

해안지역에서 입자상물질의 특성에 관한 연구

최민규 · 조기철 · 강충민 · 여현구 · 김희강
건국대학교 환경공학과

A Study on the Characteristics of Particulate Matter in the Coastal Regions

Min Kyu Choi, Ki Chul Cho, Choong Min Kang, Hyun Gu Yeo and Hui Kang Kim
Dept. of Environmental Engineering, Konkuk University

ABSTRACT

Particulate matters (less than 10 μm , PM10) at Kanghwa and Yangyang, which are located in the western and the eastern coastal regions in Korea, were measured in using low volume air sampler from December 1995 to November 1996, and their characteristics were investigated from the view point of background level. (and in order to characterize the particulate matters.) The particulate matters were analyzed for major water soluble ionic components (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+}) by ion chromatography. Mass concentrations of particulate matters were $48.77 \pm 22.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ at Kanghwa and $54.04 \pm 32.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ at Yangyang and SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ contributed largely to water soluble ionic components. nss(non sea salt)- SO_4^{2-} contributed more than 95 percentage to SO_4^{2-} , and nss- K^+ and nss- Ca^{2+} also contributed high percentages to K^+ and Ca^{2+} . It was supposed that most SO_4^{2-} was originated from anthropogenic sources, and K^+ and Ca^{2+} were mainly originated from soil. The results of factor analysis suggested possibility of interpreting the correlation between air pollutants and regional characteristics.

keywords : PM10, Coastal Regions, Background Level, Anthropogenic Source

I. 서 론

대기중 입자상물질은 자연계에서 발생하는 물질들과 인간의 활동들에 의해 대기중 유입되는 물질들, 즉 1차 입자들과 대기에서 가스-입자 변환과정의 생성물질, 즉 2차 입자들의 혼합물로 구성되어 있다. 1차 입자들은 모든 입자크기영역에서 존재하나 2차 입자들은 주로 미세입자영역에서 존재하는데, 미세 입자상물질들은 그 자체로도 인체에 해로운 뿐만 아니라 다른 성분과 반응해서 시정악화, 지구기후변화, 산성우 생성 등의 현상으로 지구환경에 큰 영향을 주므로 그에 따른 위해가 매우 우려된다. 따라서 입자상물질이 기후 및 생태계 등에 미치는 영향, 즉 오염정도를 파악하여 입자상물질을 제어하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 지금까지 입자상물질에 대한 연구는 인구가 집중되어 있는 대도시

를 중심으로 이루어 졌는데, 광역적인 대기오염도의 평가 및 오염물질의 이동에 대한 자료를 확보하고 배경농도(background level)를 파악하기 위해서는 청정지역을 대상으로 한 연구도 중요하다고 할 수 있다.

입자상 물질의 연구방법으로는 농도와 조성을 화학적으로 특징짓고, 수평적인 분포와 주요 오염성분들의 계절변동에 대한 연구가 필수적이다. 최근에는 청정지역을 대상으로 입자상물질의 조성과 계절별 변동에 관한 연구들이 여러 지역에서 조사되고 있다. 해안지역과 산악지역에 대한 연구는 홍민선 등(1992)이 제주도 고산에서의 대기오염물질 측정 및 분석, 이호근 등(1995)이 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분, 이선기 등(1995)과 최만식 등(1995)은 소백산 대기중 입자상물질의 화학적 특성, 김형철 등(1995)은 제주지역 부유분진의 화

학적 성장, 김용표 등(1995, 1996)은 제주도 고산지역에서 입자상 오염물질의 이동, 입자상 오염물질과 가스상 대기오염물질의 특성에 관한 연구 등의 대기 오염성분의 농도분포에 대한 것과 이중훈 등(1997)이 제주도 고산에서의 입자상 탄소농도와 우리나라 청정지역의 측정된 PM_{2.5} 입자의 특성을 비교한 것들이 있다.

본 연구에서는 1995년 12월부터 1년 동안 청정지역으로 알려진 서해안의 강화와 동해안의 양양에서 직경 10 μm 이하의 입자상물질(이하 'PM₁₀(Particulate matter 10)' 이하)을 동시에 측정, 분석하여 그들의 질량농도 및 수용성이온의 계절별 농도변화, 비해염 성분의 기여율, 수용성 성분간의 상관관계, 그리고 인자분석을 통해 이들 지역에서의 수용성 성분의 특성을 비교, 조사하였다.

II. 측정 및 분석방법

1. 측정소 주변환경 및 기상자료조사

시료는 1995년 12월부터 1년 동안 강화와 양양에서 채취하였으며, 이들 시료채취지점을 Fig. 1에 나타내었다. 강화지점은 중국대륙의 동측지역과 황해를 사이에 두고 직선거리로 약 700 km 떨어져 있으며, 인천광역시 강화군 화도면 장화 2리(위도 37° 37', 경도 126° 22')에 위치하고 있다. 측정소 주위에는 전방 약 150 m 지점에 갯벌이 형성된 해안선이 있고, 후방은 약 200 m 지점에 2차선의 도로가 있으나, 차량의 통행은 빈번하지 않고 인근에는 10여 가구의 주택과 논, 밭 그리고 해발 150 m 정도의 야산

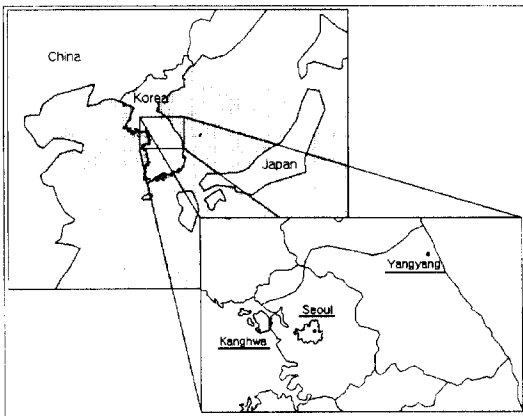


Fig. 1. Location of each sampling sites.

