

## 강하분진의 화학적 특성파악을 위한 통계학적 해석

### Statistical Analysis for Chemical Characterization of Fall-Out Particles

김 현 섭 · 허 정 숙 · 김 동 술  
경희대학교 환경학과 및 환경연구소  
(1998년 8월 26일 접수, 1998년 10월 12일 채택)

Hyun-Sup Kim, Jeong-Sook Heo, and Dong-Sool Kim  
*Department of Environmental Science and Institute of Environmental Studies,  
Kyung-Hee University*

(Received 26 August 1998; accepted 12 October 1998)

#### Abstract

Fall-out particles were collected by the modified British deposit gauges at 35 sampling sites in Suwon area from January to November, 1996. Twenty chemical species (Al, Ba, Cd, Cr, K, Pb, Sb, Zn, Cu, Fe, Ni, V,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ , and  $Ca^{2+}$ ) were analyzed by AAS and IC. The purposes of this study were to estimate qualitatively various emission sources of the fall-out particle by applying multivariate statistical techniques such as factor analysis, multiple regression analysis, and discriminant analysis. During the study, outlier sites were determined by a z-score method.  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ , and  $SO_4^{2-}$  were highly correlated due to their common marine related source. Wind speed was the most influential factor for the deposition fluxes of the particle itself and all the chemical species as well. When applying the factor analysis, 8 source patterns were qualitatively obtained, such as marine source, soil source, oil burning source, Cr related source, tire source, Cd related source, agriculture source, and  $F^-$  related source. As a result of the multiple regression analysis, we could suggest that some chemical compounds may possibly exist in the form of  $CaSO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $NaCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NaF$ , and  $CaCl_2$  in the fall-out particles. Finally, spatial and seasonal classification study performed by a discriminant analysis showed that  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ , and Fe were dominant in the group of spatial pattern; however,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ , Al, and V were in the group of seasonal pattern.

**Key words** : fall-out particles, factor analysis, multiple regression analysis, discriminant analysis

#### 1. 서 론

대기오염물질이 대기 중에 배출되면 일부는 오염 발생원에 인접한 지표면에 건식침착(dry deposition)

하여 제거되지만, 대부분은 장거리 이동하면서 2차 오염물질로 변환되어 건식침착하거나 강수시 습식 침착(wet deposition)에 의해 지표에서 소멸된다 (Legge and Krupa, 1990). 강하분진의 침착과정 역시 건식 및 습식침착의 두 가지 기본기작으로 이루어

지며, 침착량은 시·공간적 기상현상에 크게 영향을 받는다(AI-Momani *et al.*, 1995; Mukai *et al.*, 1990). 이러한 침착현상은 산성우, 시정 및 오염물질의 장거리수송 연구 등에서 기본이 되는 연구분야이며, 대기오염물질이 토양, 수계 및 동·식물 생태계와 재산상에 미치는 영향을 연구할 때 중요하다(김성천과 김동술, 1996).

우리 나라는 중국에서 배출된 대기오염물질이 편서풍의 영향으로 우리 나라에 장거리 이동될 가능성이 높고, 수도권에서의 산성물질 배출량이 증가하고 있으므로 산성물질 침착문제가 더욱 심각해지고 있다. 현재, 우리 나라는 입자상 물질에 대한 환경기준 항목에 TSP와 PM-10이 포함되어 있으나, 강하분진은 인체에 미치는 영향이 적다는 이유로 환경기준 항목으로 설정되어 있지 않으며, 강하분진에 대한 심층연구는 매우 미흡한 실정이다. 최근까지 강하분진에 관한 연구는 주로 강하분진의 총괄적 화학적 성상을 파악하거나(최재천 등, 1995; 강병욱 등, 1992), 산성침착물에 대한 장거리 이동 연구를 위한 중간과정으로 수행된 바 있으나(Avila and Alarcon, 1998; Ryaboshapko *et al.*, 1998; Shannon, 1997), 강하분진 중 다양한 통계학적 해석을 통하여 화학적 특성구명 및 오염원의 정성적 평가를 시도한 연구는 미비한 상태이다.

본 연구는 수원시와 수원시 외곽 경기도 지역을 대상으로 강하분진 중의 무기원소 및 이온성분을 분석하고 다양한 통계분석법을 이용하여 이들의 화학적 특성과 오염원의 정성적 거동을 파악하는데 목적을 두었다.

## 2. 실험 및 분석방법

강하분진의 포집은 1996년 1월부터 11월까지(7월 제외) 수행되었으며, 수원시 전역 및 수원시 외곽의 경기도 지역을 연구대상으로 하였다. 연구지역의 측정지점은 3×3 km 격자형을 원칙으로 35개 지점으로 선정하여 그림 1에 제시하였고, 측정지점은 아라비아 숫자로 표시하였다. 현재 수원지역은 최근 인구증가, 산업발달 및 생활수준 향상 등으로 도시 규모가 거대화되어 다양한 환경문제에 직면하고 있는 지역이다.

강하분진의 포집은 개조된 British deposit gauge를

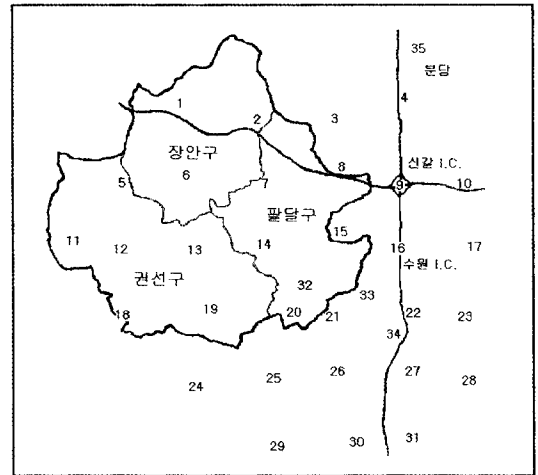


Fig. 1. Location of sampling sites for this study.

