Hi-volume air sampler at 1 sampling site in Seoul and the amount of concentration of 21 components(SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Ti, Zn, Zr) were measured. And monthly and seasonal variation were surveyed and the principal component analysis(PCA) were carried out with respect to these amount of pollutants, minimum of visibility and radition on a horizontal surface.

The total amount of soluble ion in water was high in order of $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^-$ and metal ion was high in order of $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Si} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{Ba} > \text{Cr} > \text{Zr} > \text{Ni} > \text{Cd}$. There was Seasonal variation in concentration for SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cl^- , Na, Al, Ca, K, Mg, Fe and Si. It was assumed that the components of the highest concentration on April were depend on yellow sand and the frequency of wind velocity and direction.

As the results of PCA, the amount of pollution components was able to chracterized with two principal components(Z_1 , Z_2). The first principal components Z_1 was considered to be a factor indicating the pollutants originated from natural generation and The second principal components Z_2 was considered to be a factor indicating the pollutants originated from

human work. The monthly concentration of pollutants in TSP, minimum of visibility and radiation on a horizontal surface was possible to evaluate by the use of these two principal components Z_1 and Z_2 .

I. 서 론

각종의 인간활동에 의해 대기중으로 배출된 입자상 또는 가스상물질은 대기중에서 물리적 또는 화학적 반응을 거치면서 성장되어 결국 중력침강, 강수에 의한 세정 또는 이외에 지표면으로 침적이 이루어지며, 이 사이에 직간접적으로 자연 및 생활환경에의 악영향이 발생된다(高橋幹二, 1972; 高橋幹二, 1984). 특히 많은 학자들이 입자상물질 그 자체는 물론, 가스상 물질이 대기중에서 대부분 입자상물질로 성장하는 점을 감안하여 대기입자상물질의 발생시부터 제거사까지의 동정 및 평가에 대한 연구를 진행하여 왔다(Iwamoto et al., 1985; Nunokawa, 1986; Asakuno et al., 1988). 한편 정부차원의 각종 규제정책 및 환경기준강화방침으로 인하여 우리나라 도시대기중 입자상물질의 오염은 다소 개선되고 있지만, 아직은 그 농도수준이나 그 구성성분의 측면에서 해결해야 할 중요한 과제로 되어 있다.

이러한 입자상물질에 관한 오염현상의 해석을 위한 접근방식은 크게 두가지로 나눌 수 있다. 그중 하나는 발생원과 확산기구에 대한 정보를 수집하여 확산모델을 사용하여 오염현상을 시뮬레이션하는 방식이며, 또 다른 하나는 실측된 대기중의 오염성분농도의 변동특성을 인위적 또는 자연적 환경변화와 연계시켜 밝히는 방식을 들 수 있다. 전자의 경우는 부유분진의 Source Model에 의한 평가이고, 후자의 경우는 CMB 또는 주성분분석법 등의 Re-

ceptor Model에 의한 평가라고 할 수 있다(奥野忠一 등, 1981; 허문영 등, 1990).

한편 Hi- Volume Air Sampler에 의해 포집된 대기입자상물질은 그 입경범위가 0.1-100 μm 정도로서 함유된 오염물질의 농도는 그 자체로서 오염도평가지 중요한 인자로 사용되어 왔으며, 이들 입자상물질중에 존재하는 오염물질 성분간의 생성요인 및 생성량에 대한 분포특성과 상관성 등을 조사하기 위한 통계적 방법으로서 다변량분석법중 인자분석 및 중회귀분석이 많이 이용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 서울시내의 1개지점에서 1991년 3월부터 1992년 2월까지 1년간 대기입자상물질을 포집하여 이들 입자상물질에 함유되어 있는 주요 오염성분농도의 월별 및 계절별 농도변화를 파악하고 오염성분간 또는 최단시정거리 및 수평면 일사량과의 상관성 및 요인별 분포특성을 파악하기 위한 인자분석을 실시하였다.

II. 조사방법

1. 測定地點 및 期間

조사기간은 1991년 3월부터 1992년 2월까지 약 1년간으로 하여, 서울시 성동구 모진동 소재 건국대학교 공과대학 옥상(지상 17m)에서 채취하였다(그림1 참조).

2. 試料의 採取

시료로 사용된 대기총부유분진(Total sus-

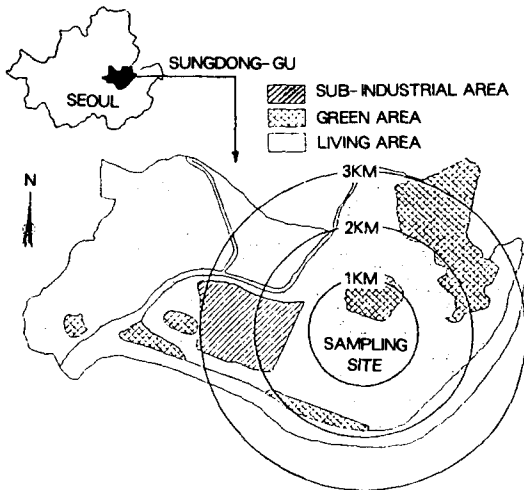


Fig. 1. Map of the sampling site.

pended particulate, 이하 TSP)의 채취는 Hi-Volume Air Sampler(model-120, Kimoto Co., Japan)를 사용하여 정기적으로 총 66회에 걸쳐 1년간 Quartz Microfiber Filter(model QM-A, Whatman International Ltd., England)로 실시하였다.

3. 浮遊粒子狀物質의 成分分析

가. 分析項目

채취된 시료에 대하여 수용성 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- Ion(이하 수용성이온) 및 Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Ti, Zn, Zr이온(이하 금속이온) 등 음이온 3성분과 양이온 18성분에 대하여 분석하였다.

나. 分析法 및 分析裝置

○ 抽出法

－ 수용성이온

포집된 여지로부터 총부유분진중 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- 등 수용성이온의 추출은 초

음파세정기를 사용하여 30°C에서 15분간 증류수에 의해 추출하였으며, 추출한 시료를 Whatman No.41의 여지로 여과한 후 mass-up하여 사용하였다.

－ 금속이온

포집된 여지로부터 금속이온의 추출은 수욕 조중탕기를 사용하여 질산-과산화수소수법으로 100°C에서 1시간동안 추출한 후, 추출된 시료는 Whatman No.41의 여지로 여과한 후 mass-up하여 사용하였다.

○ 分析法 및 裝置

－ 수용성이온

TSP중 수용성이온 SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- 에 대한 농도분석법 및 이때 사용된 흡광광도계는 표 1에 나타낸 바와 같으며, 각 시료에 대하여 각각 3회 분석한 후 평균치를 분석결과로서 사용하였다.

