

대기 에어로졸의 체류시간과 화학조성 I. 부산지역에서 주요이온과 중금속의 농도

양한섭·전은주·김영일·옥곤*
부경대 해양학과·부경대 대기과학과
(1998년 3월 6일 접수)

Residence Times and Chemical Composition of Atmospheric Aerosols I. Concentration of Major Ions and Heavy Metals in Pusan

Han-Soeb Yang, Eun-Joo Jun, Young-ill Kim, and Gon Ok*

Division of Ocean Science and Earth Environmental Sciences, Pukyong National University, Pusan, 608-737, Korea
(Manuscript received 6 March 1998)

Chemical composition of atmospheric aerosols was measured at 4 sites in Pusan. All the samples were collected with a high volume air sampler from January to October 1996, to analyze major ions and heavy metals. Dominant ions of aerosols were SO_4^{2-} in anion and Na^+ in cation. Sulfate, nitrate and ammonium ions in aerosols showed high enrichment factor to soil and seawater composition. The concentrations of heavy metals in aerosols was lowest at the site P1 near the coast. The lowest concentrations of major ions and heavy metals mainly appeared in August, probably due to scavenging by frequent rains. Especially, the concentrations of total suspended particulate matter(TSP) and heavy metals in aerosols showed good correlations in Pusan. Based on crustal Al, enrichment factors for some metals(Zn, Cu, Pb, Cd) in aerosols were significantly greater than unity, and the order was $Cd > Pb > Zn > Cu$. This evidence suggests that Cd and Pb are derived predominantly from non-crustal sources.

Key words : aerosols, major ions, heavy metal, total suspended particulate matter, enrichment factors.

1. 서 론

인구 증가 및 도시 집중화와 급격한 산업발전으로 인하여 대기는 점차 오염되어 가고 있다. 특히, 대기중에 떠 있는 미립자인 에어로졸은 인체 보건학상의 위해 뿐만 아니라¹⁾ 가시도(visibility)악화, 재산상의 피해 및 지구환경의 악영향을 초래하는 대기 오염물질로서 최근에 대한 연구와 관심이 모아지고 있다. 에어로졸은 공급원에 따라 비산먼지(풍진), 해염입자(sea spray), 미생물, 화산재, 석분 등의 자연 발생물질과 생산·제조활동 및 난방 그리고 자동차 배기 매연등으로 인한 인위적 발생물질로 구분된다.

한편, 에어로졸은 크기에 따라 구분되기도 하는데 일반적으로 입경이 $2 \mu m$ 이상의 에어로졸 입자는 조대입자(coarse particles), $2 \mu m$ 이하의 미세입자(fine particles)로 분류한다. 그리고, 반지름이 수십 μm 이상의 에어로졸 입자들은 중력 침강작용으로 단시간에 대기에서 지표로 제거되나, 대부분은 장거리 수송이 된다. 예를들어 초봄을 중심으로 발생하는 황사현상때에는 중국 서북부의 타클라마칸 사막(Takla Makan Desert)이나 고비 사막(Gobi Desert)에서부터 토양입자가 날려 대기중

으로 방출된 후 이동성 고기압을 타고 우리나라와 일본 열도 및 태평양까지 이동 강하되는 것으로 보고 되고 있다^{2,3)}. 또한, 최근에는 인접한 중국의 대기오염물질 배출량이 산업화된 인근 동아시아 지역보다 많을 뿐만 아니라 매년 계속 증가하고 있으므로⁴⁾ 우리나라도 많은 영향을 받으리라고 추정된다. 따라서 국내에서 대기 에어로졸의 화학적 특성에 관한 지속적인 연구는 대기 오염물질의 평가면에서도 필수적이라고 생각된다.

국외의 대기 에어로졸에 대한 연구는 과거 20~30년 전부터 수행되어 왔으며^{5,6)}, 내륙지역 뿐만 아니라 해안 지역과 외양에서도 많은 연구가 수행되어왔다^{7,8)}. 최근에는 우리나라와 일본에서 대기 에어로졸의 화학조성 및 대기오염물질의 장거리 이동에 의한 영향을 규명하기 위한 연구가 동시에 수행되고 있다^{9,10)}. 한편, 국내에서는 에어로졸에 관한 현재까지의 연구는 대도시를 중심으로 TSP, 입경분석, 중금속오염도 등에 관한 정량적인 연구^{11~13)}가 다소 있으며, 제주도를 비롯한 해안부근 지역에서의 연구가 수행되고 있으나 아직 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 해안에 인접한 부산지역 4개 지점에서 대기 에어로졸중 TSP와 주요이온 및 중금속

Table 1. Range and mean value($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of each ion at 4 sites in Pusan

Site Ion	P1	P2	P3	P4	Total
Cl ⁻	0.65~5.69	0.54~3.56	0.23~2.71	0.42~5.18	0.23~5.69
	(2.16±1.79)	(1.85±1.10)	(1.40±0.83)	(2.34±1.68)	(1.94±1.35)
NO ₃ ⁻	0.38~3.77	0.01~5.06	1.02~3.93	1.06~3.60	0.01~5.06
	(1.62±1.24)	(2.27±1.97)	(2.34±1.27)	(2.16±0.95)	(2.10±1.36)
SO ₄ ²⁻	1.98~6.94	4.15~6.62	3.50~8.41	2.97~9.99	1.98~9.99
	(4.47±1.94)	(5.74±0.99)	(5.88±1.64)	(5.96±2.58)	(5.51±1.79)
Na ⁺	0.06~2.85	0.03~2.98	0.34~2.51	0.62~2.78	0.03~2.98
	(1.14±1.27)	(1.25±1.22)	(1.30±0.88)	(1.26±0.78)	(1.24±1.04)
NH ₄ ⁺	0.27~0.83	0.03~1.39	0.27~1.22	0.09~1.66	0.03~1.66
	(0.45±0.20)	(0.84±0.56)	(0.89±0.33)	(0.65±0.58)	(0.70±0.42)
K ⁺	0.08~0.21	0.01~0.53	0.01~0.51	0.05~0.34	0.01~0.53
	(0.16±0.05)	(0.29±0.17)	(0.26±0.18)	(0.19±0.11)	(0.23±0.13)
Mg ²⁺	0.001~0.24	0.001~0.13	0.001~0.121	0.001~0.086	0.001~0.24
	(0.07±0.09)	(0.07±0.05)	(0.04±0.05)	(0.03±0.03)	(0.05±0.06)
Ca ²⁺	0.09~0.78	0.39~1.45	0.01~2.52	0.23~1.41	0.01~2.52
	(0.43±0.23)	(0.79±0.46)	(0.90±0.97)	(0.70±0.51)	(0.71±0.54)

성분의 시기별·지점별 농도변화에 따른 대기 에어로졸의 화학적 특성을 파악하고, 주요이온과 중금속성분의 농출계수(Enrichment Factor)를 계산하여 각 성분의 공급원을 규명하고자 한다.