이용하였으며, 측정기간은 강수량을 고려하여 매회 약 3~4주 동안 공기 중에 노출시켰고, 시료포집은 건식강하물과 습식강하물을 동시에 포집하였다. 포집된 시료는 막여지(pore size 1.0 μm, Whatman Co.)를 사용하여 흡입 여과하였으며, 여지상의 잔류물은 불용성으로, 여액은 수용성으로 분류하였다. 여지상의 불용성 성분은 건조오븐 내에서 완전히 건조하고 칭량하였다. 또한 여지를 통과한 수용성 성분은 건조오븐 내에서 완전히 건조한 후 방냉하여 칭량하였다.

무기원소의 불용성 성분 및 수용성 성분은 질산전처리법을 이용하여 전처리하였다. 전처리가 끝난 시료는 AAS(atomic absorption spectrophotometer, Hitachi, Model Z-6100)를 사용하여 Al, Ba, Cd, Cr, K, Pb, Sb, Zn, Cu, Fe, Ni 및 V 등 총 12개 무기원소를 분석하였다. 또한, 이온성분 분석은 전처리 과정 없이 IC(ion chromatography, Dionex Co., Model DX-400)를 이용하여 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 및 Ca<sup>2+</sup> 등 총 8개 이온성분에 관하여 분석하였다. 자세한 실험방법 및 시료의 분석과정은 김현섭 등(1998)을 참고할 수 있다.

## 3. 통계적 해석방법

본 연구에서는 일단 자료의 이상치(outlier)를 결정하기 위해 통계적 방법을 이용하여 결정된 이상

치의 반복성 여부 및 그 원인을 파악하였으며, 상관분석을 통해 강하분진량과 화학성분간의 상관성 및 기상인자와의 상관성을 분석하였다. 또한, 다변량통계분석법 중 인자분석(factor analysis)을 이용하여 대기 중 강하분진 생성원을 정성적으로 추정하였으며, 각종 문헌을 참고로 각 생성원의 특성을 정성적으로 파악하였다. 다음으로, 다중회귀분석(multiple regression analysis)을 통한 독립변수의 참여기여율을 바탕으로 강하분진 중 화학성분의 존재형태를 해석하였으며, 최종적으로 판별분석(discriminant analysis)을 이용하여 오염성분의 배출패턴을 시·공간적으로 분류하였다.

인자분석은 여러 변수들 사이의 상관관계를 기초로 하여 정보의 손실을 최소화하면서 변수의 개수보다 적은 수의 인자(factor)로 정보를 설명하려는 다변량 통계기법이다. 인자분석은 주로 오염원 분류표(source profile)가 부재한 곳의 오염원 추정에 적용되고 있으며, 오염원 기여도를 정량화할 수 없는 문제점을 보완하기 위하여 목표변환 인자분석(target transformation factor analysis : TTFA)이 오염원의 양적 추정에 적용된 바 있다(이태정과 김동술, 1997). 최근에는 시·공간의 3차원 변수를 동시에 이용하는 3극 인자분석(three-mode factor analysis)으로 발전되고 있다.

회귀분석이란 독립변수의 증감에 따라 종속변수의 변화량을 계량화하는 통계기법이다(Mendenhall, 1993). 다중회귀분석은 각종 분진발생원에 고유한 추적자(tracer)들을 선정하여 분진농도를 종속변수로, 추적자들을 독립변수로 하여 다중회귀분석을 함으로써 분진농도에 대한 각 발생원의 기여도를 추정하는 방식으로 도시지역에 적용된 바 있다(백성욱과 황승만, 1992). 최근에는 황인조와 김동술(1998)은 종속변수에 영향을 미치는 독립변수의 상대적 중요도인 참여기여율이란 개념을 이용하여 submicron 입자의 화학적 결합형태를 추정한 바 있다.

판별분석은 다변량자료의 관찰치들을 두 개 이상의 소집단으로 분류하는 기준을 찾아내어 이 기준에 따라 자료를 분류하는 다변량 통계기법이다. 판별분석의 계산논리는 그룹간 제곱의 합(between-groups sum of square)을 그룹내 제곱의 합(within-groups sum of square)으로 나눈 수치가 극대화되는

점에서 상수와 계수가 선택된다. 판별분석은 종속변수인 집단구분에 영향을 주는 독립변수의 선정, 독립변수를 이용한 판별식의 계산, 판별능력에 대한 독립변수들의 상대적 중요도 평가, 판별식의 판별능력 평가 및 새로운 판별대상에 대한 예측력을 평가하는 방법으로 응용되고 있다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 특이지역 선정 및 상관분석

강하분진 및 20개 화학성분의 침착량에 대하여 z 점수(z-score)를 이용하여 이상치로 판단되는 지점을 조사하였다. Z점수는 정규분포에서 측정치가 산술평균에서 얼마나 떨어져 있는가를 보여주는 척도로 가장 보편적으로 이용되고 있다. 표 1에 z점수의 절대값이 3.0 이상인 지점을 제시하였으며, z점수가 -3.0 이하인 경우는 1월의 AI에서만 나타났다. 대단위 주택단지 조성을 위한 공사가 진행되고 있는 Site 15는 강하분진 및 Fe이 다른 지역보다 월등히 높은 침착량을 보이고 있는 것으로 조사되었다. 이 지점의 높은 침착량은 건축공사의 직접적인 영향뿐만 아니라, 건축자재의 불법소각 등의 영향 때문으로 사료되었다. 특히, 2월에는 강하분진을 비롯한 Fe, Cr 및 V에서 높은 침착량을 보여주고 있어 건축자재의 불법소각으로 인한 대기오염물질의 발생이 많았던 것으로 추정할 수 있었다. Site 19는 토양기원 성분이며, 시멘트의 주성분으로도 알려진  $Ca^{2+}$ 의 침착량이 이상적으로 높은 지역으로 나타났다. 이 지점의 높은 침착량은 수원시의 주풍향이 남동풍인 것을 고려할 때, 남동쪽에 넓게 분포한 논, 밭 및 시멘트 관련 공장의 영향으로 보여진다. Site 22는 신갈호수에 인접한 지역으로 주변의 위탁시설 증대로 인한 각종 불법소각 및 연료 연소에 의해 발생하는 원소의 침착량이 높은 것으로 조사되었으며, 특히, K의 침착량이 높았다. 공업지역인 Site 34는 F의 침착량이 지속적으로 높게 나타났으며, 4월에는 Cr과 Pb도 높게 나타난 지점이다. 따라서, 이 지점은 F와 관련된 산업활동이 진행되는 곳으로 추정되었으며 적절한 대책이 요구된다. Site 33은 6월에 Ba, Cd, Sb, Ni 및 V의 침착량이 높게 나타났으며, 이것은 시료포집장소 인근의 건물 증축공사의 영향으로 판단되었다. 8월 중 Site 8은 K, Sb 및

Table 1. Outlier site for measured species flux in each month.