이 있다. 측정기기는 하천부지에 세운 지상 4 m 정도의 철탑위에 1평 크기의 지지대를 만들어 설치하였다. 측정기간동안 강화의 계절별 기상현황은 겨울, 봄, 여름 및 가을의 강수량이 각각 19.8, 149.9, 981.3 및 128.3 mm, 상대습도는 68, 68, 81 및 70%, 평균 풍속이 1.4, 1.9, 1.7 및 1.5 m/s 이었다.

양양지점은 동해안에서 내륙방향으로 약 5 km 떨어져 있는 강원도 양양군 강현면 회룡리 회룡초등학교(위도 38° 08', 경도 128° 30', 지상 약 3 m), 측정기기는 건물의 옥상에 설치하였으며, 측정소는 입야, 밭과 논으로 둘러싸이고, 20여채의 가옥이 있다. 양양의 계절별 기상현황은 겨울, 봄, 여름 및 가을의 강수량이 115.2, 160.8, 745.8 및 247.1 mm 이었으며, 상대습도는 62, 73, 93 및 76%, 평균풍속은 2.2, 2.0, 1.5 및 1.8 m/s 이었다. 각 측정소별 기상자료는 기상청 데이터를 사용하였다.

2. 시료채취 및 분석

시료는 Low volume air sampler(Dyrec社, model DY-1300)를 사용하여 테프론여과지(Gelman社, 직경 47 mm, pore size 0.45 μm)에 대기중 10 μm 이하의 입자상물질을 채취하였다. 포집유량은 2 l/min이며 1회 포집기간은 10일간 이었다.

그리고 여과지는 시료를 채취하기 전에, 데시케이터에서 24시간 이상 넣어둔 후 직시분석저울(Sartorius, R200D)을 사용하여 0.01 mg 까지 칭량하였고, 시료를 채취한 후에도 같은 방법으로 여과지를 칭량하여 시료포집 전후의 무게차이에 의하여 대기중 입자상물질의 질량농도를 구하였다. 칭량을 끝낸 여과지는 밀봉하여 냉동실에 보관한 후, 다른 지점의 시료와 함께 IC(Ion Chromatograph, Dionex 사제 DX100)를 사용하여 수용성 이온성분(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, 및 Ca²⁺)을 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. PM₁₀ 질량농도와 수용성 이온성분

PM₁₀의 질량농도, PM₁₀ 중의 수용성 음이온성분(SO₄²⁻, NO₃⁻ 및 Cl⁻)과 수용성 양이온성분(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ 및 Ca²⁺)의 평균, 표준편차, 최고 및 최저농도값을 Table 1에 나타내었다.

PM₁₀ 질량농도는 강화와 양양지점에서 각각 48.77 ± 22.45 μg/m³와 54.04 ± 32.98 μg/m³로 측정되었는데, 양양은 강화의 약 1.1배로 약간 높은 농도

Table 1. Concentration of water soluble ionic components of PM10 at Kwanghwa and Yangyang

	Kanghwa(n=31)				Yangyang(n=34)			
	Mean	S.D.	Max.	Min.	S.D.	Max.	Min.	
PM10	48.77	22.45	105.20	9.05	54.04	32.98	133.58	15.26
SO ₄ ²⁻	7.63	4.04	16.75	0.77	7.09	4.46	21.90	1.67
NO ₃	4.21	2.44	10.36	0.31	2.47	1.41	5.27	0.62
Cl	1.25	0.91	3.54	N.D.	1.28	1.52	6.88	N.D.
Na ⁺	0.97	0.61	2.53	N.D.	1.19	1.10	4.50	N.D.
NH ₄ ⁺	2.48	1.17	4.89	0.26	1.81	0.96	4.45	0.18
K ⁺	0.64	0.49	1.79	0.03	0.63	0.43	1.95	0.14
Mg ²⁺	0.19	0.12	0.46	0.04	0.21	0.10	0.51	0.09
Ca ²⁺	0.67	0.45	2.05	0.11	0.95	0.75	2.87	0.18

N.D. : not detected

를 보였다. 음이온과 양이온 중에서 농도가 높은 SO₄²⁻, NO₃ 및 NH₄⁺를 비교하면 강화가 양양보다 각각 1.1배, 1.7배 및 1.4배 정도 더 높은 반면, 양양에서는 해염 기원의 성분으로 알려진 Na⁺와 Cl⁻ 그리고 금속성분인 K⁺, Mg²⁺ 및 Ca²⁺가 강화에서보다 약간 높은 농도를 보였다.

일본의 Oki 섬에서 측정된 PM10의 4배, SO₄²⁻의 2배, NO₃의 20~40배, 및 NH₄⁺의 3~5배 정도 높은 값이다. 그리고 George 등(1986)이 대서양 Bermuda에서 측정된 PM10의 5배, SO₄²⁻의 3배, NO₃의 6~10배, NH₄⁺의 4~6배 높으며, Monn 등(1995)이 스위스에서 측정된 PM10 보다 2~5배 정도 높은 값이다. 또 이 등(1995)이 소백산에서 측정된 결과와는 SO₄²⁻는 약간 낮고, PM10, NO₃ 및 NH₄⁺는 비슷하였다. 이와 같이 외국의 자료에 비해 본 연구결과가 높은 이유는 외국의 측정점들이 내륙으로부터 멀리 떨어져 있고, 본 연구 측정점들의 농도가 전반

적으로 높기 때문이라고 생각된다.

입자상 물질중 수용성 이온성분의 이온밸런스를 Fig. 2에 나타내었다. 계산에 이용한 이온은 음이온 SO₄²⁻, NO₃, Cl⁻, 양이온 Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 이었다.

입자상물질의 이온밸런스는 음이온과 양이온성분의 농도비로서 중화정도의 평가에 이용되는데, 질량 농도를 사용하면 대부분의 음이온이 양이온보다 당량이 커서 음이온이 항상 양이온보다 큰 값이 얻어 지므로, 여기서는 당량농도(μeq./m³)를 사용하여 구 하였다.