Table 1. Analytical Methods and Device of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- Ion

Item	Analytical Method	Analytical Device
SO_4^{2-}	Turbidimetry Method by $BaCl_2$	UV-VIS Spectrophoto Meter
NO_3^-	Sodium Salicylate Method	(model UV160A, SHIMADZU Co., Japan)
NH_4^+	Indophenol Blue Method	
Cl^-	Mecurry(II) Thiocyanate Method	

－ 금속이온

TSP중 금속이온은 추출된 시료에 대하여 Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Ti, Zn, Zr이온 등 17성분을 대상으로 Inductively Coupled Plasma(ICP) Emission Spectroscopy(model LABTAM-8440, LABTAM Co., Australia)를 사용하여 분석하였다.

4. 統計的 處理

TSP중 이온성분들의 통계적 처리는 Personal Computer를 사용하여 실시하였고 주성분분석은 SPSS/PC Program을 이용하여 실시하였다.

서울시 중앙기상대에서 관측된 최단시정(Minimum of Visibility, 이하 VIS) 및 수평면일사량(Radition on a Horizontal Surface, 이하 RAD) 측정치는 각각 표 2와 표 3에 나타낸 바와 같으며, 바람장미는 그림 2에 나타낸 바와 같다(기상청, 1991-1992).

5. 氣象資料

약 1년의 TSP 조사기간중 시료채취 시간별

Table 2. Minimum of Visibility in Seoul (unit : km)

Day	'91(month)										'92	
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2
1		10.0							11.0	5.5		
2		8.0						7.0	6.5			
3		8.5				5.3					8.5	
4	6.5			4.8	6.0				12.5	6.5		
5	3.1			5.5	8.5				11.5			
6			11.5		5.5						10.5	
7			8.7								6.5	
8		10.0	6.3						17.5			
9		6.0					8.0	12.5			11.5	
10		8.0		4.5				6.0			10.0	
11				10.0				9.0		15.0		12.5
12	10.0					15.0				13.5		10.0
13	10.0					5.3				11.5		
14				10.5		5.3			13.5	14.5	9.0	11.0
15	8.0	11.0	7.5	8.0					11.0		7.8	4.7
16	8.0	5.3	11.5				20.0					
17		5.3	16.0	7.5			16.5					
18	8.0			13.5			13.5	15.0	6.0			
19	8.0			12.5		5.0		17.5	10.0			
20						12.5					11.0	
21						16.5			11.5		10.0	8.5
22	13.5	11.5	8.5						13.5	8.0		8.5
23	7.0	11.0	17.5						12.5	9.5		
24		7.0	11.3	9.0				8.5	12.0		7.3	11.0
25				9.0				7.0		8.5	6.5	11.0
26	9.1			5.5		22.5				6.5		
27	11.5					25.0				10.5		
28			17.5						11.0	6.0		
29	6.0	19.0	12.5		17.5				10.5			
30	10.0	7.5			10.0		10.0					
31					4.3							
mean	8.47	9.15	11.71	8.36	8.16	13.39	10.94	12.57	9.72	8.92	8.60	9.65
min.	3.1	5.3	6.3	4.5	4.3	5.0	6.0	7.0	5.5	6.5	6.5	4.7
max.	13.5	19.0	17.5	13.5	17.5	25.0	20.0	17.5	15.0	11.5	11.0	12.5
SD	2.54	3.52	3.91	2.96	4.57	7.86	4.73	2.78	3.17	2.11	1.71	2.42

Table 3. Radition on a Horizontal Surface per a day in Seoul

day	'91(month)											'92	
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	
1		19.57							7.66	6.13			
2		18.78						10.91	4.88				
3		17.54			17.29					7.50			
4	10.08			18.24	18.92				8.55	5.83			
5	10.18			18.03	24.21				8.64				
6			3.50		21.09					3.19			
7			3.29							3.13			
8		15.91	16.79					13.86					
9		16.81					13.87	14.58		7.01			
10		9.44		12.21			8.78			2.20			
11				2.58			6.90		8.99		5.83	10.86	
12	17.33					17.94			6.71		3.90	1.47	
13	12.86					15.46			9.62				
14				22.55		16.29		14.42	9.79		7.32	8.58	
15	7.89	11.13	17.28	17.46				11.78			6.24	9.22	
16	0.92	19.09	9.87				18.02						
17		6.10	24.97	15.66			11.08						
18	10.21			20.06			17.10	9.30	6.27				
19	14.66			19.10		9.72		13.83	4.97				
20						16.96					8.05		
21						20.93		11.77			6.35	13.42	
22	10.82	16.60	22.05					14.13	3.30			10.47	
23	15.46	17.91	23.07					8.30	6.28				
24		20.84	5.12	16.44			12.43	8.83			5.76	10.50	
25				15.73			8.40		6.59		8.25	13.99	
26	15.91			9.23		19.82			8.62				
27	0.55					22.32			5.83				
28			22.79					10.46	5.59				
29	8.43	18.40	20.01		11.20			10.12					
30	17.72	18.82			10.63		7.93						
31					7.97								
AVG.	10.930	16.210	15.340	15.608	15.901	17.430	11.612	13.443	8.105	4.999	5.683	6.970	
MIN.	0.55	6.10	3.29	2.58	7.97	9.72	6.90	10.91	4.88	2.20	3.90	1.47	
MAX.	17.72	20.84	24.97	22.55	24.21	22.32	18.02	14.58	9.79	7.50	7.32	10.86	
STD.	5.177	4.126	7.980	5.157	5.603	3.657	3.820	1.486	1.539	1.959	1.400	3.999	

III. 結果 및 考察

1. TSP 및 이온成分濃度

조사기간중 채취된 TSP중 4가지 수용성이온 및 17가지의 금속이온성분의 1년간 총 66회에 걸친 측정치에 대한 월평균농도는 표 4 및 그림 3에 나타낸 바와 같다.

1991년 3월부터 1992년 2월까지 1년간의 조사기간중 TSP의 월평균농도는 147.8-350.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (연평균 235.1) 정도로서 연간 환경기준치 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 1.6배 초과하고 있는 것으로 분석되었으며, 이러한 농도는 박성은과 정용(1992)이 1990년과 1991년에 서울시 신촌 지역에서 측정한 TSP의 연평균농도는 201.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 신은상(1990)이 1988년부터 1990년 사이에 동일지점에서 측정한 TSP의 연평균농도 192 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 다소 높은 수준을 보였다. 또한 Uchiyama S.(1990)가 일본의千葉市에서 1987년부터 1988년까지 측정한 TSP의 농도인 50.3-103.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 Asakuno 등이 제시한 1974년부터 1986년까지 일본의 도쿄를 비롯한 6개 도시내 40개소의 대기오염측정소에서 측정한 TSP의 연평균농도가 모두 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하인 점(Asakuno et al., 1988)을 감안하면 서울시의 TSP농도는 상당히 높은 수준임을 알 수 있다.