2. 시료의 채취 및 분석방법

2.1 시료 채취

에어로졸 시료는 1996년 1월부터 10월까지 총 6회에 걸쳐 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 부산지역의 4개 지점, 즉 해안에 바로 인접한 해운대 동백섬 지점 (P1)과 해안에서 약 300 m 떨어진 대연동 부경대학교 지점 (P2), 보다 내륙지역이며 해안에서 약 5 km 떨어진 서면 지점 (P3)과, 약 8 km 떨어진 동래 지점 (P4)에서 채취하였다. 에어로졸 포집은 EPM 1000여과지를 장착한 high volume air sampler(120F, KIMOTO)를 이용하였고, 이때 시료 공기 흡입구는 지상 약 10 m에 위치하게 하였다. 또한 시료 포집시 air sampler의 흡입유량을 약 1.5 m³/min의 등속흡인이 되도록 유지하면서 흡입한 공기의 총량이 약 2000 m³ 정도되게 24시간 연속포집하였다.

2.2 분석 방법

채취된 시료량은 흡인 전후의 여과지 중량 차이로부터 계산하였으며, 이 여과지를 4등분한 다음 여과지의 1/4은 주요이온을 측정하기 위해 증류수 50 ml에 침적시켜 30분 동안 초음파로 추출한 다음 원심분리하여 상등액을 취한 후 100 ml로 정용하였다.

그리고, 이 용액을 분석 전에 공경 0.45 μm의 membrane filter로 여과한 후 그 여액을 직접 ion chromatography(Dionex DX-100, 양이온: CS12 column, 음이온: AS4A-SC column)로 주요 양이온(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ 및 Ca²⁺)과 음이온(Cl⁻, NO₃⁻ 및 SO₄²⁻)을 측정하였다.

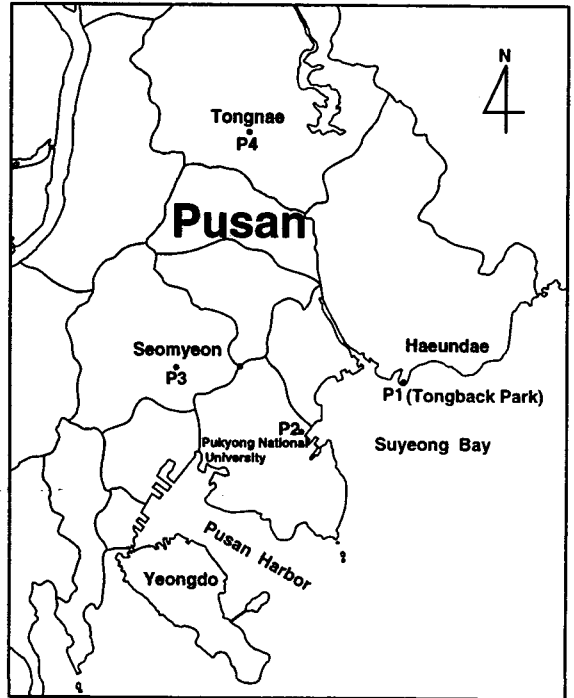


Fig. 1. A map showing the sites collected aerosol samples in Pusan.

채취된 시료의 중금속 원소를 측정하기 위해 여과지 1/4을 teflon bomb에 넣고, HNO₃ : HClO₄ : HF = 2 : 2 : 1의 비율로 혼합한 용액을 첨가하였다. 이 teflon 용기를 밀폐시킨 후 150℃에서 12시간 동안 가열하여 시료를 완전 분해시킨 다음 이 용액을 가열 건조시켰다. 여기에 소량의 진한 HNO₃을 첨가한 뒤 가열 증발시켜 용액중에 남아 있는 HF를 완전히 제거한 후 잔사를 0.1N

HNO₃으로 용해한 다음 50 ml로 정용하였다. 이 용액을 flame atomic absorption spectrometer(Varian 250 plus)로 Al, Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Co, Ni, Cd의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 주요이온의 농도분포특성

부산지역 4개 지점에서 1996년 1월부터 10월까지 6회에 걸쳐 채취한 대기 에어로졸중 주요이온의 농도범위와 평균값을 Table 1에 나타내었다. 부산지역 4개 지점 전체에 대해 음이온과 양이온의 총량을 비교해 보면, 음이온 총농도가 양이온 총농도보다 훨씬 높게 나타났다. 특히, 음이온중에서 SO₄²⁻의 평균농도는 5.51 µg/m³으로 Cl⁻ 및 NO₃⁻보다 약 2.5배나 높고 농도변화폭도 가장 크게 나타났다. 양이온 중에서는 Na⁺이 1.24 µg/m³으로 가장 높고 농도변화폭도 가장 큰 반면에, Mg²⁺의 평균농도는 0.05 µg/m³으로 가장 낮을 뿐만 아니라 농도변화폭도 가장 작았다. 그리고 Ca²⁺과 NH₄⁺의 평균농도는 Na⁺의 3/5 정도이고, K⁺은 Na⁺농도의 약 1/4수준이었다. 음이온과 양이온의 총농도비의 경향은 내륙과 해안근처에서도 유사한 결과가 보고 되어 있으며, 평균농도는 본 연구가 수행된 지역보다 내륙지역인 서울에 비해 대체적으로 낮았으나, Cl⁻과 NO₃⁻ 및 Ca²⁺의 농도는 인구밀도가 낮고 해안에 근접한 제주도 고산이나 일본의 Tsushima섬에서 측정된 농도수준과 비교하여 Cl⁻과 Ca²⁺는 그다지 큰 차이가 없었으며, NO₃⁻는 2배정도 높은 결과를 나타내었다. 한편, 본 연구에서와 같이 양이온중 Na⁺이 NH₄⁺보다 높은 농도는 도서지역에서 종종 관찰되고, 반대로 NH₄⁺가 Na⁺보다 높은 농도를 보이는 것은 주로 인구가 밀집된 대도시 내륙지역에서 나타나는 것으로 설명되고 있다^{9,14)}.