Fig. 2에서 강화와 양양의 음이온과 양이온의 관계식은,

$$\text{강화; [Anion]} = -0.007 + 1.110 [\text{Cation}]$$

$$r = 0.929$$

$$\text{양양; [Anion]} = -0.019 + 1.071 [\text{Cation}]$$

$$r = 0.947$$

이고, 강화와 양양 두지역 모두 이온관계식의 기울기(음이온/양이온)가 1보다 큰 것을 볼 수 있으며 강화지역이 양양지역보다 약간 더 크게 나타났다. 이론적으로는 음이온과 양이온이 1:1 당량결합을 하고 있는데(이호근 등, 1995), 음이온이 더 큰 값을 갖는 이유는 계산에 포함되지 않은 수용성 양이온의 존재를 시사하며, 그것이 H⁺ 이라고 알려져 있고 또한 입자상물질중에 산성물질이 존재함을 의미한다 (Kazutoshi *et al.*, 1986).

Dzubey 등(1982)은 Huston에서 음이온(SO₄²⁻, NO₃, Cl⁻)와 양이온(NH₄⁺, Na⁺, H⁺)의 이온밸런스를 구한 결과, 이들의 관계는 1:1이며, 성분조성으로 볼 때 H⁺는 H₂SO₄ 또는 NH₄HSO₄으로 존재한다

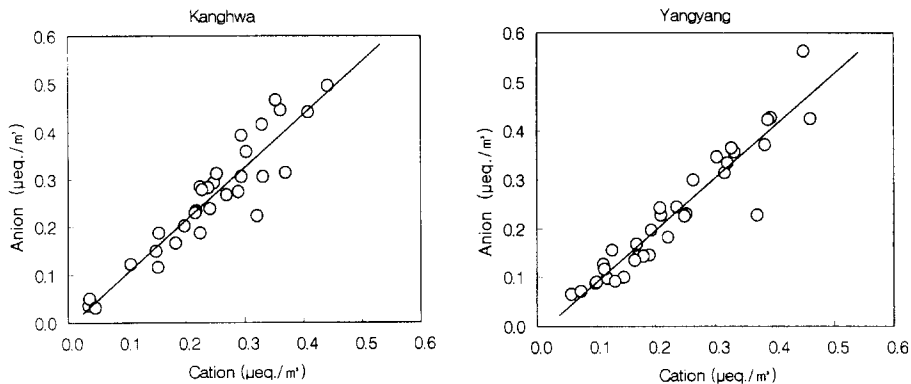


Fig. 2. Balance of total anion and cation at Kanghwa and Yangyang.

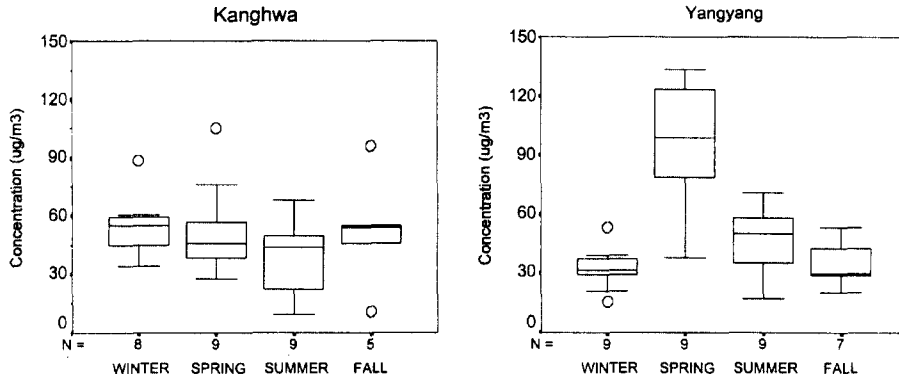


Fig. 3. The seasonal variation in concentration of PM10 at Kanghwa and Yangyang.

보고하였다.

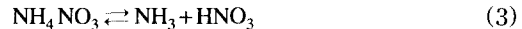
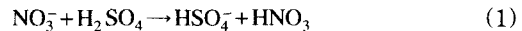
2. 계절농도변화

PM10의 계절별 농도변화를 Fig. 3에 나타내었다. 강화지점은 겨울과 가을에 농도가 높고, 양양지점은 봄에 농도가 높았다. 그리고 최대값은 두지역 모두 봄에 나타났으나, 최저값은 강화지점은 여름, 양양에서는 겨울에 나타났다. 그러나 계절별 중앙값(median)의 변화를 보면, 강화지점은 1년 동안 농도차가 크지 않았지만 양양지점은 계절별 농도변화가 크며 봄에 매우 높고 겨울에 매우 낮게 나타났다. 우리나라에서는 봄에 황사현상, 건조한 날씨 그리고 강한 풍속으로 인하여 토양입자의 비산이 다른 계절보다 많기 때문에 농도가 높고, 여름에는 강수가 많아서 rainout과 washout 현상으로 PM10의 농도가 낮아진다. 양양지점은 겨울에 눈이 많이 오기 때문에 PM10 농도가 낮아진다고 생각된다.

Fig. 4에 수용성 성분의 계절별 농도변화를 나타내었다. SO_4^{2-} 는 강화지점은 여름에 가장 높고 겨울에 가장 낮은 농도를 보였으며, 최대값과 최소값은 역시 여름과 겨울에 나타났다. 그리고 양양지점은 봄에 가장 높고 가을에 가장 낮은 농도를 보였으며 최대값은 봄에 최소값은 겨울에 나타났다. 그리고 두지점을 비교할 때 강화지점이 봄을 제외한 모든 계절에서 높은 값을 나타내었다.

NO_3^- 는 강화지점은 가을에 가장 높고 여름에 가장 낮은 농도를 보였으며, 최대값과 최소값은 겨울과 여름에 나타났다. 그리고 양양지점은 봄에 가장 높은 농도와 최대값을 나타내고 여름에 가장 낮은 농도와 최소값을 나타냈다. 그리고 두지점을 비교할 때 강화지점이 모든 계절에서 높은값을 보였다. NO_3^- 는 두

지점 모두 여름에 낮은 값을 보였는데, 이것은 입자상 NO_3^- 의 특성인 다음과 같은 질산염의 손실반응과 관계가 있기 때문이라고 사료된다.