또한 4가지 수용성이온의 1년간 월평균 농도는 각각 SO_4^{2-} 이 22.4-56.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (연평균 38.5), NO_3^- 이 5.2-14.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (연평균 9.2), NH_4^+ 이 3.7-13.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (연평균 7.3), Cl^- 이 1.9-14.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (연평균 6.8)로서 성분별 연평균 농도수준은 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^-$ 순으로 SO_4^{2-} 이 가장 높게 나타났으며, 이들 4가지

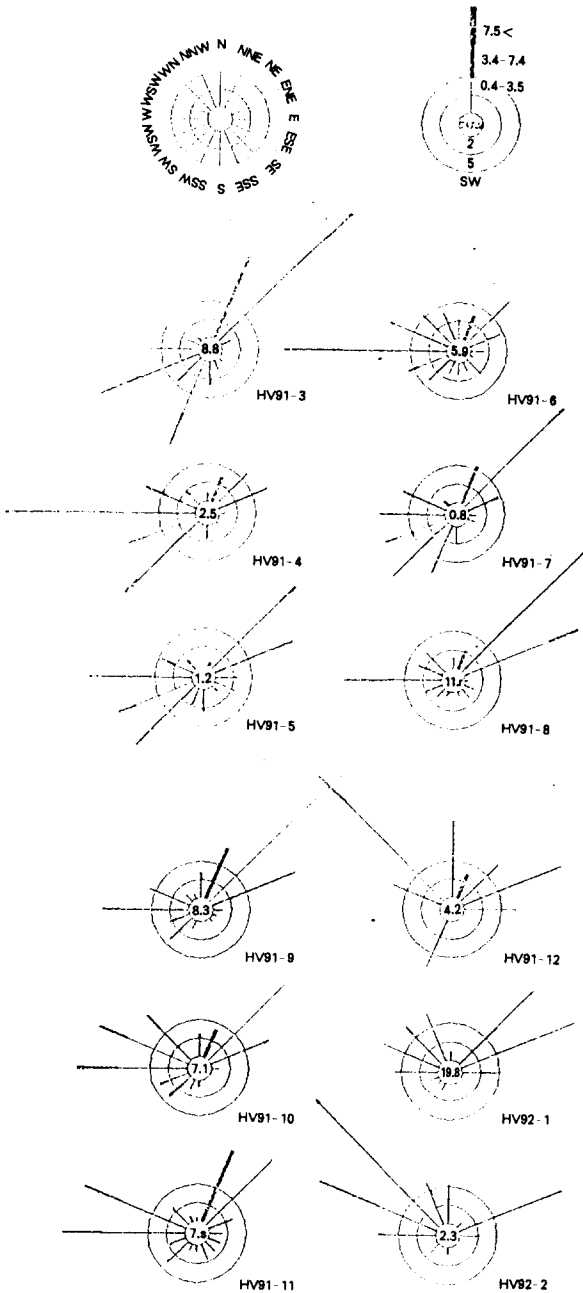


Fig. 2. Windrose in Seoul from Mar./91 to Feb./92

Table 4. Monthly concentrations of TSP and particulate SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , metal ion in the atmosphere and variations of min. of visibility and radiation on a horizontal surface in Seoul.

Month	n ¹⁾	VIS. ²⁾	RAD. ³⁾	TSP	LT. ⁴⁾	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Cl^-
91.3	5	8.92	10.86	212.54	48.20	33.19	6.90	5.25	2.86
91.4	10	9.14	16.74	350.27	63.43	39.65	10.62	6.76	6.40
91.5	7	11.83	14.64	170.66	33.25	22.40	5.20	3.74	1.92
91.6	7	8.80	15.94	251.33	61.69	36.19	14.35	7.69	3.46
91.7	4	8.43	15.25	147.70	44.75	28.69	8.17	5.63	2.27
91.8	5	14.22	17.19	189.58	53.49	37.62	8.66	3.97	3.24
91.9	6	11.02	11.59	202.62	58.92	36.41	11.16	5.51	5.83
91.10	7	11.89	11.98	209.73	52.47	33.32	6.78	4.81	7.56
91.11	6	10.35	7.14	235.56	76.16	47.23	10.89	8.74	9.31
91.12	3	9.10	4.62	293.68	96.46	56.80	13.85	11.16	14.65
92.1	3	8.80	7.00	253.42	81.13	49.24	7.62	13.34	10.93
92.2	3	9.23	9.01	183.97	72.80	41.83	5.87	11.36	13.75
Avg.		10.143	11.829	225.089	61.895	38.547	9.172	7.329	6.848
Min.		8.425	4.623	147.701	33.249	22.399	5.197	3.735	1.918
Max.		14.220	17.188	350.271	96.458	56.803	14.345	13.338	14.654
STD		1.690	4.036	53.834	16.733	8.944	2.870	3.034	4.269

Month	MT. ⁵⁾	Al	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K
91.3	28.75	3.57	0.12	7.35	ND ⁶⁾	0.02	0.21	5.10	1.80
91.4	48.28	6.29	0.21	12.24	0.01	0.03	0.33	8.96	2.73
91.5	22.22	2.66	0.08	5.92	ND	0.02	0.22	4.09	1.42
91.6	37.88	4.21	0.13	9.27	ND	0.02	0.27	6.51	1.94
91.7	32.00	1.84	0.08	5.92	ND	0.02	0.21	3.31	1.03
91.8	40.69	3.04	0.09	5.61	ND	0.03	0.20	5.03	1.27
91.9	44.26	2.81	0.10	6.21	ND	0.03	0.28	4.72	1.52
91.10	41.34	3.19	0.12	7.10	ND	0.02	0.21	4.85	1.58
91.11	26.64	3.05	-	6.84	ND	0.03	0.26	4.55	1.72
91.12	24.55	3.50	-	6.98	0.01	0.02	0.27	5.16	1.55
92.1	10.73	2.26	-	2.00	ND	ND	0.14	2.86	0.44
92.2	36.28	3.76	-	9.40	0.01	0.01	0.11	3.94	1.53
Avg.	32.802	3.348	0.117	7.070	0.004	0.020	0.225	4.921	1.544
Min.	10.728	1.838	0.080	1.999	0.001	0.004	0.111	2.858	0.441
Max.	48.277	6.292	0.212	12.243	0.007	0.030	0.332	8.956	2.728
STD	10.272	1.083	0.040	2.388	0.002	0.008	0.059	1.516	0.519