지점별로 각 이온의 평균농도를 비교해 보면, 음이온중 SO₄²⁻과 NO₃⁻은 해안에 가장 인접한 지점 P1에서 가장 낮고, Cl⁻은 지점 P3에서 가장 낮았다. 양이온중 Na⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, K⁺의 평균농도도 지점 P1에서 가장 낮았다. 한편, Mg²⁺의 평균농도는 지점 P3과 P4에서 매우 낮았으나, 지점 P3에서 양이온중 Na⁺, Ca²⁺, NH₄⁺의 농도가 가장 높고, 특히 Ca²⁺과 NH₄⁺의 농도가 상당히 높은 특징을 나타내고 있었다. 그리고 지점 P2와 지점 P3를 비교하면, Cl⁻과 Mg²⁺를 제외한 나머지 이온의 평균농도는 지점 P3이 보다 해안에 인접한 지점 P2보다 약간 높거나 비슷한 농도를 보였다.

이러한 농도분포경향의 특징을 파악하기 위한 에어로졸중 주요이온들의 측정결과에 근거한 평가는 채취 필터에 포획된 중량농도에도 많은 영향을 받기 때문에 절대농도를 비교하는 것만으로는 시공간적 변동과 기상조건등의 변화등을 고려하지 않은 성분조성의 지역특성과 성분기원을 명확히 하기는 어려움이 있다. 따라서, 지구화학적 물질과 대기부유물의 원소구성비를 이용한 농축계수가 검토되고 있는데, 이에 대해 주로 토양(지각)에서 기원된다고 생각되는 Ca²⁺과 해양으로부터 기원된다고 추정되는 Cl⁻을 기준으로 다음 식에 의해 각 주요이온의 농축계수(Enrichment Factor)를 산정하여 이온들

의 기원을 추정해 보았다^{15,16)}.

$$EF = \frac{\left(\frac{E}{Ca^{2+}}\right)_{Sample}}{\left(\frac{E}{Ca^{2+}}\right)_{Crust}} \quad EF = \frac{\left(\frac{E}{Cl^{-}}\right)_{Sample}}{\left(\frac{E}{Cl^{-}}\right)_{Seawater}}$$

(E/Ca²⁺)_{Sample}과 (E/Cl⁻)_{Sample}은 에어로졸 Ca²⁺과 Cl⁻에 대한 임의의 주요이온농도의 비율이며, (E/Ca²⁺)_{Crust}과 (E/Cl⁻)_{Seawater}는 지각중 Ca²⁺과 해수중 Cl⁻에 대한 임의의 주요이온농도의 비율이다. 단, 지각중 각 이온의 농도는 1993년 중국 Gobi에서 측정된 이온들의 농도값을 기준으로 산정하였다¹⁷⁾. 이때 농축계수가 1에 가까우면 그 원소의 기원은 기준원소와 거의 같음을 의미하는 것으로 설명되고 있다¹⁵⁾. 먼저 지각중 Ca²⁺으로부터 산정한 부산지역 주요이온들의 농축계수를 살펴보면 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺은 10 이상의 상당히 높은 값을 보여 비지각 기원으로 나타났고, 반면 K⁺의 농축계수는 2.6으로서 지각 기원의 영향을 무시할 수 없는 것으로 나타났다. 그리고 해수중 Cl⁻을 기준으로 산정한 각 이온들의 농축계수에서는 SO₄²⁻, NO₃⁻, Ca²⁺, K⁺은 10 이상의 값을 보여 비해염 기원으로 나타났고, Na⁺은 거의 1에 근접하여 해염기원으로 추정되었다. 따라서, 지각중 Ca²⁺과 해수중 Cl⁻을 기준으로 산정한 주요이온들의 각 농축계수가 모두 10 이상의 값을 보인 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺은 지각이나 해염기원이 아닌 인위적 오염에 의한 공급의 기여가 큰 것으로 추정된다. 또한, 각 지점별로 주요이온들의 농축계수를 구해본 결과 전 지점에서 지각중 Ca²⁺을 기준으로 산정한 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺의 농축계수가 10 이상이었고, 해수중 Cl⁻을 기준으로 산정한 SO₄²⁻, NO₃⁻, Ca²⁺, K⁺의 농축계수가 10 이상으로 나타났다. 한편, Na⁺의 경우에는 Cl⁻을 기준으로 산정한 농축계수가 다른 지점에 비해 지점 P1에서 가장 1에 근접하여 이 지점에서 대부분의 Na⁺은 해염기원인 것으로 판단되었다. 또한, 제주도 고산이나 일본의 Tsushima섬에서 측정된 연구결과에서도 해수중 Na⁺을 기준으로 산정한 SO₄²⁻, Ca²⁺의 농축계수가 10 이상으로 보고 되고 있으며^{9,14)}, Carmichael et al.¹⁵⁾가 제주지역에서 지각중 Ca²⁺으로부터 산정한 이온의 농축계수에서는 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺이 100 이상의 상당히 높은 것으로 보고 되어 있다.