이와 같이 입자상물질속에 존재하는 SO_4^{2-} 는 NH_4^+ 와 반응하고 남은 것이 다시 NO_3^- 와 반응해서 NO_3^- 을 손실시킨다고 알려져 있다(천만영과 김희강, 1995; Hitoshi *et al.*, 1990). 또한 NH_4NO_3 는 질산염의 약 31~59%를 차지하는 주요성분으로서 상대습도가 낮고 기온이 높으면 반응 (3)과 같이 HNO_3 와 NH_3 로 해리되기 때문에 여름에 NO_3^- 농도가 낮아지고 기온이 낮은 겨울에 증가한다고 알려져 있다(천만영과 김희강, 1995; Kiyashi *et al.*, 1996).

NH_4^+ 는 강화지점은 여름에 가장 높고 겨울에 가장 낮은 농도를 보였으며, 계절에 따른 차이는 없었다. 여름에 최대값과 최소값이 모두 나타나 편차가 매우 큰 것을 볼 수 있었다. 양양지점은 봄에 가장 높고 가을에 가장 낮은 농도를 보였으며, 최대값은 봄에 최소값은 여름에 나타났다.

NH_4^+ 의 전구물질인 암모니아(NH_3)의 주요 발생원은 가축의 배설물, 비료사용, 연료의 연소, 그리고 토양슬러지의 활동과 인간의 호흡이라고 보고된 바 있다(한진석과 김신도, 1996; Zgao and Wang, 1994). 강화지점이 여름에 편차가 큰 것은 주변이 농경지이므로 봄에 비료와 가축분뇨를 살포할 때와 여름에 암모니아 생성 박테리아의 활동이 왕성하여 농도가 높고, 암모늄염과 전구물질인 암모니아가 물에 아주 잘

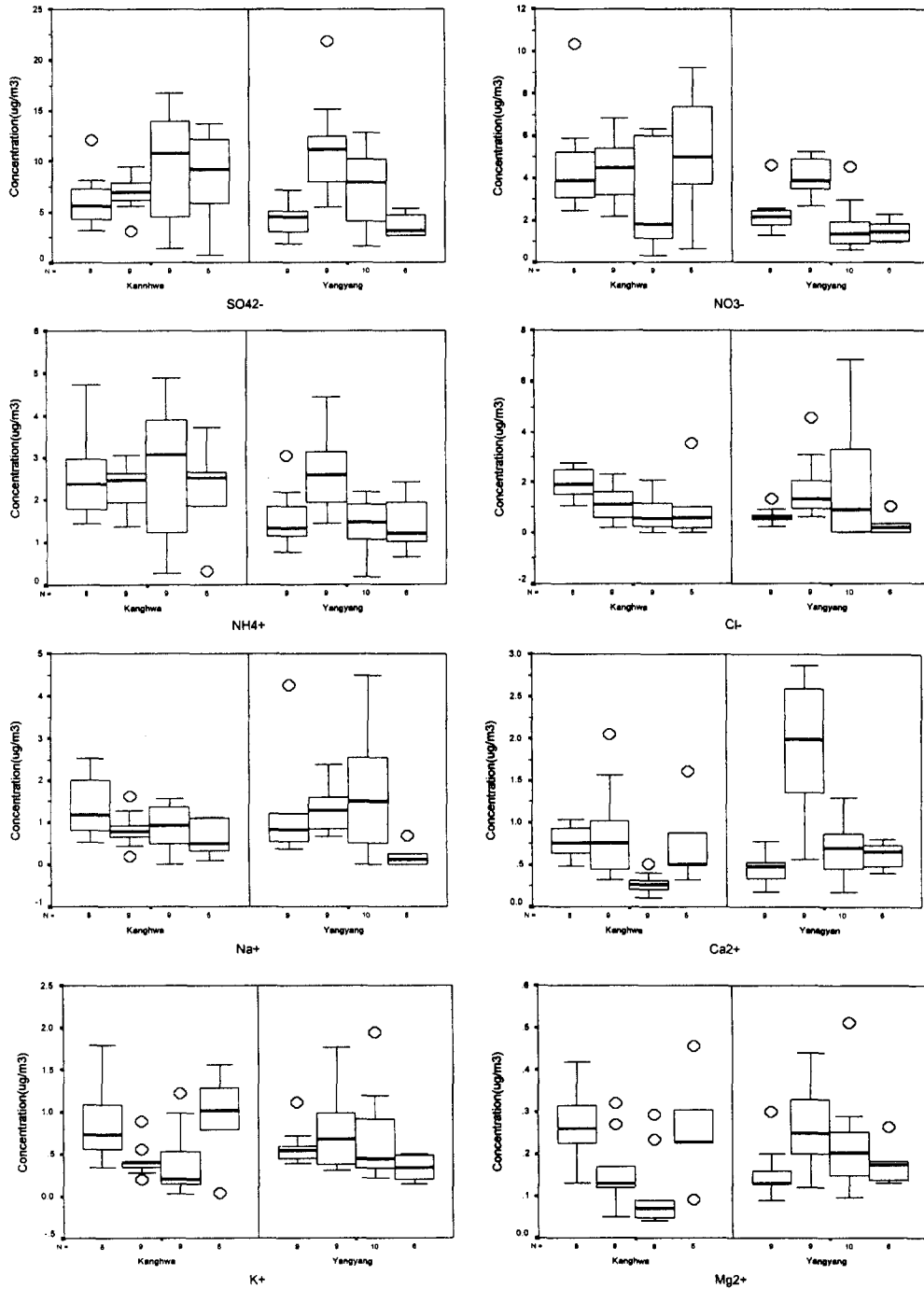
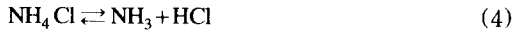


Fig. 4. The seasonal variation in concentration of water soluble ionic components at Kanghwa and Yangyang.

녹는 특성을 가지고 있어 비가 내린 후에는 매우 낮은 농도를 나타내며 또한 기온이 증가함에 따라 암모늄

염이 가스상 암모니아로 상변화(식 (3)과 식 (4))를 일으킬 때 농도가 낮아지기 때문이라고 생각된다. 그

래서 여름에 측정된 NH_4^+ 농도의 신뢰성 때문에 입자상 NH_4^+ 농도와 NH_3 를 동시에 측정하여 총 암모늄 ($\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$) 농도로서 해석해야 한다는 주장도 제기되고 있다(김용표 등, 1995; Hitoshi *et al.*, 1990).