	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	May	Jun.	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.
Particle		15	15				15			
Al	4	3	15				26			
Ba						33				
Cd	1		1			33				
Cr		15	31	34		22		23		
K	22			19	22		8	22	22	15
Pb			25	34		22	25		17	15
Sb	16, 23		26			33	8	15		
Zn	22		1	11	11	25	12	28	2	
Cu	15		8	26			5			
Fe	15	15			15	22	15	9		
Ni				9	28	33				
V		15			7	33	32, 34		4	30
F		34	34	34	34	34	34		33	34
Cl <sup>-</sup>									22	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>				1, 2			12			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>							12			
Na <sup>+</sup>					31	12	9	25	8	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			11, 31		34	29			22	
Mg <sup>2+</sup>		4			19		8	25	8	17
Ca <sup>2+</sup>			19	19	19	19	35	25	19	15

Mg<sup>2+</sup>에서, Site 12는 Zn, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에서 이상치가 나타나 불법소각 등 불특정 오염행위의 영향을 받는 것으로 추정되었다.

측정변수간의 상관분석을 수행하였으며, 본 연구에서는 산정된 상관계수가 0.5 이상이고, t-검정(t-test)의 양측검정(two-tailed test)으로 산정된 p-값이 0.05 이하인 경우만을 설명하고자 한다. 측정변수간의 상관성을 살펴보면, 해양기원 성분(Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)간의 상호 상관성과 토양기원 성분(K, Ca<sup>2+</sup>, Fe)간의 상호 상관성이 높은 것으로 분석되었다. 즉, Na<sup>+</sup>과 Cl<sup>-</sup>가 0.80, Cl<sup>-</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 0.75, Na<sup>+</sup>과 Mg<sup>2+</sup>이 0.68, Cl<sup>-</sup>와 Mg<sup>2+</sup>이 0.61의 상관계수를 보였으며, K과 Ca<sup>2+</sup>이 0.64, Al과 Fe이 0.61로 나타났다. 해양기원 성분과 토양기원 성분간의 상관성도 비교적 높게 나타났다. 즉, K과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 0.59, K과 Mg<sup>2+</sup>은 0.57, K과 Cl<sup>-</sup>는 0.51로 나타났으며, Ca<sup>2+</sup>과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 0.65, Ca<sup>2+</sup>과 Mg<sup>2+</sup>은 0.59, Fe과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 0.56의 상관계수를 보였다. 강하분진은 19개 화학측정변수와 양의 상관성을 보였으며, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 0.73, Fe과 0.66, Ca<sup>2+</sup>과 0.63, Al과 0.58, K과 0.52의 상관계수를 보였다. 측정변수 중 양의 상관성을 보이는 것은 전체 산정된 상관계수의 88.7%를 차지하였으며,

이온성분간의 상관성은 모두 양의 상관관계로 분석되었다. 특히 강하분진, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup> 및 K은 높은 상관성을 보이는 항목이 많으므로 다른 항목의 지표 항목으로 사용될 수 있으며, 또한, 이온성분간의 상관성은 강하분진 중 이온성분에 대한 존재형태의 해석을 위한 자료로 활용될 수 있었다.

도시지역 대기오염농도를 지배하는 요인 중에서 배출원을 제외하고 가장 큰 영향을 주는 요소는 기상인자로 알려져 있다(박일수, 1991). 기상인자와 측정항목의 침착량 간의 상호관계를 규명하기 위해 상관분석을 수행하였다. 각 항목의 침착량은 35개 지점의 산술평균값을 수원지역의 대표값으로 설정하였으며, 기상인자는 기상월보를 이용하여 포집기간과 일치하도록 산정하였다. 그림 2a)에 풍속과 Ca<sup>2+</sup>, Fe, b)에 기온과 Pb, Cu, c)에 일조시간과 Na<sup>+</sup>의 변화경향을 제시하였다.

강하분진과 강하분진 내에 존재하는 각종 화학성분과 가장 밀접한 관련이 있는 기상인자는 풍속인 것으로 나타났다. Garnett(1980)은 풍속과 대기오염도는 반비례 관계로 설명되며, 특히 풍속이 1.5 m/s 이하인 경우, 고농도 SO<sub>2</sub>가 관측되었다고 보고한 바 있다. 그러나, 본 연구 결과에 의하면 강하분진은

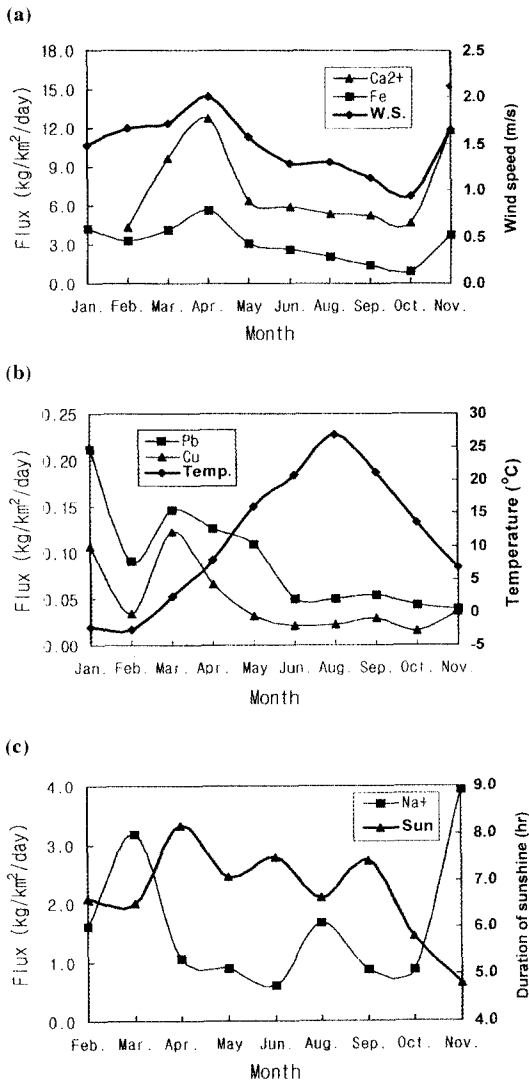


Fig. 2. Monthly trend of measured species and meteorological factors.