Month	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Ti	Zn	Zr
91.3	1.40	0.23	2.50	0.03	0.39	5.19	0.19	0.60	0.05
91.4	2.21	0.34	3.86	0.07	0.56	9.13	0.30	1.00	0.01
91.5	1.01	0.12	1.84	0.02	0.30	3.93	0.14	0.45	ND
91.6	1.55	0.18	6.44	0.03	0.28	6.12	0.23	0.69	ND
91.7	0.74	0.10	15.10	0.02	0.21	2.89	0.11	0.43	ND
91.8	1.10	0.16	18.98	0.02	0.31	4.20	0.16	0.50	ND
91.9	1.06	0.12	21.85	0.02	0.44	4.39	0.15	0.54	ND
91.10	1.21	0.13	19.74	0.03	0.32	2.26	0.17	0.48	0.04
91.11	1.13	0.13	7.65	0.04	0.44	-	0.15	0.62	0.02
91.12	0.96	0.12	4.60	0.04	0.42	-	0.18	0.73	0.01
92.1	0.55	0.06	1.67	0.01	0.27	-	0.08	0.41	0.08
92.2	1.91	0.11	14.80	0.04	0.26	-	-	0.41	-
Avg.	1.236	0.150	9.919	0.032	0.350	4.763	0.169	0.572	0.021
Min.	0.546	0.063	1.668	0.009	0.214	2.256	0.084	0.408	0.001
Max.	2.213	0.341	21.853	0.070	0.559	9.126	0.302	1.002	0.084
STD	0.451	0.071	7.315	0.015	0.095	2.000	0.055	0.165	0.026

- 1) n : Sampling times
- 2) VIS. : Minimum of visibility, km
- 3) RAD: Radiation on a horizontal surface, MJ/m².
- 4) I.T. : SO₄²⁻ + NO₃⁻ + NH₄⁺ + Cl⁻
- 5) M.T. : Sum of metal's conc.
- 6) ND : No detected

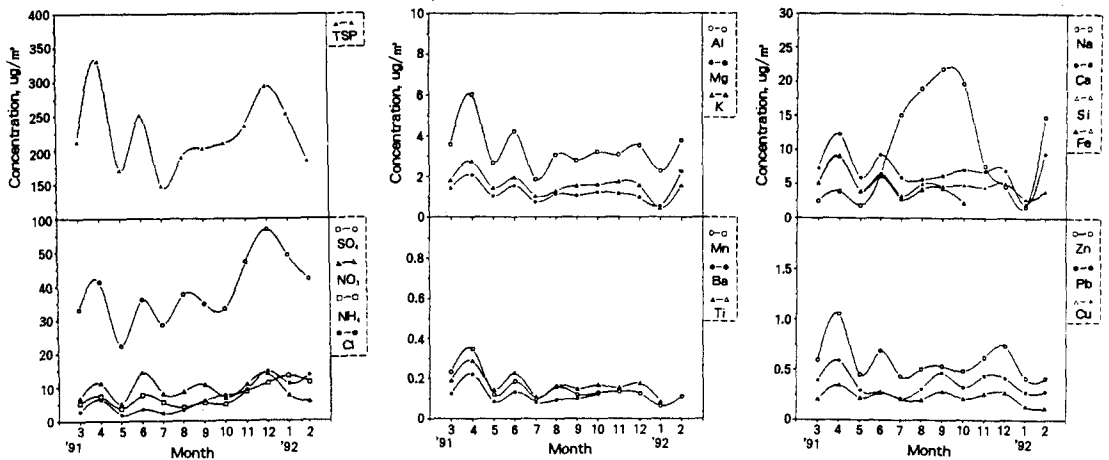


Fig 3. Monthly concentrations of TSP and particulate SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Cl⁻ and metal ion in the atmosphere.

수용성 이온의 연평균 합계농도는 33.3-96.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (평균 61.9)로 TSP에 대하여 연평균 26%를 점하고 있는 것으로 나타났다. 4가지

수용성이온에 대한 구성비는 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 및 Cl⁻ 성분이 각각 62.3, 14.9, 11.8 및 11%의 함유비를 보이고 있어 미국, 일본

등 선진국의 경우와는 달리 SO_4^{2-} 성분이 상당히 많이 함유되어 있음을 알 수 있었다.

한편 17가지 금속이온농도의 경우는 Al이 $1.8\text{--}6.3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (연평균 3.3), Ba이 $0.08\text{--}0.2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (연평균 0.17), Ca이 $2.0\text{--}12.2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (연평균 7.1), Cu가 $0.1\text{--}0.3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (연평균 0.2), Fe이 $2.9\text{--}8.6\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (연평균 4.9), K이 $0.4\text{--}2.7\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (연평균 1.5), Mg이 $0.5\text{--}2.2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (연평균 1.2), Mn이 $0.1\text{--}0.3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (연평균 0.2), Na이 $1.7\text{--}21.9\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (연평균 9.9), Pb이 $0.2\text{--}0.6\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (연평균 0.4), Si가 $2.3\text{--}9.1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (연평균 4.8), Ti이 $0.1\text{--}0.3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (연평균 0.2), Zn이 $0.4\text{--}1.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (연평균 0.6) 등으로 조사되었으며, 이외의 Cd, Cr, Ni 및 Zr 성분들의 연평균농도는 $0.1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하로써 다른 성분에 비하여 상당히 낮은 극미량 수준으로 조사되었다. 이들 금속이온들이 $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Si} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{Ba} > \text{Cr} > \text{Zr} > \text{Ni} > \text{Cd}$ 순으로 고농도로 함유되어 있었으며, Na, Ca, Si, Fe 및 Al의 경우 연평균농도가 $3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상으로, K 및 Mg성분의 경우 $1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상으로, Zn, Pb, Cu, Ti, Mn 및 Ba 성분의 경우 $0.1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상으로 나타났으며, Cr, Zr, Ni 및 Cd의 성분의 경우는 대체로 최소검출한계 농도인 $1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하의 수준으로 함유되어 있음을 알 수 있었다. 이들 17가지 금속이온들의 연평균합계 이온의 농도는 $10.7\text{--}48.3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (평균 32.8)로서 TSP에 대하여 약 15%를 점하고 있는 것으로 나타났다. 한편 이전의 많은 연구자(Kanowaki, 1979; Iwamoto et al., 1985)들에 의해 보고된 사항으로서, 해염이나 토양발생 등 자연발생원에 의해 기여되는 금속성분으로 여겨지는 Na, Ca, Si, Al, Fe, K,

Mg 성분들은 다른 금속이온들에 비해 상당히 높게 나타난 반면, 산업시설 및 이동배출원 등 인공발생원에 의해 기여된다고 여겨지는 Zn, Pb, Cu 등은 자연적 발생원에 의한 성분보다 낮은 농도수준으로 조사되었으나 청정대기에 비하여 어느 정도 뚜렷한 수준이 함유되어 있음을 알 수 있었다.