부산지역 4개지점에서 측정된 대기 에어로졸중 주요이온의 평균농도에 대한 시기별 농도변화 경향을 Fig. 2에서 알수 있듯이, SO₄²⁻과 Na⁺성분을 제외한 각 성분의 시기별 농도경향은 대체적으로 TSP농도가 높았던 2월과 5월에 비교적 높았고 8월에 낮았다. 그러나 SO₄²⁻은 8월에도 상당히 높은 농도를 나타내었고, 지각중 Ca²⁺과 해수중 Cl⁻을 기준으로 산정한 SO₄²⁻의 농축계수(Enrichment Factor)도 10 이상으로 매우 높게 나타났다. 이러한 결과에서 알수 있듯이 SO₄²⁻의 기여가 해염이나 토양기원보다 연료의 연소등에 의한 인위적 기원에 따른 기여가 상당히 큰 것으로 추정된다. 그리고 Na⁺은 1월에 가장 높은 농도를 나타내었는데, 이는 이때 Cl⁻을 기준으로 산정한 Na⁺의 농축계수가 다른 시기에 비해 2배 정도 높게 나타났고, 지각중 Ca²⁺을 기준으로

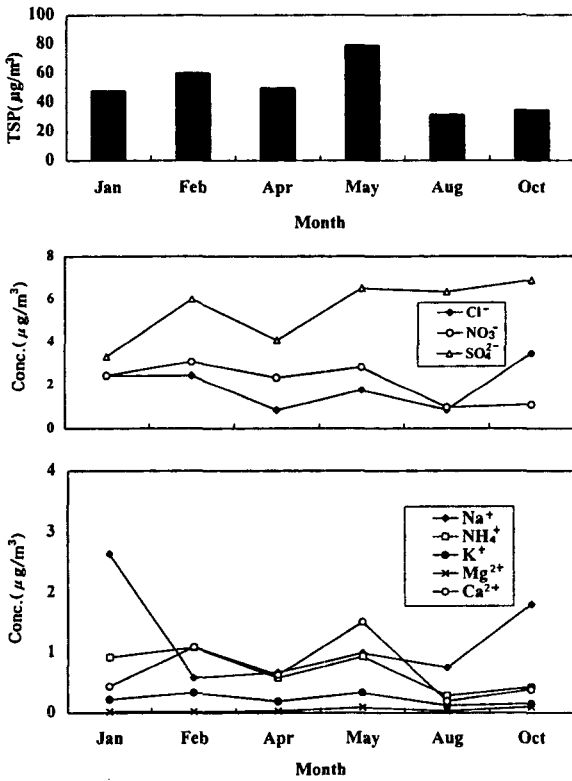


Fig. 2. Monthly variation of total suspended particulate matter and major ion contents in Pusan.

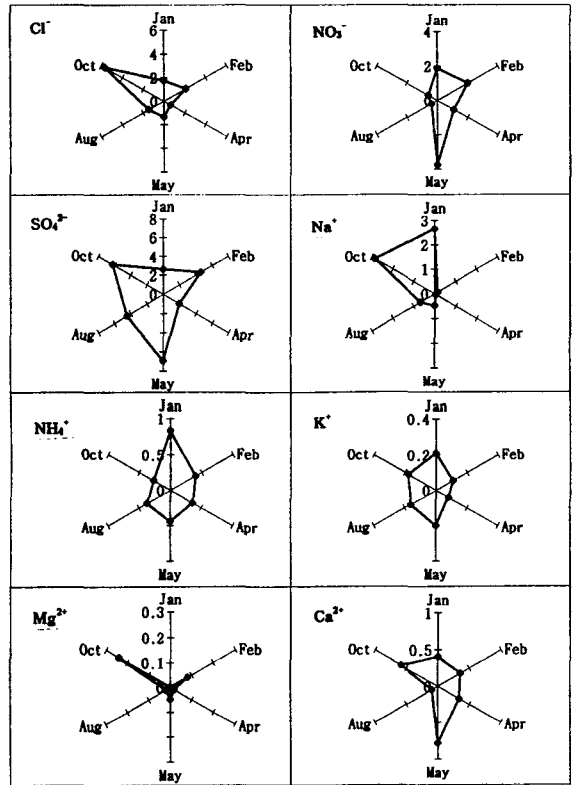


Fig. 3. Monthly variation of each ion content at site P1.

산정한 농축계수도 10 이상으로 높은 점을 미루어 이 시기에 비지각의 인위적 기원과 더불어 해염으로부터도 상당한 양이 공급되어 Na⁺의 농도가 높아졌다고 사료된다. 한편, 대기 에어로졸중 SO₄²⁻을 제외한 대부분의 주요이온은 대체적으로 8월에 가장 낮은 농도를 나타내었는데, 이는 6~7월까지의 장마기간 동안 약 500 mm 정도의 많은 강우량에 의해서 강한 세정효과의 영향이 컸던 것으로 판단된다.

또한, 각 지점별로 주요이온의 시기별 농도변화 양상을 살펴보면(Figs. 3~6), 4개 지점에서 TSP농도는 지점별로 다소 차이를 보였지만 공통적으로 TSP농도가 높았던 시기에 대체적으로 이온들의 농도가 높게 나타났다. 그리고 각 지점에서 TSP농도의 시기별 변화는 지점 P1은 1, 4, 5월에 지점 P2, P3, P4에서는 2, 5월에 높은 농도를 나타내었다. 한편, TSP농도가 비교적 낮았음에도 불구하고 지점에 따라 이온의 농도가 높게 나타나기도 하였다. 따라서 각 지점별로 산정한 주요이온의 농축계수를 바탕으로 유사한 기원으로 추정되는 이온들별로 시기별 양상을 살펴보면, 해염기원인 Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻는 1월 또는 10월에도 지점에 따라 상당히 높은 농도를 나타내었고 지점 P3에서는 4월과 8월에도 다소 높은 농도를 나타내었다. 그리고 지각기원인 K⁺과 Ca²⁺는 지점 P1과 P4에서는 각각 8월과 10월에 지점 P2에서는

각각 10월과 4월에 지점 P3에서는 4월에도 비교적 높은 농도를 나타내었다. 반면 인위적 오염에 의해 공급된다고 추정되는 NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻는 지점에 따라 다른 양상을 나타내었는데, SO₄²⁻는 전 지점에서 8월에도 상당히 높은 농도였고, 지점 P1에서는 2월과 10월 지점 P4에서는 10월에도 높은 농도를 나타내었다. 그리고 NO₃⁻과 NH₄⁺는 지점 P2에서는 1, 4월에 지점 P3에서는 4월에도 높은 농도를 나타내었고, 지점 P1과 P4에서는 각각 2월과 8월에도 비교적 높은 농도를 나타내었다. 이처럼 지점에 따라 이온들의 시기별 변화양상이 다소 다르게 나타나 시기별로 주요이온들의 농축계수를 산정한 결과, 지점별로 상당한 차이를 나타내었다. 따라서 시기별로 주요이온들의 농도가 차이를 나타내는 것은 지점에 따라 공급원의 기여정도가 다르다는 것을 추정할 수 있으며, 특히 지점 P1의 경우 관측기간동안 풍향이 남서풍계열이 주풍인 것을 고려할 때 지점 P1의 맞은편 1km부근에 위치한 제강소로부터의 고정배출원에 의한 SO₄²⁻의 영향이 컸던 것으로 판단된다.