겨울철에 NH_4^+ 농도의 해석에 있어서 지표면이 눈으로 덮여있거나 얼어붙어 있는데도 크게 감소하지 않고 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도변화와 비슷한 양상을 나타내므로 토양 이외의 다른 오염원의 영향 즉, 이차입자들과의 관계도 고려해야 한다는 의견이 제시되고 있다(Sachio and Toshichi, 1990). 일반적으로 어떤지역의 대기오염에 영향을 주는 인자는 주변발생원의 배출량, 혼합도, 생성반응, 외부로부터 유입, 외부로의 유출, 소멸반응, 분해반응, 침적 등이 있다. 그러나 청정지역에서는 주변에 인위적인 배출원이 없으므로 주로 고려할 수 있는 사항은 주변 자연발생원에서의 배출과 유입 그리고 침적과 유출일 것이다.

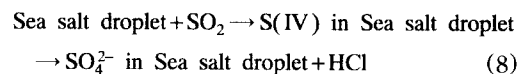
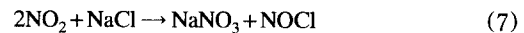
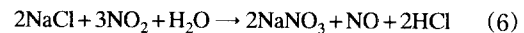
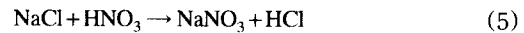
Na^+ 는 해염입자로부터 기여되는 양을 추정할 때 지표물질로 이용되고 있는데, 두 지점에서 Cl 와 비슷한 변화양상을 보였다. K^+ , Mg^{2+} 및 Ca^{2+} 은 주로 해염입자와 토양입자 등의 자연발생원에서 유래하는데, 강화지점은 겨울에 높은 농도를 나타내고, 양양지점은 봄에 높은 농도를 나타내었다.

수용성 성분은 가스상물질이 대기 중 반응에 의해 입자상으로 전환된 것이 대부분을 차지하기 때문에 중요하게 여겨지고 있다. PM10 중 총수용성 성분의 기여율은 강화지점이 약 37%(17.29~70.07%), 양양지점이 약 31%(18.42~65.02%) 이었다. 그리고 PM10 중 황산염, 질산염 그리고 암모늄염의 분율은 강화에서 30%, 양양지점이 22%로서 강화에서의 기여율이 높았다. 두지역 모두 PM10 중 황산염, 질산염 그리고 암모늄염이 차지하는 비율이 상당히 크다는 것을 알 수 있다.

3. 비해염성분

본 연구 대상의 측정지점들은 바다에 인접해 있어 해염(sea salt) 입자의 영향이 예상되므로 입자상 물질중 해염입자의 농도를 뺀 비해염 성분의 농도를 계산하였다. nss-SO_4^{2-} 의 평균농도는 강화지점 $7.42 \pm 4.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 양양지점 $6.79 \pm 4.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 SO_4^{2-} 중 nss-SO_4^{2-} 의 분율은 강화와 양양지점에서 각각 약 97%와 95% 이었다. K^+ 와 Ca^{2+} 중 nss-K^+ 과 nss-Ca^{2+} 도 두지점 모두 90% 이상의 분율을 보였다. 그

러나 nss-Mg^{2+} 의 평균농도는 강화지점 $0.07 \pm 0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 양양지점 $0.06 \pm 0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 매우 낮은 편이며 Mg^{2+} 중 nss-Mg^{2+} 의 분율은 강화지점에서 약 21% 이고 양양지점에서 약 42.18%를 보였다. 이와 같이 기여율을 계산한 결과, SO_4^{2-} , K^+ 및 Ca^{2+} 는 모두 해염입자의 기여율이 매우 낮았는데, SO_4^{2-} 는 인위적인 배출원에서, K^+ 와 Ca^{2+} 는 토양에서 기원이 큰 것으로 사료된다(김용표 등, 1996). 그런데 특히 강화지점의 Mg^{2+} 은 상당부분이 해염입자에서 기원하는 것을 알 수 있었다. 그리고 nss-Mg^{2+} 가 몇몇 데이터에서 음의 값을 보이는 것은 대기중에도 Mg^{2+} 가 매우 미량으로 존재하기 때문에 발생하는 측정오차에 기인한다(김용표 등, 1995). 그리고 nss-Cl 의 농도는 강화지점 $-0.49 \pm 0.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 양양지점 $-0.87 \pm 1.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 두지점에서 음의 값을 보였는데, 이것은 해염성분의 주성분인 NaCl이 기체상 및 입자상 산성물질과 접촉·반응하여 HCl의 형태로 휘발하는 Chlorine loss 현상 때문이다. 이 현상과 관련된 반응식은 (5)~(8)과 같다(김용표 등 1996; M. J., 1985; Naoki *et al.*, 1995; Sachio and Toshichi, 1990).



대기중의 해염입자농도가 사계절 거의 비슷한 경우에는 특히 여름에 Chlorine loss 량이 많게 된다. 그 이유는 여름에는 다른 계절보다 광화학반응에 의한 HNO_3 의 생성량이 많을 뿐만 아니라 고온에서 반응 (3)과 같이 NH_4NO_3 가 NH_3 와 HNO_3 로 해리되어 대기중의 HNO_3 의 농도가 증가하므로 반응 (5)와 같이 HNO_3 와 NaCl의 반응이 활발해져서 NaNO_3 생성량이 많아지기 때문이다(천만영과 김희강, 1995). Naoki 등(1995)은 Sapporo에서 Chlorine loss는 4월부터 10월까지 크게 감소되었으며 이는 Cl^- 변동이 해염으로부터 Cl 의 손실에 의해 크게 영향을 받기 때문이라고 주장하였다. 강화와 양양지점은 Sapporo와 달리 Chlorine loss가 심한 기간에도 Cl^- 농도는 크게 감소를 보이지 않았다. 따라서 Cl^- 의 변동이 해염으로부터 Cl 의 손실에 의한 영향과 별개로 보여 지는데 여기에는 더욱 연구가 필요할 것으로 생각된다.