2. 月別 및 季節別 TSP 및 이온成分濃度

측정기간중 TSP농도와 TSP내 함유된 수용성이온 및 금속이온성분의 계절별 농도변화는 표 5 및 그림 4에 나타났다. 표 4에 나타낸 바와 같이 TSP농도의 월별변화는 4월에 가장 높게 나타난 반면, 7월 가장 낮게 분석되었고 계절적으로는 표 5에서와 같이 여름철에 $196.2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 낮게 나타난 반면, 겨울철 및 봄철에 각각 $243.7\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, $244.5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 연간을 통하여 높은 수준의 농도로 나타나 뚜렷한 계절적인 변동을 보이고 있다. 도시대기내 TSP의 발생은 대체로 해염 및 토양으로부터의 비산에 의한 것과 산업시설, 이동배출

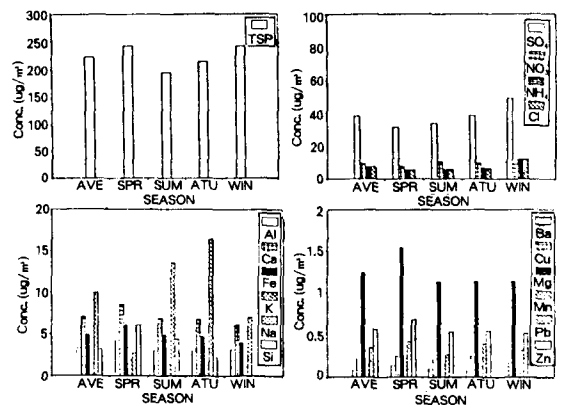


Fig. 4. Seasonal concentrations of TSP and particulate SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- and metal ion in the atmosphere.

Table 5. Seasonly concentrations of TSP and particulate SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , metal ion on the atmosphere in Seoul.

Item	SPR.	SUM	ATU.	WIN.
TSP	244.49	196.20	215.97	243.69
I.T.	48.29	53.31	62.51	83.46
SO_4^{2-}	31.75	34.17	38.98	49.29
NO_3^-	7.57	10.39	9.61	9.11
NH_4^+	5.25	5.76	6.35	11.95
Cl^-	3.73	2.99	7.57	13.11
M.T.	33.08	36.86	37.41	23.85
Al	4.17	3.03	3.02	3.17
Ba	0.14	0.10	0.07	0.00
Ca	8.50	6.93	6.72	6.13
Cd	0.00	0.00	0.00	0.01
Cr	0.02	0.02	0.03	0.01
Cu	0.25	0.22	0.25	0.17
Fe	6.05	4.95	4.71	3.99
K	1.98	1.41	1.61	1.17
Mg	1.54	1.13	1.13	1.14
Mn	0.23	0.15	0.13	0.10
Na	2.73	13.51	16.41	7.02
Ni	0.04	0.02	0.03	0.03
Pb	0.42	0.27	0.40	0.32
Si	6.08	4.40	2.22	0.00
Ti	0.21	0.17	0.16	0.09
Zn	0.68	0.54	0.55	0.52
Zr	0.02	0.00	0.02	0.03

원 및 난방시설에서의 화석연료의 연소가스에 의한 것을 들 수 있으며, 대기중 제거기구는 강수에 의한 세정과 중력침강을 들 수 있다. 따라서 겨울철에 TSP의 농도가 높은 것은 화석연료의 사용량이 늘어난 영향에 의한 것으로 생각되고 봄철의 경우는 그림 2에서 보는 바와 같이 우리나라에서 연간을 통하여 비교적 바람이 많이 부는 시기일뿐만 아니라, 북서풍계열의 바람이 우세한 시기로서, 특히 4월의 경우는 우리나라에서 황사현상이 관측되는

시기로서 이에 의한 영향을 받은 것으로 판단된다. 한편 여름철에 TSP농도가 낮게 관측된 것은 우리나라의 경우 여름철은 홍수기가 포함되어 있어 빈번한 강수에 의한 세정작용이 활발하게 이루어지고 먼지의 재비산이 억제된 때문인 것으로 생각된다.

수용성 이온 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- 들의 계절별 변화는 황산염, 암모늄염 및 염화물의 경우 각각 동계에 $49.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $11.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 및 $13.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높았고 질산염은 하계에 $10.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 반면 황산염, 질산염 및 암모늄염의 경우 춘계에 각각 $31.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $7.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $5.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로, 염화물의 경우 하계에 $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 가장 낮았으며, 대체로 SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cl^- 성분의 경우 겨울철이 타계절보다 월등히 농도가 높은 계절적인 변동을 보인 반면, NO_3^- 성분은 뚜렷한 계절변화를 나타내지 않았다.

SO_4^{2-} 성분의 발생원은 해염입자중의 Na_2SO_4 이나 MgSO_4 , 입자중의 CaSO_4 등의 1차 발생과 SO_2 가스가 대기중에서 산화되어 생성된 황산미스트나 황산염입자 등의 2차생성이 지배적이라고 할 수 있다(Whitby K. T., 1978). 따라서 SO_4^{2-} 성분이 계절적으로 동계에 가장 높은 농도를 보인 것은 우리나라의 경우 아직 원유탈황이 충분히 이루어지지 않고 동계에 난방용 화석연료의 사용이 급증하는 점을 감안하면, 대기중 농도는 화석연료의 사용량과 매우 깊은 상관성이 있는 것으로 추측된다.