풍속과 침착량 사이에 양의 상관관계가 성립하는 항목이 많이 조사되었다. 특히, 풍속은 토양기원 성분인 Fe, Al, K 및 Ca<sup>2+</sup>과의 상관계수가 각각 0.94, 0.80, 0.74, 0.73으로 높은 상관성을 보였다. 이것은 강한 풍속에 의한 토양성분의 비산으로 설명할 수 있었다. 기상인자 중 기온은 난방 및 각종연료의 연소로 발생하는 Cl, Pb 및 Cu와 각각 -0.72, -0.66, -0.66의 상관계수로 음의 상관관계를 보였다.

겨울철에는 각종 연료 사용량의 증대로 위 항목의 침착량이 높은 것으로 나타났으며, 여름철에는 그 반대의 경향을 보였다. 일조시간과 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>의 상관계수는 각각 -0.70, -0.67의 뚜렷한 음의 상관관계를 보였으며, Cl 와도 비교적 높은 음의 상관관계를 보여주고 있다. 따라서, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>와 같은 해양기원 성분은 육상으로 이동시 Cl<sup>-</sup>의 휘발로 인해 부분적 변환반응이 이루어짐을 시사하였다. 강수량은 Ba, Ni와 양의 상관관계를 보인 반면, 다른 항목과의 상관관계는 비교적 낮았다. 상대습도는 Fe과 음의 상관관계를 보이는 것 외에는 뚜렷한 상관성을 확인할 수 없었다.

## 4. 2 다변량 통계분석

### 4. 2. 1 인자분석

측정항목들 사이의 상호관계를 이용하여 유사한 변수들끼리 분류시키고자 20개 측정변수를 사용하여 인자분석을 수행하였다. 최적의 인자수를 추출하기 위하여 전체 자료에서 표 1에 제시한 이상치를 제거한 후 입력자료로 사용하였다. 인자분석을 포함한 다중회귀분석과 판별분석의 다변량 통계분석은 SPSS/PC<sup>+</sup> (statistical packages for the social science/personal computer) 5.0을 이용하였다.

인자분석의 적합성 여부를 검토하기 위한 바틀렛 검정 (Bartlett test)의 sphericity 값은 2662.12로 0.00001 유의수준에서 공통요인이 존재하였으며, 전체 항목에 대한 표본 적합도를 나타내는 통계값인 Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) 값은 0.809로 나타나, 인자분석에 적합한 자료임이 통계적으로 입증되었다. 최초 인자행렬을 추출하는 모형으로는 정보의 손실을 최소화하면서 보다 적은 수의 인자를 구할 때 널리 이용되는 주성분분석법 (principle component analysis : PCA)을 선택하였으며, 고유치 (eigenvalue)와 공통도 (communality), 누적기여율을 고려하여 8개 인자를 추출할 수 있었다. 인자수를 결정한 후 해석을 용이하게 하기 위해 Kaiser (1958)에 의해 제안된 varimax방식을 이용하여 인자축을 회전하였다. 각 인자가 서로 독립성을 유지하도록 하는 직각회전방식의 하나인 varimax방식은 인자행렬에서 각 열의 인자적재량을 제공한 값의 분산을 최대화시켜 각 인자를 쉽게 설명하는 방법으로, 각 변

Table 2. Factor loading after varimax rotation.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8
Mg <sup>2+</sup>	<b>0.8776</b>	0.2525	0.0357	0.1329	0.0396	0.0171	-0.0182	0.1218
Na <sup>+</sup>	<b>0.8757</b>	-0.0411	0.1757	0.0634	-0.0957	0.0750	0.1753	0.1557
Cl <sup>-</sup>	<b>0.7927</b>	0.1120	0.3393	0.2467	0.0825	-0.1496	0.1798	0.1940
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0.5919</b>	0.3775	0.0966	-0.1651	0.5078	0.1055	0.1336	-0.0717
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0.5001</b>	0.4451	0.4168	0.0335	0.2932	-0.1834	0.2645	0.2732
Al	-0.1251	<b>0.8478</b>	0.2257	-0.1161	0.1190	0.1222	0.1932	0.0367
Fe	0.1661	<b>0.7339</b>	0.4243	-0.0797	0.0298	-0.0727	-0.0325	0.1669
K	0.4967	<b>0.6928</b>	0.0821	0.0498	0.1951	-0.0102	0.1102	-0.0022
Ca <sup>2+</sup>	0.5207	<b>0.6536</b>	0.1738	-0.0205	0.0484	0.1329	-0.1198	0.2146
V	0.5684	<b>0.6116</b>	-0.1718	-0.0511	-0.0495	0.1644	0.1400	-0.2132
Cu	0.2363	0.1650	<b>0.8634</b>	0.0904	0.0202	-0.0338	-0.0037	-0.0130
Pb	0.0288	0.1520	<b>0.8030</b>	-0.1281	0.1282	0.1432	0.2263	0.2427
Ni	0.1681	0.2903	<b>0.5994</b>	0.3702	0.0293	0.1468	0.0977	-0.2373
Cr	0.0755	-0.0024	0.2096	<b>0.8548</b>	-0.1024	-0.1180	0.0530	0.0495
Sb	0.0031	-0.1041	-0.4231	<b>0.7300</b>	0.1054	0.2291	-0.1221	-0.1089
Ba	0.1999	-0.1609	0.1100	<b>0.6545</b>	0.0385	0.4655	0.0717	0.0250
Zn	-0.0027	0.1021	0.0752	0.0184	<b>0.9515</b>	-0.0490	0.0022	0.0404
Cd	-0.0052	0.1501	0.0645	0.1207	-0.0435	<b>0.9287</b>	0.0082	-0.0678
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.2395	0.1448	0.1820	0.0303	0.0283	0.0242	<b>0.8956</b>	0.1402
F <sup>-</sup>	0.4333	0.1590	0.0846	-0.0122	0.0359	-0.0888	0.2005	<b>0.7730</b>
Implication	Marine	Soil	Oil Burning	Cr Related	Tire	Cd Related	Agriculture	F <sup>-</sup> Related