다. 특히 염기성 해염입자의 영향이 큰 해안가의 측정소에서 채취·분석한 입자성분의 경우에는 산성이면서 포화증기압이 큰 질산염과 염산염이 질산과 염산으로 휘발하기 쉽다. 질산암모늄과 염산암모늄 등은 휘발하기 쉽기 때문에 입자분석결과의 해석에 많은 주의가 필요하다.

4. 성분간의 상관분석과 인자분석

수용성 성분간의 상관관계를 알아보기 위하여 두지점의 분석자료를 이용하여 상관계수를 구해서 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

강화지점에서의 수용성 성분간에 0.8 이상의 상관성을 보이는 것은 NH_4^+ 와 nss-SO_4^{2-} , nss-K^+ 과 NO_3^- 으로 상관계수는 0.867과 0.818 이었다. 0.7 이상의 상관성을 보이는 것은 Na^+ 와 Cl^- 그리고 NH_4^+ 과 NO_3^- 로 각각 0.732와 0.715 이다. 그리고 0.6 이상의 상관성을 보이는 것은 Cl^- 와 NO_3^- , Mg^{2+} 및 nss-Ca^{2+} , Mg^{2+} 와 nss-Ca^{2+} 이었다.

양양지점의 수용성 성분간에 0.8 이상의 상관성을 보이는 것은 NH_4^+ 와 nss-SO_4^{2-} 그리고 Na^+ 와 Cl^- 으로 상관계수는 0.828와 0.803 이었다. 0.7 이상의 상관성을 보이는 것은 NO_3^- 와 NH_4^+ , nss-Ca^{2+} 및 nss-

SO_4^{2-} 와 nss-Ca^{2+} 이었고, 0.6 이상의 상관성을 보이는 것은 NO_3^- 와 nss-SO_4^{2-} , nss-Ca^{2+} 과 NH_4^+ 이었다.

이들 상관성이 좋은 성분들은 동일발생원에서 배출되었거나 동일한 기상조건으로 대기 중 반응에 의하여 변환된 결합상태일 가능성이 높다고 판단된다. 상관계수를 기초로 수용성 성분들의 주요 결합형태를 추정해 보면 강화지점의 경우 SO_4^{2-} 는 주로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로, NO_3^- 는 주로 KNO_3 와 NH_4NO_3 로 그리고 양양의 경우 SO_4^{2-} 는 주로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 CaSO_4 로, NO_3^- 는 주로 NH_4NO_3 와 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 이다. 특히 암모늄과 황산염, 질산염 이온들이 상관성이 좋은 것은, 이들 물질들이 대기중의 질산 및 황산이 암모니아와 산-염기반응에 의해 형성되었음을 의미한다.

측정지역의 대기중 입자물질의 특성과 각 성분들의 변화양상을 더 잘 표현하기 위해 인자분석(factor analysis)을 행하였다. 인자분석은 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 인자로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화 하는 것이 목적이다. 인자분석은 다음과 같은 용도로 이용될 수 있다. 첫째, 변수들을 축소한다. 여러 개의 관련있는 변수들이 하나의 인자로 묶여지므로 많은 변수들이 적은 수의 인자로 줄어든다. 둘째, 불필요한 변수들을 제거한다. 인자에 포함되지 않거나

Table 2. Correlation coefficients of water soluble ionic components, based on the concentrations at Kanghwa

	nss-SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Na^+	NH_4^+	nss-K^+	Mg^{2+}	nss-Ca^{2+}
nss-SO_4^{2-}	1.000							
NO_3^-	0.528*	1.000						
Cl^-	0.172	0.662*	1.000					
Na^+	0.225	0.435	0.732**	1.000				
NH_4^+	0.867*	0.715*	0.522*	0.493*	1.000			
nss-K^+	0.369	0.818**	0.598**	0.476*	0.534*	1.000		
Mg^{2+}	0.225	0.538*	0.629**	0.443	0.341	0.597**	1.000	
nss-Ca^{2+}	-0.019	0.539*	0.607	0.315	0.110	0.364	0.630*	1.000

** : $P < 0.001$, * : $P < 0.01$

Table 3. Correlation coefficients of water soluble ionic components, based on the concentrations at Yangyang

	nss-SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Na^+	NH_4^+	nss-K^+	Mg^{2+}	nss-Ca^{2+}
nss-SO_4^{2-}	1.000							
NO_3^-	0.661**	1.000						
Cl^-	0.197	0.419	1.000					
Na^+	0.221	0.350	0.803**	1.000				
NH_4^+	0.828**	0.758**	0.112	0.149	1.000			
nss-K^+	0.484*	0.463*	0.155	0.361	0.446*	1.000		
Mg^{2+}	0.407	0.438*	0.504	0.541	0.442*	0.248	1.000	
nss-Ca^{2+}	0.720	0.777**	0.306	0.108	0.601*	0.265	0.209	1.000

** : $P < 0.001$, * : $P < 0.01$

포함되더라도 중요도가 낮은 변수를 찾을 수 있으므로 불필요한 변수가 제거된다. 셋째, 변수들의 특성을 파악한다. 관련된 변수들이 묶여져서 인자를 만들고 이들 인자들은 상호 독립적인 특성을 가지게 되므로 변수들의 특성이 밝혀진다. 넷째, 측정도구의 타당성을 판정한다. 하나의 특성을 측정하기 위해 관측된 변수들은 하나의 인자로 묶여진다. 따라서, 이와 같은 특성을 이용하여 묶여지지 않은 변수는 다른 특성을 가진다고 판단한다. 이것으로 그 특성의 측정도구가 타당함을 판정할 수 있다.