대기TSP중 NO_3^- 성분은 Kadowaki(1976)에 의하면 대체로 대기중에서 HNO_3 가스와 HN_3 가스와의 반응에 의해 생성된 NH_4NO_3 에 의하거나 HNO_3 가스와 해염입자와의 반응에 의해 생성된 NaNO_3 에 의해 기여되고 있다고

보고한 바 있고 Stelson 등(1979) 및 Hara 등은 열역학적인 해석에 의해 NH_4NO_3 및 NaNO_3 성분은 상온에서 증기압이 비교적 높은 물질이므로 기온이 낮은 동계에는 입자상물질로 존재하고 기온이 높은 여름철에는 가스상물질로 존재한다고 보고한 바 있으며, Appel (1981)도 도시대기중에 존재하는 질소산화물 중 상당 부분이 기온이 높은 여름철에는 가스상의 HNO_3 로 기온이 낮은 겨울철에는 입자상의 질산염으로 존재하는 경향이 뚜렷하기 때문에 도시대기중 NO_3^- 성분은 비교적 동계가 하계보다 높은 계절적인 변동을 보이고 있다고 지적한 바 있다. 그러나 본 연구에서 분석된 대기TSP중 NO_3^- 성분의 농도는 표 4 및 표 5에 나타난 월별 및 계절별 평균농도에서 보는 바와 같이 봄철이 $7.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 낮은 반면 타계절은 $9.11-10.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비슷한 수준으로서 기온과는 특별한 상관성을 발견할 수 없었으며, 풍향 및 풍속과도 특별한 상관성을 찾을 수가 없었다. 따라서 향후 이에 대한 보다 심층적인 연구가 요구된다고 하겠다.

도시대기중 NH_4^+ 성분은 대부분 해양, 호수 및 토양 등의 미생물의 활동에 의한 자연발생원으로부터 배출된 암모니아가스가 대기 중에서 다른 오염성분과의 2차생성에 의해 주로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 및 NH_4Cl 의 형태로 기여되며, 자연발생원에 의해 대기중으로 배출된 NH_3 가스는 여름철이 겨울철보다 배출량이 훨씬 많다. 본 연구기간중 측정지점에서의 NH_4^+ 성분 농도는 겨울철에 $11.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 타계절의 $7.57-10.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비하여 월등히 높은 뚜렷한 계절적인 변동을 알 수 있었다. 이는 Matsumoto 등(1986)에 의해 지적된 바와 같

이, 주로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 및 NH_4Cl 등의 형태로 존재하는 NH_4^+ 성분의 대기열역학적 성상에 의해 여름철보다 기온이 낮은 겨울철에 입자상물질로 존재하는 경향이 월등히 우세하기 때문에 NH_4^+ 성분의 대기중 농도는 겨울철이 높게 나타났다는 내용과 비교적 일치했다.

도시대기중 Cl^- 성분은 해염입자에 의한 자연발생과 폐기물의 소각 등에 의한 인공발생원에 의해 기여된다고 할 수 있다(Takana et al., 1984; Uchiyama, 1990). 본 연구결과 Cl^- 성분은 겨울철에 $13.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높았고 여름철에 2.99로 가장 낮았으며, 이외의 봄철과 가을철에 각각 $3.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $7.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서, 계절적 변화는 황산염 및 암모늄염과 유사한 경향을 보이고 있으며, 특히 동계에서 타계절보다 월등히 높은 농도를 보이고 있다. 이러한 경향은 Matsumoto 등(1986)이 보고한 바와 같이 상온에서 높은 증기압을 가지고 있는 NH_4NO_3 성분이 겨울철보다 여름철에 가스상 NH_3 와 HNO_3 으로 더 많이 해리되고, 이렇게 생성된 가스상 HNO_3 은 이어 해염입자인 NaCl 과 반응하여 NaNO_3 과 가스상 HCl 을 생성하여 입자상 NaCl 을 감소시키며, 또한 Cl^- 성분의 또 다른 형태인 NH_4Cl 의 경우도 기온이 높을수록 가스상 NH_3 와 HCl 의 형태로 존재하는 경향이 크기 때문에 기온이 낮은 겨울철에 Cl^- 성분의 농도가 높은 것으로 평가된다.

금속이온의 경우 Al, Ca, Fe, K, Mg 및 Si 등은 봄철의 농도가 각각 4.2, 8.5, 6.1, 2.0, 1.5 및 $6.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높게 나타난 반면 Na를 제외한 다른 성분의 경우 뚜렷한 계절별 변화는 볼 수 없었다. 특히 Al, Ca, Fe, K,

Mg 및 Si 성분들은 주로 자연발생에 의해 기여된 성분들로서, 이들 성분의 월별 농도가 특히 4월경에 가장 높았던 점을 감안하면 주로 봄철에 발생하는 황사현상과 매우 밀접한 연관이 있는 것으로 생각된다.

3. TSP成分의 主成分分析

주성분분석(principle component analysis)은 상호간에 상관성이 있는 여러 종류의 특성치를 가진 정보를 서로 상관성이 없는 소수그룹의 집단특성치로 분류, 요약하는 통계분석으로서 본 연구에서는 TSP중에 함유되어 있는

성분치의 상관관계를 이용하여 TSP내의 각 성분들의 특성을 밝히기 위하여 실시하였다.

1년간 총 66회 채취된 TSP중에 함유된 총 22종의 성분(TSP, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , Na, Ca, Si, Fe, Al, K, Mg, Zn, Pb, Cu, Ti, Mn, Ba, Cr, Zr, Ni, Cd)과 채취당시에 관측된 기상자료(최단시정, 수평면일사량) 2종을 변량으로 하여 주성분분석을 실시하였다.

TSP성분 및 기상자료 등 총 24종에 대한 성분농도 및 관측치를 변량으로 한 상관행렬에 의해 얻어진 고유치, 고유벡터, 인자부하량 및 누적기여율은 표 6에 나타낸 바와 같다.

Table 6. Principle component analysis relating to inorganic ions in TSP and VIS. and RAD.

	Eigen vector		Factor loading		Contribute rate(%)		
	Z ₁	Z ₂	Z ₁	Z ₂	V ₁	V ₂	ΣV ¹⁾
VIS	-0.459	0.484	-0.116	-0.791	0.013	0.626	0.639
RAD	0.263	0.641	0.495	-0.175	0.245	0.031	0.275
TSP	0.936	0.19	0.886	0.317	0.784	0.100	0.885
SO ₄ ⁻	0.744	-0.356	0.396	0.712	0.157	0.507	0.664
NO ₃ ⁻	0.660	-0.380	0.275	0.849	0.075	0.721	0.796
NH ₄ ⁺	0.737	-0.449	0.334	0.884	0.111	0.782	0.894
Cl ⁻	0.614	-0.271	0.389	0.197	0.152	0.038	0.191
Al	0.922	0.352	0.957	0.208	0.916	0.043	0.959
Ba	0.745	0.096	0.691	0.276	0.478	0.076	0.553
Ca	0.919	0.284	0.914	0.297	0.836	0.089	0.925
Cd	0.906	-0.219	0.644	0.586	0.415	0.343	0.758
Cr	0.712	-0.323	0.424	0.322	0.179	0.104	0.284
Cu	0.831	-0.299	0.539	0.523	0.290	0.280	0.570
Fe	0.960	0.224	0.919	0.308	0.846	0.095	0.940
K	0.901	0.08	0.804	0.372	0.647	0.139	0.786
Mg	0.880	0.399	0.943	0.176	0.890	0.031	0.921
Mn	0.873	0.14	0.847	0.239	0.718	0.058	0.775
Na	-0.126	-0.434	-0.346	-0.072	0.119	0.005	0.125
Ni	0.886	-0.097	0.738	0.334	0.544	0.113	0.657
Pb	0.723	-0.350	0.478	0.369	0.228	0.135	0.364
Si	0.907	0.366	0.952	0.183	0.907	0.034	0.940
Ti	0.902	0.300	0.948	0.210	0.898	0.044	0.942
Zn	0.849	-0.280	0.595	0.506	0.354	0.256	0.610
Zr	0.048	-0.164	0.053	-0.027	0.003	0.001	0.003
Eigen value		14.289	2.631				
C.C.R.(%) ²⁾		59.500	70.500				