수들의 분산구조보다 각 인자의 특성을 알고자 할 때 더욱 유용하다(Hopke, 1985). 요인축을 회전하여 얻어진 20개 항목의 각 인자에 대한 인자부하량(factor loading)을 표 2에 제시하였다. 추출된 8개 인자들은 동일 오염원에서 방출된 분진성분의 생성 특성을 반영한 것으로 전체분산의 84.0%를 설명할 수 있었다.

인자-1은 대표적인 해양기원 성분인 Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 그리고 해양성분에 미량 함유되어 있는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 높은 인자부하량을 보였으며, K과 Ca<sup>2+</sup>도 인자-1과 비교적 높은 상관성이 나타났다. 해양기원 성분은 0.1 μm 이하에서 100 μm 이상의 광범위한 입자 크기를 가지고 있으나, 해양기원 성분의 입경특성은 토양성분과 함께 거대입자에 속한다(Finlayson Pitts and Pitts, 1986). Cl<sup>-</sup>가 해양기원 성분과 높은 상관성을 갖는 것은 chlorine loss 현상이 많이 나타나지 않는 것으로 해석되며, 해양인접 지역인 수원지역이 해양기원 성분의 직접적인 영향을 받는 것으로 분석되었다. 인자-1은 “해양발생원

(marine source)”의 특징을 보였으며, 이온성분들과의 관련성이 높았다. 인자-2는 Al, Fe, K, Ca<sup>2+</sup>, V과 인자부하량이 높게 나타났다. Al, Fe, K, Ca<sup>2+</sup>은 Si과 함께 대표적인 토양기원 성분으로 인자-2의 특성은 “토양오염원(soil source)”으로 결정할 수 있었다. V은 미세분진 중에서 기름관련 오염원으로부터 방출되는 항목으로, 강하분진 중에서는 토양성분과 비슷한 거동을 보였다. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 인자-1로 분류되었지만, 인자-2와 인자-3에 대한 인자부하량도 비교적 높았으므로 여러 형태의 오염원에서 배출되거나 2차생성물의 형태로 변환된 것으로 추정되어 오염원 분리에 어려움을 주는 항목이었다. 인자-3은 Cu, Pb, Ni이 높은 인자부하량을 보이는 것으로 나타났으며, Fe과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 상관성도 비교적 높았다. 따라서, 인자-3은 “기름연소 오염원”에서 생성되는 입자군으로 해석할 수 있었다. 인자-4는 Sb, Ba 및 Cr과 관련이 높으며, “Cr 관련 오염원”에서 방출되는 성분으로 추정되었다. 인자-5는 Zn만이 높은 인자부하량을 보였으며, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>도 비교적 높은 상관성

을 보였다. Zn는 자동차 타이어 마모에 의한 거대 입자의 발생량이 많으며, NO<sub>3</sub>는 자동차 배출가스에 의한 배출이 비교적 높은 비중을 차지하는 항목으로, 인자-5는 "타이어 오염원"에서 방출된 인자로 분석되었다. 인자-6은 Cd만이 높은 상관성을 나타냈으며, Ba도 비교적 높은 인자부하량을 가졌다. 인자-6은 "Cd관련 오염원"에 의한 인자로 추정되었다. 인자-7에서는 높은 인자부하량을 가진 항목이 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>로 나타났다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 살충제, 살균제, 제초제와 같은 농약 및 질소질 비료에 다량 함유되어 있어, 토양에 시비되면 휘산과 탈질작용 때문에 대기 중으로 배출된다(한강완 등, 1997). 따라서 인자-7은 "농업관련 오염원(agricultural source)"의 특징을 갖는 것으로 나타났다. 인자-8은 F와의 상관성이 높게 나타났다. F는 Al 관련산업에서 대량으로 배출되는 항목이나 Al과의 상관성은 매우 낮은 것으로 나타나, 인자-8은 "F 관련 오염원"에서 배출되는 성분으로 분석되었다. 각 인자에 대한 특성분석의 기준은 Hopke(1985)를 참조하였다.

#### 4. 2. 2 다중회귀분석

강하분진 중의 무기원소 및 이온의 결합형태를 추정하고자 다중회귀분석을 실시하였다. 다중회귀식의 종속변수는 강하분진 및 20개 항목의 화학성분을 대상으로 했으며, 최적의 모델을 설정하기 위하여 최소제곱법을 이용하였다. 또한 여러 독립변수 중에서 종속변수와 상관성이 높은 순서대로 변수를 단계적으로 모델에 포함시키는 변수증가법(forward selection method)을 이용하였다. 변수증가법에서 추가되는 변수를 모델에 포함시키는지의 여부는 유의수준 0.05를 기준으로 부분 F-검정(partial F-test)을 통해 결정하였다. 설명력 있는 회귀식을 산정하기 위하여 표준잔차가 큰 이상치를 전체 경우의 3% 이내에서 제거하면서 회귀식 산정을 반복하였다. 이상치를 제거하여도 다중결정계수(coefficient of multiple determination: R<sup>2</sup>)가 증가하지 않으면 산정과정을 중단하고, 그 때의 회귀식을 최적 모델식으로 결정하였다. 21개 회귀식 중 다중결정계수가 0.676 이상이며, F-검정 결과 유의수준 0.0001에서 통계적으로 의미있는(P value < 0.0001) 12개 다중회귀식을 산출할 수 있었다.