또한, 부산지역 4개 지점에서 측정된 전체 자료를 바탕으로 대기 에어로졸중 TSP와 각 이온들의 상관관계를 살펴보면(Table 2), 주요이온중에서도 Ca²⁺과 K⁺이 TSP와 상관성(r > 0.93)이 매우 높게 나타났다. 이는 Ca²⁺과 K⁺의 상당량이 토양입자로부터 대기중으로 비산되었기 때문인 것으로 추정된다. 또한 NH₄⁺과 NO₃⁻농도도

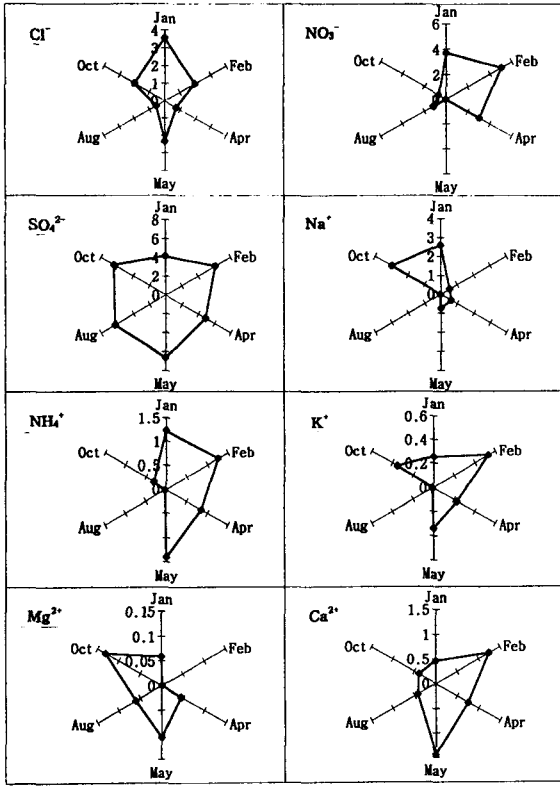


Fig. 4. Monthly variation of each ion content at site P2.

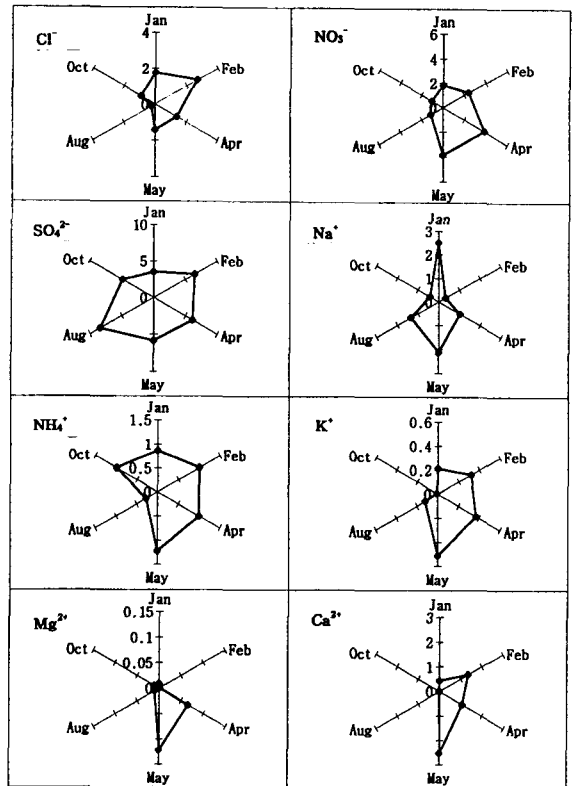


Fig. 5. Monthly variation of each ion content at site P3.

Table 2. Correlation coefficients between heavy metals and major ions in Pusan

	TSP	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al	Fe	Pb	Zn	Mn	Cu	Ni	Cd	Co
TSP	1.00																	
Cl ⁻	-0.04	1.00																
NO ₃ ⁻	0.85	-0.01	1.00															
SO ₄ ²⁻	0.02	0.23	-0.35	1.00														
Na ⁺	-0.23	0.58	-0.14	-0.41	1.00													
NH ₄ ⁺	0.79	0.26	0.94	-0.27	0.09	1.00												
K ⁺	0.93	0.16	0.91	0.04	-0.20	0.92	1.00											
Mg ²⁺	0.17	0.44	-0.27	0.64	0.12	-0.20	0.01	1.00										
Ca ²⁺	0.97	0.03	0.79	0.22	-0.35	0.74	0.93	0.27	1.00									
Al	0.63	0.29	-0.08	0.34	0.01	-0.16	0.03	0.86	0.30	1.00								
Fe	0.83	0.05	0.77	-0.04	-0.29	0.62	0.75	0.26	0.84	0.55	1.00							
Pb	0.91	-0.20	0.82	-0.29	-0.12	0.68	0.75	0.09	0.82	0.30	0.85	1.00						
Zn	0.94	-0.07	0.85	-0.11	-0.24	0.71	0.83	0.18	0.91	0.40	0.95	0.96	1.00					
Mn	0.84	-0.19	0.87	-0.15	-0.47	0.69	0.80	-0.07	0.83	0.23	0.93	0.85	0.93	1.00				
Cu	0.79	-0.22	0.50	0.11	-0.34	0.31	0.54	0.47	0.78	0.67	0.86	0.85	0.88	0.76	1.00			
Ni	0.85	0.07	0.76	-0.32	0.21	0.71	0.71	0.21	0.74	0.35	0.76	0.94	0.88	0.67	0.74	1.00		
Cd	0.80	-0.11	0.39	0.27	-0.13	0.33	0.56	0.57	0.78	0.50	0.59	0.76	0.73	0.48	0.85	0.75	1.00	
Co	0.02	0.11	0.33	-0.92	0.71	0.36	0.02	-0.40	-0.18	0.20	0.05	0.29	0.12	0.04	-0.12	0.45	-0.16	1.00

TSP와 약 0.8 정도의 높은 상관성을 보였다. 한편, 농출률값으로부터 인위적 오염원으로부터 대부분 공급된다고 추정되는 NO₃⁻과 NH₄⁺는 부산지역 4개 지점에서 시기별양상이 비슷하였고, 상관성(r = 0.94)도 상당히 높게 나타났다.