1) $\Sigma V = (v_1 + v_2)$

2) Cumulative Contribution Rate

주성분분석 대상변량의 고유치를 제1주성분 Z_1 이 14.3, 제2주성분 Z_2 가 2.63으로, Z_1 이 전체의 분산에 59.5%, Z_2 가 11.0%로서 Z_2 까지 총 70.5%의 누적기여율이 있는 것으로 나타났다. 따라서 총 24종의 대상변량에 대하여 2개의 주성분이 지표화된 것으로 하였다.

주성분분석에 의해 얻어진 제1주성분 Z_1 의 인자부하량은 VIS 및 Na를 제외하고 제2주성분 Z_2 는 VIS, RAD, Na 및 Zr를 제외하고 양의 값으로 나타났다. TSP의 농도와 TSP내 오염성분의 농도는 서로 비례하고 대기중 TSP의 농도가 증가하면 햇빛의 산란성이 증가하여 시정이 짧아지기 때문에 TSP농도와 오염성분의 농도는 VIS와 반비례하여 VIS의 인자부하량은 음의 값으로 나타났다. 그리고 TSP내 각 오염성분들의 농도가 높은 경우 주성분 Z_1 , Z_2 에 대하여 인자부하량도 커지게 되

기 때문에 Z_1 , Z_2 모두는 총체적으로 대기오염도에 관계하는 인자라고 할 수 있다. Na성분의 경우 뚜렷한 상관성을 발견할 수 없었고 Zr의 경우 대기TSP중 농도가 한계측정치 이하의 농도수준으로서 정확한 측정이 이루어지지 않은 것으로 판단된다.

또한 대상변량의 각 주성분 Z_1 및 Z_2 에 대한 기여율을 파악하기 위하여 제1주성분 Z_1 의 인자부하량을 횡축에, 제2주성분 Z_2 의 인자부하량을 종축으로 하여 21개의 TSP성분 및 2개의 기상자료의 각 변량을 Plot하여 그림 5에 제시하였다. 그림 5에 나타난 바와 같이 총 23개의 변량중 Ca, Si, Fe, Al, K, Mg, Ti, Mn, Ba 및 Ni 등의 1그룹과 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 등의 2그룹으로 구분하는 것이 가능하다. 제1그룹의 경우 주로 TSP중의 함유농도가 높고 봄철에 최저농도를 보이는 반면, 제2

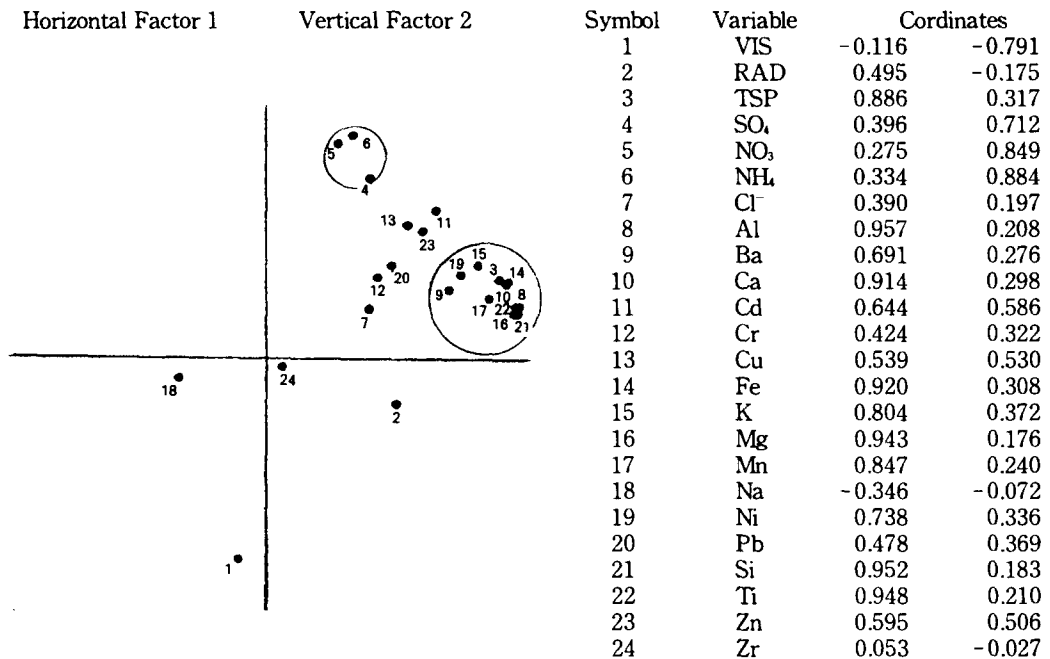


Fig. 6. Factor loading of each Component for the first principal component(z_1) and the second principal component(z_2).

그룹의 경우 주로 TSP중의 함유농도가 낮고 봄철에 최고농도를 보이는 경향이 있다.

또한 Z_1 의 인자부하량은 도시대기 입자상물 질중 주로 자연발생원에 의해 기여된 성분이라고 여겨지는 Al, Ca, Mg, Mn, Si, Fe, K 성분에 대하여 큰 반면, Z_2 의 인자부하량은 인공발생원에 의한 기여가 큰 성분이 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 등에서 큰 점을 고려하면 제1주 성분 Z_1 은 토양등 자연적 발생원의 오염물질로, 제2주 성분 Z_2 는 자동차 또는 연소시설 등 인위적인 발생원의 오염물질로 추정된다.