12개 다중회귀식을 중심으로 종속변수에 미치는

독립변수의 상대적 중요도인 참여기여율을 계산하였다. 참여기여율은 다른 독립변수를 포함하고 있는 회귀식 내에서 새로운 변수가 추가될 때 다중결정계수의 변화량으로 설명할 수 있다. 다중회귀식의 전체 다중결정계수를 100%로 하여 독립변수의 참여기여율을 표 3에 제시하였다. 강하분진의 침착량에 가장 큰 기여를 하는 항목은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>로 69.5%의 기여율을 보였으며, Fe, Ca<sup>2+</sup> 및 V의 기여율도 비교적 높았다. Al에 큰 기여를 하는 항목은 Fe, V, Pb였으며, K은 Ca<sup>2+</sup>, Fe, V에 의한 많은 영향을 받는 것으로 나타났다. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ni, Fe, Sb는 Cu에 큰 기여율을 보였다. F에 큰 기여율을 보이는 항목은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ba이었으며, 해양기원 성분인 Cl<sup>-</sup>의 경우는 같은 해염기원 성분인 Na<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 기여율이 높게 나타났다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>에 큰 기여율을 갖는 항목은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 V이었으며, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 큰 기여율을 갖는 항목은 Cl<sup>-</sup>과 Al이었다. Na<sup>+</sup>에 대한 Cl<sup>-</sup>의 기여율은 85.4%로 가장 큰 영향을 주었으며, 상대적으로 다른 항목의 기여율은 매우 작았다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>에 큰 기여율을 갖는 항목은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 Ca<sup>2+</sup>이었다. Mg<sup>2+</sup>은 Cl<sup>-</sup>과 Ca<sup>2+</sup>에 의해 많은 영향을 받았으며, Ca<sup>2+</sup>은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup> 및 Al의 영향이 많은 것으로 크게 나타났다. 전반적으로 무기원소는 무기원소에 큰 영향을 보였으며, 이온성분은 이온성분에 큰 영향을 준 것으로 분석되었다.

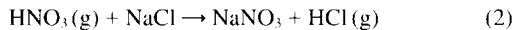
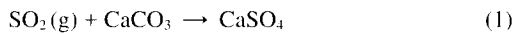
상관계수 및 종속변수에 양의 영향을 주는 독립변수의 참여기여율을 바탕으로 이온의 결합형태를 살펴보았다. 해양기원 성분인 Na<sup>+</sup>과 Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>과 Cl<sup>-</sup>의 상관계수는 각각 0.80, 0.61로 매우 높은 양의 상관성을 보였으며, 회귀식에서도 상호간에 높은 기여율을 나타냈다. 따라서 NaCl, MgCl<sub>2</sub>와 같은 해염성분의 형태로 연구지역에 직접 유입되는 것으로 추정되었다. Ca<sup>2+</sup>과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 상관계수는 0.65로 비교적 높은 상관관계를 나타냈으며, 회귀식에서도 상호간에 높은 기여율을 보였다. 이것은 TSP에서의 비해염(non-sea salt) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 비해염 Ca<sup>2+</sup>의 결합가능성을 낮게 해석한 김용표 등(1996)의 연구결과와 상이한 결과를 보여주고 있다. 강하분진의 경우, TSP와는 달리, 산성침착의 주요 원인물질인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 토양기원성분인 Ca<sup>2+</sup>에 의해 중화될 수 있음을 시사하고 있다. Na<sup>+</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 상관계수는 0.40이며, 회귀식에서 상호간에 뚜렷한 기여율을 보였다. 토양기원 성분과 황산염의 결합으로 생성되는 토양혼합

Table 3. Participating contribution of independent variables after multiple regression analysis.

(Unit : %)

Dependent Variable	Independent Variables																			R <sup>2</sup>
	Al	Ba	Cd	Cr	K	Pb	Sb	Zn	Cu	Fe	Ni	V	F	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
Particle	2.3	2.5								<b>13.9</b>		3.9			<b>69.5</b>	1.3			4.5	<b>0.786</b>
Al			1.5			<b>11.3</b>		1.2	0.9					3.5	2.5	6.2				<b>0.682</b>
K	1.6			1.3			0.7					7.0			3.3			1.7	<b>75.0</b>	<b>0.727</b>
Cu		3.8		1.5		1.2	5.0					2.7		4.2	<b>53.1</b>		1.3			<b>0.719</b>
F <sup>-</sup>		7.0	3.0			0.9								1.2	<b>75.5</b>	7.0			5.4	<b>0.676</b>
Cl	0.8	0.6	0.4	1.9	0.7		0.3		0.3	0.3					<b>16.4</b>	77.7	0.4		0.2	<b>0.893</b>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>					1.9			4.4				<b>18.5</b>	1.0		<b>69.7</b>	4.5				<b>0.712</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	17.4		0.3			3.7	3.2	0.5					0.8	<b>68.0</b>		0.9	0.8		4.4	<b>0.839</b>
Na <sup>+</sup>	1.0		1.3		2.1		1.7						0.7	<b>84.3</b>	3.7		1.0	3.4		<b>0.836</b>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>					3.5	0.7		1.0		1.0			1.1	<b>78.8</b>				0.5	<b>10.6</b>	<b>0.790</b>
Mg <sup>2+</sup>	0.9			0.7	1.9	3.9	0.4							<b>71.6</b>		2.3			<b>17.0</b>	<b>0.852</b>
Ca <sup>2+</sup>	13.7		1.1							1.8		1.9		1.5	<b>65.9</b>			<b>14.1</b>		<b>0.759</b>

성분인 CaSO<sub>4</sub>, 해양기원 성분과 질산염의 결합으로 생성되는 해양혼합성분인 NaNO<sub>3</sub>의 결합형태는 식 (1)과 (2)와 같이 나타낼 수 있다 (Finlayson Pitts and Pitts, 1986).