3.2 중금속원소의 농도분포 특성

대기 에어로졸중 중금속의 농도수준과 평균값을 Table 3에 나타내었다. 부산지역 대기 에어로졸중 중금속의 평균농도는 Al과 Fe이 10²~10³ng/m³ 정도로 가장 높은 농도를 나타내었고, Zn, Mn, Pb, Cu, Ni는 10¹~10²ng/m³ 정도로 비슷한 농도수준이었으나, Cd과 Co의 농도는 10⁻¹~10¹ng/m³의 범위로 가장 낮은 농도수준을 나타내었다. 한편, Fe을 제외한 대부분의 중금속

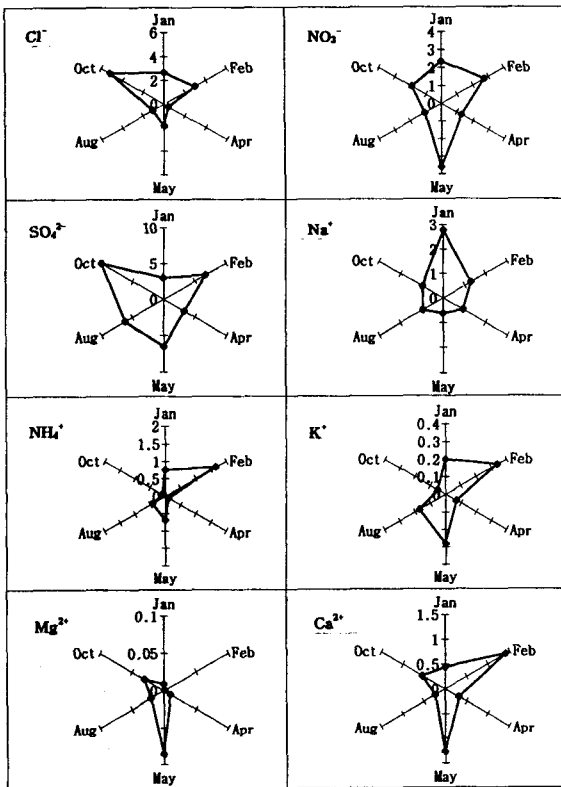


Fig. 6. Monthly variation of each ion content at site P4.

원소의 평균농도는 보다 내륙지역인 대전과 서울보다는 다소 낮거나, 유사한 농도수준을 나타내었다^{13,18)}. 이처럼, Fe의 농도수준차이를 나타내는 원인중 하나는 본 조사지역에서 지하철공사가 진행됨으로 인하여 많은 철재를 사용함으로써 Fe의 농도가 다소 높게 나타난 것으로 판단된다. 그리고, Turkey연안과 북해연안에 비해서는 약 2~3배 이상 높은 농도였고^{19,20)}, 외양의 적도부근 대서양과 태평양보다는 원소에 따라 약 $10^1 \sim 10^3$ 배 정도가 높은 농도수준을 나타내었다^{7,8,21)}. 이처럼 내륙지역 보다 해안지역에서 대기 에어로졸중 중금속의 농도가 낮고 외양지역으로 갈수록 농도가 상당히 낮아지는 경향을 알 수가 있으며, 이는 중금속 원소들의 상당량은 인위적 오염원으로부터 공급되기도 하지만 지각의 풍화 작용으로 대기중 방출도 무시할 수 없는 것으로 사료된다. 한편, 부산지역 4개 지점에서 대기 에어로졸중 중금속 원소의 평균농도를 비교해 보면, 해안에 가장 근접한 지점 P1이 다른 지점에 비해 중금속 원소들이 약 1.5~2배 정도 낮은 농도를 나타내었고, Al은 지점 P4에서 그 외 원소들은 지점 P3에서 가장 높았다. 즉, 앞에서 설명한 바와 같이 중금속의 농도가 내륙지점보다는 해양근처 지점으로 갈수록 낮아지는 것을 알 수가 있으며, 내륙지점 중에서도 지점 P3은 교통량이 많고 상업과 소형의 금속조립제작뿐만 아니라 지하철공사 등의 영향으로 에어로졸중 중금속의 농도가 다른 지점에 비해 상당히 높은 것으로 판단된다.

한편, 주요이온과 마찬가지로 에어로졸중 지각에서 기원된다고 생각되는 Al을 기준으로 각 중금속의 농축계수(Enrichment Factor)를 산정하여 중금속 원소들의 기원을 추정해 보았다^{6,21,22)}. Table 4에서 알 수 있듯이

Table 3. Range and mean value of each trace metal (ng/m³) at 4 sites Pusan.

Site	P1	P2	P3	P4	Total
Al	173~1652 (979±578)	691~2827 (1381±785)	1079~2789 (1552±681)	683~3064 (1659±920)	173~3064 (1385±741)
Fe	161~1652 (846±565)	792~2827 (1590±788)	813~2619 (1805±695)	610~1619 (1200±331)	161~2827 (1360±595)
Pb	7.1~119 (49±44)	1.1~132 (63±49)	26~141 (82±40)	43~98 (67±22)	1.1~141 (65±39)
Zn	1.6~246 (98±90)	3.7~386 (164±131)	67~436 (265±132)	127~336 (180±78)	1.6~436 (177±108)
Mn	3.9~53 (24±21)	23~112 (57±35)	25~110 (62±35)	25~74 (41±18)	3.9~112 (46±27)
Cu	6.4~46 (21±15)	16~53 (27±14)	23~53 (36±11)	18~40 (31±8.3)	6.4~53 (29±12)
Ni	1.7~20 (8.9±7.2)	6.0~24 (14±6.9)	4.1~23 (15±6.5)	2.6~13 (9.9±3.9)	1.7~24 (12±6.1)
Cd	0.1~2.9 (1.7±0.9)	0.5~3.2 (1.8±0.9)	0.3~61 (12±24.1)	1.4~4.0 (2.1±0.9)	0.1~61 (4.4±6.7)
Co	0.1~17.0 (5.7±5.9)	1.1~10 (5.2±2.9)	2.5~24 (8.8±8.9)	1.0~17.0 (7.8±5.3)	0.1~23 (6.9±5.8)

Table 4. Enrichment factors of trace metals, based on crustal Al, at 4 sites in Pusan.