환경분야에서 자료의 분포형태는 보통 한쪽으로 치우친 분포(skewness)를 보이는데, 이것은 왼쪽으로 치우치는 positive skewness와 오른쪽으로 치우치는 negative skewness로 나누어진다. 이런 치우침을 제거하기 위해서는 이상치 삭제, 로그변환, 자승변환 등이 있다(Lawrence, 1990). 자료의 손실을 줄이면서 자료변환에 용이하게 하고 본래자료의 변량분포가 최대한 좌우대칭형이 되도록 하기 위해 인자분석에 앞서 자승변환으로 자료를 변환하였다. 그리고 자료의 적용가능성에 대한 검정으로 Bartlett의 단위행렬검검과 KMO 표준적합도의 검정을 통해 두 측정지점들의 자료가 양호하다는 검증결과가 나왔다. 그리고 적절한 인자수를 결정하기 위해서, 다른 문헌을 참고하고, 고유치, 공유치 그리고 누적기여율 등을 고려하였다.

인자수를 결정한 후 보다 나은 해석을 하기 위하여 인자를 회전시켜야 하는데 회전방법은 가장 널리 사용되는 베리맥스(Varimax) 법을 사용하였다. 이런 순서로 구한 결과를 Table 4와 Table 5에 나타내었다.

강화지점의 인자수는 2개로 묶여졌으며 선택된 2개의 인자에 의해 총분산의 77.2%를 설명할 수 있었다. 첫번째 인자는 0.662~0.894으로 높은 부하량을 갖는 nss-Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, Na⁻ 그리고 nss-K⁺으로 묶여져 총분산의 59.9%를 설명할 수 있으며, 두번째 인자는 0.653~0.945으로 높은 인자부하량을 갖는 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺ 그리고 NO₃⁻으로 묶여져 총분산의 17.4%를 설명할 수 있었다. 첫번째 인자는 대기중에 일차적으로 생성하는 입자상물질과 연관시킬 수 있는데, 토양과 해염에 기원을 둔 입자의 영향으로 주로 해염과 토양입자의 특성을 나타내고 있다. 두번째 인자는 대기중에서 이차적으로 생성되는 입자상물질 즉 이차입자의 특성을 나타내었다.

양양지점의 인자수도 2개로 묶여졌으며, 선택된

Table 4. Results of varimax-rotated factor analysis at Kanghwa

Components	Factor		Communalities
	1	2	
nss-Ca ²⁺	0.89391	-0.05937	0.80126
Mg ²⁺	0.78673	0.15924	0.64430
Cl	0.75450	0.39925	0.72868
Na ⁻	0.69761	0.55812	0.66863
nss-K ⁺	0.66180	0.45776	0.64751
nss-SO ₄ ²⁻	0.02225	0.94464	0.89283
NH ₄ ⁺	0.25969	0.94470	0.96578
NO ₃	0.63423	0.65258	0.82811
Eigenvalues	4.78806	1.39039	
Pct Var	59.9	17.4	
Cum Pct	59.9	77.2	

Pct Var : Percentage of Variance

Cum Pct : Cumulative percentage

Table 5. Results of varimax-rotated factor analysis at Yangyang

Components	Factor		Communalities
	1	2	
NH ₄ ⁺	0.91453	0.10060	0.84648
nss-SO ₄ ²⁻	0.88591	0.20652	0.82749
nss-Ca ²⁺	0.83989	0.07500	0.71103
NO ₃	0.82370	0.32775	0.78591
nss-K ⁺	0.55536	0.31779	0.40942
Na ⁺	0.12546	0.93893	0.89734
Cl	0.12891	0.90832	0.84167
Mg ²⁺	0.40570	0.56978	0.48924
Eigenvalues	4.29393	1.51464	
Pct Var	53.7	18.9	
Cum Pct	53.7	72.6	

2개의 인자는 총분산의 72.6%로 설명하는데 강화보다는 약간 떨어진다. 첫번째 인자는 0.555~0.915으로 높은 인자부하량을 갖는 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, nss-Ca²⁺, NO₃⁻ 그리고 nss-K⁺으로 묶여지며 총분산의 53.7%를 설명할 수 있다. 이들은 이차입자와 토양입자의 특성을 나타내었다. 두번째 인자는 0.570~0.939으로 높은 인자부하량을 갖는 Na⁺, Cl⁻ 그리고 Mg²⁺으로 묶여지고 총분산의 18.9%를 설명할 수 있다. 이들은 해염입자에 기원을 둔 입자의 영향과 연관시킬 수 있다. 대기오염물질의 농도를 지배하는 요인으로는 크게 배출원과 기상조건(풍향, 풍속, 기온, 대기안정도 등)으

로 알려져 있는데, 이런 인자들로 구분되는 것은 동일 배출원 및 동일 기상조건에 의한 영향을 받기 때문이며(한진석과 김신도, 1996; 김우규 등, 1995), 두 지점의 지역적인 특성에 기인한다고 생각된다.

IV. 결 론

1995년 12월부터 1년 동안 강화와 양양 두지점에서 대기중 PM10을 측정, 분석하여 수용성 성분의 계절변동과 비해염성분의 기여율 등 PM10의 거동과 특성을 파악하였다.

1. PM10 질량농도는 강화지점 $48.77 \pm 22.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 양양지점 $54.04 \pm 32.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, PM10에 기여가 큰 수용성 음이온과 양이온은 두지역에서 모두 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 그리고 NH_4^+ 이었다.

2. 입자상물질중 수용성 이온성분의 이온밸런스로 중화정도를 평가하였는데, 총당량에 대한 음이온과 양이온과의 관계식은 강화지점은 $[\text{Anion}] = -0.007 + 1.110 [\text{Cation}]$ ($r = 0.929$), 양양지점은 $[\text{Anion}] = -0.019 + 1.071 [\text{Cation}]$ ($r = 0.947$) 이었다.

3. 비해염 성분의 기여를 계산한 결과, SO_4^{2-} 중 nss- SO_4^{2-} 가 차지하는 비율은 두 측정지점 모두 95% 이상으로 해염입자보다 인위적인 성분의 기여가 훨씬 크게 나타났다. K^+ 와 Ca^{2+} 중 nss- K^+ 와 nss- Ca^{2+} 가 차지하는 비율이 90% 이상으로 해염입자의 기여가 매우 적은 편이었다.