NH<sub>4</sub><sup>+</sup>에 가장 높은 기여율을 갖는 항목은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>로 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 입자형태는 강수 및 분진의 2차 생성에서 관찰되는 결합형태이다. 이외에도 NaF, CaCl<sub>2</sub>의 결합형태를 확인할 수 있었다.

#### 4. 2. 3 판별분석

각 화학성분의 침착거동이 시공간적 분류에 따라 어떤 영향을 받는 지를 조사하기 위해 판별분석을 수행하였다. 이를 위해 연구대상지역을 공간적으로 분류하였으며, 연구대상기간을 계절적으로 분류하여 분석을 시도하였다. 공간적 분류를 위해 대상지역을 각종 기준으로 분류하고 판별분석을 실행하였다. 이 결과, 수원시와 분당을 포함하는 도심지역과 그 이외 지역인 농업지역으로 분류할 때 가장 판별력 또는 설명력(explanatory power)이 높게 나타났으며, 결과를 표 4에 표시하였다. 판별함수에 관여하는 독립변수를 선정할 때 Wilk's λ값이 최소화되는 변수가 초기에 포함되도록 단계별 방식을 선택하였다. 이때 독립변수는 허용수준이 0.001 이상, F값이 1.00 이상일 때만 판별식에 포함시켰다. 또한, Box's M값을 이용하여 유의수준 0.05에서 각 집단의 공분산

행렬이 동일하다는 결론을 내릴 수 있어 본 연구의 자료는 공간적 분류에 적합한 자료로 판단되었다. 우선 도심지역과 농업지역에 대해 각각 판별함수를 구하였으며, 여기에 집단의 변수값들을 대입시켜 집단별 판별점수를 구하였다. 정준판별함수는 χ<sup>2</sup>-검정(χ<sup>2</sup>-test)을 통하여 유의수준 0.05에서 집단 사이에 판별점수의 차이는 유의적으로 나타났으나, 고유치는 0.210, 정준상관(canonical correlation)은 0.417로 판별함수의 설명력은 낮았다. 또한, 비표준 및 표준정준판별함수(standardized canonical discriminant function)를 구하였다. 비표준판별함수의 계수는 판별점수를 구하여 미지 시료의 경향 파악에 이용되며, 표준판별함수의 계수는 독립변수 중에서 종속변수와 가장 관련이 있는 변수를 선정하는데 이용된다. 비표준정준판별함수에 의해 산정된 평균판별점수(group centroids)는 도심지역이 -0.453, 농업지역이 0.460이었으며, 두 지역을 구분할 수 있는 경계점(cutting score)은 0.0001이었다. 표준화된 정준판별함수 계수의 절대값 크기를 바탕으로, 연구지역을 도심지역과 농업지역으로 분류하는데 영향을 주는 항목은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Fe, Zn, V의 순으로 나타났다. 특히, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 표준정준판별함수의 계수가 -1.577로 다른 변수에 비해 월등히 높게 나타나 지역성이 매우 큰 변수로 확인되었다. 즉, 지역에 따라 침착량 편차가 가장 높은 변수였다. 판별분석에 관여한 시료를 비표준판별함수에 대입한 결과, 전체 시료의 70.9%가 적정하게 판별되었다.

월별로 구성된 자료를 계절별로 재분류하여 판별



Table 4. Canonical discriminant function coefficients for areal and seasonal classification.

Areal Classification			Seasonal Classification		
Variables	Unstandardized	Standardized	Variables	Unstandardized	Standardized
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.213	-1.577	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.196	-1.173
Ca <sup>2+</sup>	0.170	0.975	Cl <sup>-</sup>	0.405	0.810
Cl	0.339	0.787	Al	-0.696	-0.803
Fe	0.256	0.548	V	6.311	0.733
Zn	2.226	0.498	Sb	3.982	0.627
V	-3.839	-0.477	Pb	-6.806	-0.313
Cu	6.709	0.356	Fe	0.145	0.297
K	-0.267	-0.212	Ca <sup>2+</sup>	0.047	0.270
Ba	-0.332	-0.178	Mg <sup>2+</sup>	0.618	0.245
			Cu	-4.480	-0.230
			NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.039	-0.193
			Na <sup>+</sup>	-0.122	-0.168
			F <sup>-</sup>	0.397	0.138
			K	-0.043	-0.032
			Ba	0.009	0.004
Constant	-0.523	-	Constant	0.930	-
Explanatory Power	70.90%		83.76%		

분석을 실시하였다. 계절적 분류는 봄(3, 4, 5월), 여름(6, 8월), 가을(9, 10, 11월)로 구분하였으며, 시료 수가 적은 겨울자료는 판별분석에서 제외시켰다. 분석에 사용된 독립변수의 선정기준은 지역적 공간분류때와 동일하였다. 각 집단의 공분산 행렬의 동일성은 유의수준 0.05에서 성립하여 계절 분류분석에 적합한 것으로 판정되었다. 판별함수는 2개가 도출되었으나 고유치, 정준상관 등을 기준으로 설명력이 높은 1개의 판별함수만을 응용하였다. 선정된 판별함수는  $\chi^2$ -검정을 통하여 유의수준 0.05에서 집단 사이에 판별점수의 차이는 유의적으로 나타났으며, 고유치는 4.977, 정준상관은 0.913으로 판별함수의 설명력은 매우 높은 것으로 나타났다. 비표준정준판별함수에 의해 산정된 평균판별점수는 봄 -1.951, 여름 -0.163, 가을 3.511이며, 경계점은 -1.238과 1.561로 나타났다. 계절적 분류에 영향을 주는 항목으로는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Al, V, Sb, Pb 순으로 나타났으며, 판별함수는 전체 시료의 83.8%가 올바르게 판별되었다. 즉, 계절적 분류가 지역적 분류보다 높은 설명

력을 가졌으며, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 Cl<sup>-</sup> 등은 시·공간적으로 동시에 큰 영향을 받는 변수였다.