Site Heavy metal	P1	P2	P3	P4	Total
Fe	1.5	1.7	1.7	0.9	0.9~1.7 (1.5)
Pb	398	191	310	232	191~398 (283)
Zn	108	93	189	133	93~189 (131)
Mn	2.3	3.1	3.8	2.1	2.1~3.8 (2.8)
Cu	43	25	30	31	25~43 (32)
Ni	14	8.8	9.2	4.3	4.3~14 (9.1)
Cd	736	473	1200	441	1200~441 (713)
Co	13	9.9	18	7.8	7.8~18 (12)

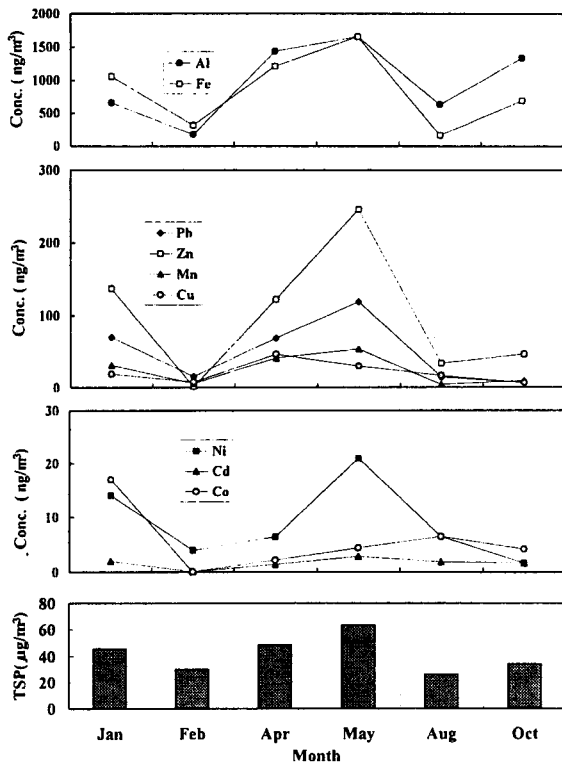


Fig. 7. Monthly variation of each heavy metal and total suspended particulate matter concentration at site P1.

농축계수가 10이하인 Fe, Mn, Ni는 지각기원 원소로

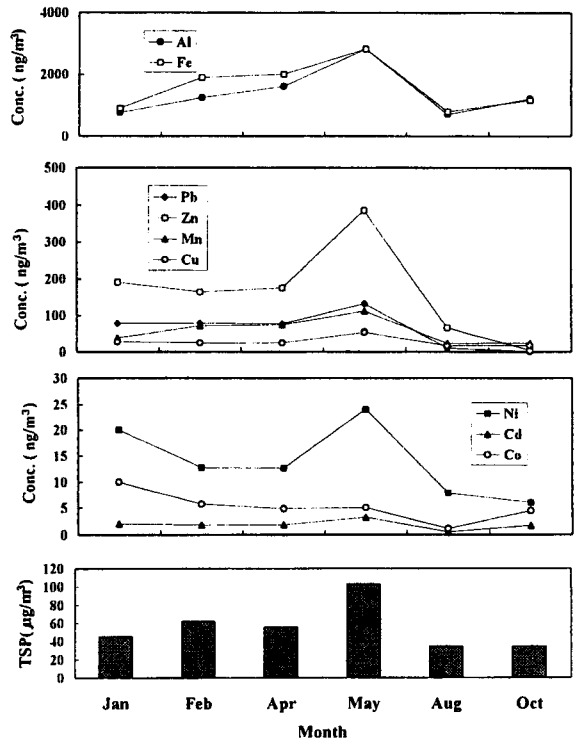


Fig. 8. Monthly variation of each heavy metal and total suspended particulate matter concentration at site P2.

그의 원소들은 상당히 높은 농출률을 나타내어 비지각 기원, 즉 인위적으로 오염의 기여가 많은 원소들로 추정되었다. 특히, Cd와 Pb는 100 이상의 상당히 높은 농축계수를 나타내었다. 따라서 산업 폐기물과 석탄·석유 연소시 많이 공급된다고 알려져 있는 Cd와 Pb는 Nriagu²³⁾가 보고한 바와 같이 비지각기원 성분의 대표적인 원소들로 판단되며, 다른 연구결과에서도 대기중 Cd와 Pb는 농축계수가 상당히 높은 것으로 보고 되어 있다.^{7,21)}

부산지역 4개 지점에서 대기 에어로졸중 중금속의 시기별 농도변화 양상을 살펴보면(Figs. 7~10), 지점과 원소에 따라 다소 차이는 있지만 대체적으로 TSP가 높은 시기에 가장 높은 농도를 보였고, 장마기간이 끝난 8월에 가장 낮은 농도수준이었다. 즉 대기 에어로졸중 중금속의 농도는 TSP의 시기별 변화양상과 상당히 유사한 관계를 나타내었으며 Co를 제외한 모든 중금속원소의 상관성은 $r=0.63\sim0.94$ (Table 2)로 높게 나타났다. 한편, 부산지역 4개 지점에서 공통적으로 8월에 중금속의 농도 및 TSP농도가 낮은 이유는, 이미 앞에서 주요 이온의 시기별 변화양상에서 언급한 바와 같이 장마기간 동안의 강한 세정효의 영향이 컸던 때문으로 사료된다. 그러나, 주요이온과 마찬가지로 지점에 따라 TSP농도가 다소 낮았던 시기에도 몇몇 중금속 성분의 농도가 예외적으로 높은 경우도 있었는데, 그중 지점 P2에서는 1월에 Zn, Ni, Co성분이, 지점 P3에서는 4월에 Pb, Zn,