4. 상관분석 결과, 강화지점은 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 존재 가능한 주요결합형태는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , KNO_3 , 양양지점은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 로 나타났다.

5. 인자분석 결과, 강화지점의 첫번째 인자는 토양입자와 해염입자로, 두번째 인자로는 이차입자로 구분되고, 양양에서는 첫번째 인자는 이차입자와 토양입자, 두번째 인자로는 해염입자로 구분되었는데, 이는 두 지역의 지역적인 특성 때문으로 생각된다.

참고문헌

- 1) 김용표, 박세옥, 김진영, 심상규, 문길주, 이호근, 장광미, 박경윤, 강창희: 고산에서의 1994년 3월-4월 측정연구-(I) 입자상 오염물질의 이동, 한국대기보전학회지, **12**(1), 79-90, 1996.
- 2) 김용표, 김진영, 박세옥, 김성주, 심상규, 문길주, 박경윤, 허철구: 고산에서의 1994년 3월-4월 측정연구-(II) 기체상 대기오염물질의 특성연구, 한국대기보전학회지, **12**(1), 91-99, 1996.

- 3) 김용표, 심상규, 문길주, 백남준, 김성주, 허철구, 강창희: 제주도 고산지역 입자특성: 1994년 3월 11일-17일 측정결과, 한국대기보전학회지, **11**(3), 263-272, 1995.
- 4) 김우규, 전영신, 이원환, 김현미: 서울부유분진 농도와 황사특성에 관한 사례연구, 한국대기보전학회지, **11**(2), 199-209, 1995.
- 5) 김형철, 허철구, 이기호: 제주지역 부유분진의 화학적 성상에 관한 연구, 대한환경공학회 추계학술연구발표회 논문초록집, 1995.
- 6) 이선기, 최재천, 이민영, 최만식: 소백산 대기중 입자상 물질의 화학적 특성에 관한 연구(I), 한국대기보전학회지, **11**(2), 179-184, 1995.
- 7) 이종훈, 김용표, 문길주, 김희강, 정용승, 이종범: 우리나라 청정지역에서 측정된 PM2.5 입자의 특성, 한국대기보전학회지, **13**(6), 439-450, 1997.
- 8) 이종훈, 백남준, 심상규, 김용표: 제주도 고산에서의 1994-1995년 여름 입자상탄소농도 측정, 한국대기보전학회지, **13**(3), 179-192, 1997.
- 9) 이호근, 박경윤, 이호근, 장광미, 강창희, 허철구, 김영준: 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, **11**(3), 245-252, 1995.
- 10) 천만영, 김희강: 생생메카니즘에 따른 부유분진중 입자상 nitrate 농도, 한국대기보전학회지, **11**(1), 37-44, 1995.
- 11) 최만식, 이선기, 최재천, 이민영: 소백산 대기중 입자상 물질의 화학적 특성에 관한 연구(II)-금속원소의 계절적인 변화와 기원을 중심으로, 한국대기보전학회지, **11**(2), 191-198, 1995.
- 12) 한진석, 김신도: 서울시 대기중 입자상 오염물질의 조성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, **12**(4), 389-398, 1996.
- 13) 홍민선, 이상훈, 이동섭, 강창희, 박경윤: 제주도 고산에서의 대기오염물질측정 및 분석방법에 관한 연구, 한국대기보전학회지, **8**(4), 257-261, 1992.
- 14) CH. Monn, O. Braendli, G. Schaeppi, CH. Schindler, U. Ackermann-liebrich, PH. Leuenberger and Sapaldia Team: Particulate matter < 10 μm (PM10) and Total suspended particulates(TSP) in Urban, Rural and Alpine air in Switzerland, Atmospheric Environment, **29**(19), 2565-2573, 1995.
- 15) Dzubay T.G., steveas R.K., Lewis C.W., Hern C. H., Courney W.J., Tesch J. W., Mason M.A.: Visibility and aerosol composition in Huston, Texas, Environ. Sci. Technol., **16**, 514-525, 1982.
- 16) George T. Wolff, Martin S. Ruthnosy, David P. Stroup, Patricia E. Korsog, Martin A. Ferman, Gregeory J. Wendel and Donald H. Stedman: Measurements of SOx, NOx and Aerosol species on Bermuda, Atmospheric Environment, **20**(6), 1229-1239, 1986.
- 17) Hitoshi Mukai, Yoshimari ambe, Keiko shibata, Tatsumori muku, Kazuo tkeshita, Tsuneo fukuma, Junichi takahashi and Shinji: Long-term variation

- of chemical composition of atmospheric aerosol on the Oki islands in the sea of Japan, *Atmospheric Environment*, **24A**(6), 1379-1390, 1990.
- 18) Kazutoshi Sasaki, Hidemi kurita, Kentaro Murano, Motoyuki Mizuochi and Hiromasa Ueda: Behaviors of sulfate, nitrate and other pollutants in long range transport of air pollutants, *J. Japan soc. Air Pollu.* **21**(3), 216-225, 1986.
 - 19) Kiyshi Matsumoto and Hiroshi Tanaka: Formation and dissociation of atmospheric particulate nitrate and chloride: an approach based on phase equilibrium, **30**(4), 639-648, 1996.
 - 20) Lawrence C. Hamilton: *Modern Data Analysis-A first course in applied statistics*, International student edition, Thomson information/publishing group, 1990.
 - 21) M. J. Willison: Seasonal variation in atmospheric aerosol concentration and composition at urban and rural sites in Northern England, *Atmospheric Environment*, **19**(7), 1081-1089, 1985.
 - 22) Naoki kaneyasu, Sachio ohita and Maoto murao: Seasonal variation in the chemical composition of atmospheric aerosols and gaseous species in Sapporo, Japan, *Atmospheric Environment*, **29**(13), 1559-1568, 1995.
 - 23) Sachio Ohta and Toshichi Okita: A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo, *Atmospheric Environment*, **24A**(4), 815-822, 1990.
 - 24) Zgao Dianwu and Wang Anpu: Estimation of anthropogenic ammonia emission in Asia, *Atmospheric Environment*, **28**(4), 689-694, 1994.