## 5. 결 론

본 연구는 강하분진의 화학적 특성과 오염원의 정성적 추정을 위해 다양한 통계적 분석을 시도하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 수원지역 강하분진은 봄철에 높은 침착량을 보였으며, 화학성분별 침착량은 기간에 따라 큰 차이가 있었다. 자료의 상관분석 결과 해양기원 성분간의 상관성과 토양기원 성분간의 상관성이 높게 나타났으며, 강하분진량 및 각 화학성분의 침착량에 가장 큰 영향을 주는 기상인자는 풍속이었다.

둘째, 다변량 통계분석을 통해 해양 및 토양 발생원의 자연적 오염원과 함께 기름연소, Cr 관련, 타이어, Cd 관련, 농업 관련, F 관련 오염원 등 8개 오염원을 정성적으로 추출할 수 있었다.

셋째, 다중회귀분석을 이용한 강하분진 중 화학성

분의 존재형태를 분석한 결과, CaSO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaCl, MgCl<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaF 및 CaCl<sub>2</sub> 등의 입자형태를 추정할 수 있었다.

내재, 판별분석결과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> 및 Fe 등은 지역적 영향을 크게 받았으며, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Al 및 V 등은 시간적 영향을 크게 받는 것으로 확인되었다.

## 사 사

본 연구는 삼성전자(주)의 SAMP(Suwon Aerosol Monitoring Program)의 일환으로 수행되었으며, 이에 도움을 주신 임직원 여러분께 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 강병욱, 강공언, 김민영 (1992) 서울시 강하분진 중 수용성 성분의 강하량, 한국대기보전학회지, 8(4), 240-246.
- 김성천과 김동술 (1996) 한국에서 분진 및 금속원소의 건식침착속도 추정에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 12(1), 101-112.
- 김용표, 박세옥, 김진영, 심상규, 문길주, 이호근, 장광미, 박경윤, 강창희 (1996) 고산에서의 1994년 3월~4월 측정 연구: (1) 입자상 오염물질의 이농, 한국대기보전학회지, 12(1), 79-90.
- 김현섭, 이태정, 김동술 (1998) 수원지역 강하분진의 화학 조성 및 공간분포분석, 한국대기보전학회지, (인쇄중).
- 박일수, 이덕길, 강인구 (1991) 서울지역 겨울철 SO<sub>2</sub> 농도를 지배하는 기상인자, 한국대기보전학회지, 7(2), 96-104.
- 백성욱과 황승만 (1992) 주성분/중회기분석을 이용한 대구 지역 대기 중 부유분진의 발생원별 특성 평가, 한국대기보전학회지, 8(3), 179-190.
- 이태정과 김동술 (1997) 수원지역 입자상 오염물질의 오염원 기여도의 추정, 한국대기보전학회지, 13(4), 285-296.
- 최재천, 김 산, 이민영, 이선기 (1995) 제주도와 울릉도의 강하분진 중 수용성 성분에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 11(4), 331-337.
- 한강완, 조재영, 유연선 (1997) 남수항운 처리토양에서 diazinon 처리가 알모니아 휘산에 미치는 영향, 한국토양비료학회지, 30(4), 328-333.
- 황인조와 김동술 (1998) Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1), 11-23.
- Al-monani, I.F., O.Y. Atman, M.A. Anwari, S. Tuncel, C. Kose, and G. Tuncel (1995) Chemical composition of precipitation near an industrial area at Bizmir, Turkey, Atmospheric Environment, 29(10), 1131-1143.
- Avila, A. and M. Alarcon (1998) The chemical composition transported in red rain - its contribution to the biochemical cycle of a holm oak forest in Catalonia (Spain), Atmospheric Environment, 32, 179-191.
- Garnett, A. (1980) Recent trends in sulfur dioxide air pollution in the Sheffield Urban region, Atmospheric Environment, 14, 787-796.
- Geigert, M.A., N.P. Nikoladis, D.R. Miller, and J. Heitert (1994) Deposition rates for sulfur nitrogen to a hardwood forest in Northern Connecticut, U.S.A., Atmospheric Environment, 4, 2633-2640.
- Hopke, P.K. (1985) *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 267-314pp.
- Hopke, P.K. (1991) *Receptor Modeling for Air Quality Management*, Elsevier Science Publishers, B.V., 121-123pp.
- Kaiser, H.F. (1958) The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis, Psychometrika, 23(3), 187-200.
- Kaya, G. and G. Tuncel (1997) Trace element and major composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey, Atmospheric Environment, 31, 3985-3998.
- Legge, A.H. and S.V. Krupa (1990) *Acidic Deposition : Sulphur and Nitrogen Oxides*, Lewis publishers, Michigan, 3-5pp.
- Lindberg, S.E. and G.M. Lovett (1985) Field measurements of particle dry deposition to foliage and inert surfaces in a forest canopy, Environmental Science & Technology, 19, 238-244.
- Lodge, P.L. (1988) *Methods of Air Sampling and Analysis*, Lewis Publishers, New York, 440-445pp.
- Mendenhall, W., J.E. Renmutb, and R.J. Beaver (1993) *Statistics for Management and Economics*, Duxbury press, 552-601pp.
- Mukai, H., Y. Ambe, K. Shibata, T. Muka, K. Takeshita, T. Fkuma, J. Takahashi, and Shinji (1990) Long-term variation of atmospheric aerosol an the Oki Island in the sea of Japan, Atmospheric Environment, 24A(6), 1379-1390.
- Pitts, F.B.J. and J.N. Pitts (1986) *Atmospheric Chemistry*,

- John Willy & Sons, New York, 783-786pp.
- Ryaboshapko, A., L. Gallardo, E. Kjellstrom, S. Gromov, S. Paramonov, O. Afinogenova, and H. Rodhe (1998) Balances of oxidized and nitrogen over the former Soviet Union Territory, *Atmospheric Environment*, 32, 647-658.
- Shannon, J.D. (1997) Scale of sulfur concentrations and deposition from the perspective of the receptor, *Atmospheric Environment*, 31, 3933-3939.
- Shaw, R.W. (1982) Deposition of atmospheric acid from local and distant sources at a rural site in Nova Scotia, *Atmospheric Environment*, 16, 337-348.