그리고 나머지 Cd, Cu, Pb, Zn, Zr 등은 제1그룹과 제2그룹의 중간적 성질을 가진 성분들로서 뚜렷한 계절적인 변동성을 보이고 있지 않는 성분들이라고 할 수 있으며, 연간 측정치에 대한 표준편차가 큰 성분들로서 측정치의 신뢰성이 다소 떨어지는 성분들이다. Na의 경우는 그 발생원이 해염입자로서 보고 되어 있으나 측정기간 동안의 농도변화가 다른 성분에 비하여 매우 큰 상태로서 풍속, 풍향 등 공기의 이동성에 의한 요인으로 판단되나 본 연구에서는 특별한 계절적 변동요인이나, 타 오염성분과의 상관성 등을 추정할 수 없었다. 또한 최단시정, VIS는 Na 및 Zr성분을 제외한 전성분농도에 의해 영향을 받는 것으로 생각되며, 특히 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 등의 성분에 의한 영향이 큰 것으로 판단된다. 일사량, RAD와 TSP성분과의 관계는 계절적인 변동성의 경우에서 오염성분과 상관성이 있는 것으로 추정된다.

IV. 結 論

1991년 3월부터 1992년 2월까지 1년간 서

울시 성동구 모진동 전국대학교 교정에서 Hi-Volume Air Sampler를 사용하여 66회에 걸쳐 TSP를 포집한 후 4가지의 수용성 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- 및 17가지의 금속성분의 농도를 분석하였다. 그리고 이러한 대기부유분 중 주요성분농도의 월별 및 계절별 변동을 조사하고 이들 측정치와 최단시정 및 수평면 일사량에 대하여 주성분분석법에 의한 통계처리를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

TSP중 오염성분의 연평균농도는 4가지 수용성이온의 경우, $SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Cl^-$ 순으로, 금속성분의 경우는 $Na > Ca > Si > Fe > Al > K > Mg > Zn > Pb > Cu > Ti > Mn > Ba > Cr > Zr > Ni > Cd$ 순으로 높은 수준을 보였다. 또한 SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cl^- 의 성분과 Na, Al, Ca, K, Mg, Fe 및 Si의 성분들은 뚜렷한 계절변화를 확인할 수 있었으며, 수용성성분 중 주로 인공발생원인 화석연료의 연소에 의해 배출되어진다고 판단되는 SO_4^{2-} 및 NO_3^- 이 높은 수준을 보인 반면, 금속성분의 경우는 주로 자연발생원인 해염입자나 토양에 의해 기여된다고 판단되는 성분인 Na, Ca, Si, Al, K 및 Mg 성분 등이 높은 경향을 보였다. 특히 4월에 가장 고농도를 보인 일부 금속성분의 경우 황사에 의해 기여된 것으로 판단되며, 풍속 및 풍향빈도에도 영향을 받은 것으로 추정된다.

주성분분석법에 의해 도시대기 TSP중 수용성이온 및 금속성분은 대부분 2개의 주성분 (Z_1 , Z_2)으로 지표화하는 것이 가능하며, 제1주 성분은 자연적 발생원의 오염물질을, 제2주 성분은 인위적 발생원의 오염물질을 표시하는 인자로 여겨진다. 이들 2개의 주성분 Z_1 , Z_2 를 사용하여 TSP중 수용성성분 및 금속성분의

월별농도, 최단시정 및 일사량과 발생원기여를 평가할 수 있었다.

參考文獻

1. 기상청(1991-1992), 서울시 일일지상관측표.
2. 박성은, 정용(1992), 서울시 대기 부유분진의 농도와 다환방향족 유기물질에 의한 발암 위해성, 한국대기보전학회지, 8(4), 247-256.
3. 신은상(1990), 대기부유분진에 대한 토양 입자의 기여율에 관한 연구, 건국대학교 대학원, 28-47.
4. 허문영, 유기선, 김경호, 손동현(1990), 대기부유분진중 미량유해물질들의 통계적 오염해석, 한국대기보전학회지, 6(2), 155-160.
5. 高橋幹二(1984) 應用エアロゾル學, 1판, 養賢堂, 68-94.
6. 高橋幹二(1972) エアロゾル, 1판, 養賢堂, 196-224.
7. 奥野忠一, 久米均, 芳賀敏郎, 吉澤正(1981) 多變量解析法, 改定版, 日科技連出版社, 159-258.
8. Appel B. R., Yokiwa Y., Haik M.(1981) Sampling of Nitrates in Ambient air, Atmos. Environ., 15, 283-289.
9. Asakuno K., Nisiyama K. and Satoh S. (1988) Air Pollution Control of Suspended Particulate Matter in Autonomies, J. Japan Soc. Air Pollution, 23(3), 129-142.
10. Hara H., Kato T. and Matsushita H., The Mechanism of Seasonal Variation in the Size Distributions of Atmospheric Chloride and Nitrate Aerosol in Tokyo, Bull. Chem. Soc. Japan.(in Press)
11. Iwamoto S., Utsunomiya A., Ishibashi R. and Mutoh H.(1985) Identifying and Estimating Contributions of sources to Airborne Particulate using Major Component, J. Japan Soc. Air Pollution, 20(4), 286-300.
12. Kadowaki S.(1976) Size Distribution of Atmospheric Total Aerosols, Sulfate, Ammonium and Nitrate Particulates in the Nagoya Area, Atmos. Environ., 10, 39-43.
13. Matsumoto M., Ueda N. and Nishikawa Y.(1986) Particle Size Distribution and Behavior of Inorganic Ion Components of Atmospheric aerosols in Inland Rural City Area, J. Japan Soc. Air Pollution, 21(6), 501-511.
14. Nunokawa T.(1986) Atmospheric Concentration of Heavy Metals and Its Relationship with Size Distribution of Airborne Particulate Matter in Kitakyushu, J. Japan Soc. Air Pollution, 21(2), 156-164.
15. Stelson A. W., Friedlander S.K. and Seinfeld J.H.(1979) A Note on the Equilibrium Relationship between Ammonia and nitric acid and Particulate Ammonium Nitrate, Atmos. Environ., 13, 369-371.
16. Takana S., Yoshimori T. and Hashimoto

-
- Y.(1984) Seasonal Variation of Concentration and Size Distribution of Total Aerosols, Chloride, Nitrate and Sulfate in Urban Air, J. Japan Soc. Air Pollution, 19(2), 104-113.
17. Uchiyama S.(1990) Seasonal Variation in Size Distributions for Major Ionic Species in the Atmospheric Aerosol, J. Japan Soc. Air Pollution, 25(1), 77-84.
18. Whitby K. T.(1978) The Physical Characteristics of Sulfur Aerosols, Atmos. Environ., 12, 135-159.