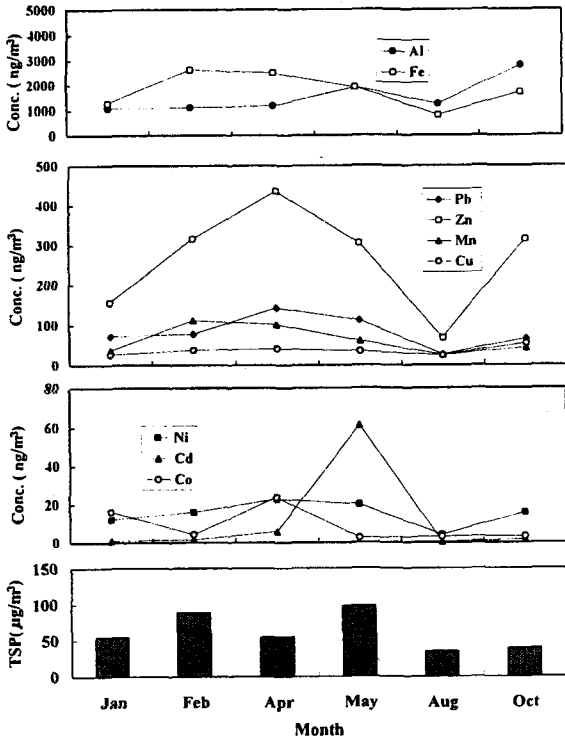


Fig. 9. Monthly variation of each heavy metal and total suspended particulate matter concentration at site P3.

Mn, Ni이, 지점 P4에서는 1월에 Co의 농도가 매우 높았다. 이러한 결과들에 대해 이때의 각 성분들의 농축계수가 다른 시기에 비해 다소 높은 값인 점을 고려해 볼 때, 주변지역에서의 발생원에 의한 특정성분의 영향을 받고 있는 것으로 추정할 수 있으며, 앞으로 발생원 기여에 대한 장기적인 조사연구가 필요한 것으로 판단된다.

4. 결 론

1996년 1월부터 10월동안 부산지역의 4개 지점에서 6회에 걸쳐 대기 에어로졸중 주요이온과 중금속 원소의 농도를 측정하여, 에어로졸의 화학적 특성을 살펴보았다.

부산지역 대기 에어로졸중 가장 높은 농도를 차지하는 양이온과 음이온은 각각 SO_4^{2-} 과 Na^+ 이었다. 그리고 주요이온중 SO_4^{2-} 과 NO_3^- 및 NH_4^+ 은 지각과 해수농도에 대한 농축계수가 상당히 높은 값을 나타내었다.

부산지역 대기 에어로졸중 중금속 원소는 다른 지점에 비해 해안에 가장 인접한 지점 P1에서 상당히 낮은 농도를 나타내었다. 그리고 주요이온과 중금속의 농도는 공통적으로 8월에 가장 낮게 나타났는데, 이는 장마기간 동안의 빈번한 강우에 의한 강한 세정효과 때문으로 판단된다.

한편, TSP(total suspended particulate matter)농도

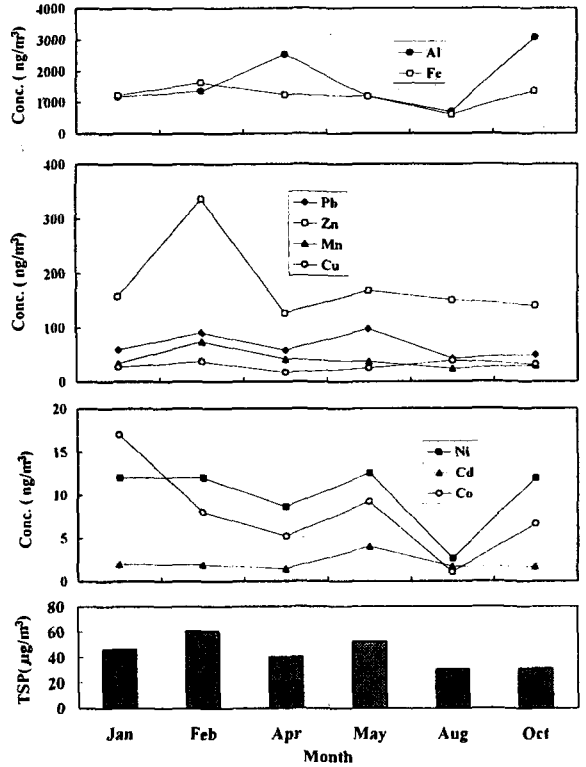


Fig. 10. Monthly variation of each heavy metal and total suspended particulate matter concentration at site P4.

와 에어로졸중 중금속 농도는 부산지역 4개 지점에서 높은 상관성을 보였다. 또한, 지각 원소인 Al과 Fe을 기준으로 에어로졸중 중금속원소의 농축계수를 구한 결과 Pb, Zn, Cu, Cd는 농축계수가 1보다 훨씬 크게 나타났으며, 농축계수의 순서는 $Cd > Pb > Zn > Cu$ 이었다. 따라서 Cd과 Pb이 대표적 비지각기원 원소로 추정된다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 학술연구조성비(자유공모과제)에 의하여 연구되었음

참고 문헌

- 1) Holt, P. F, 1988, Inhaled dust and disease, John Wiley & Sons, 43~45.
- 2) Cheng, Y. S, 1992, On the observations of Yellow Sand(dust storm) in Korea, Atmos. Environ., 26A, 2743~2749.
- 3) 이민희, 한의정, 신찬기, 한진석, 1988, 황사현상시 분진의 입도분포와 화학조성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 4(2), 57~66.
- 4) Akimoto, H. and H. Narita, 1994, Distribution of SO_2 , NO_x and CO_2 emissions from fuel

- combustion and industrial activities in Asia with $1^{\circ} \times 1^{\circ}$ resolution, *Atmospheric Environment*, 28, 213~215.
- 5) Junge, C. E., 1963, *Air chemistry and radioactivity*, Academic Press, New York.
 - 6) Duce, R. A., G. L. Hoffman, B. J. Ray, I. S. Fletcher, G. T. Wallace, J. L. Fasching, S. R. Piotrowicz, P. R. Walsh, E. J. Hoffman, J. M. Miller and J. L. Heffter. 1976. Trace metals in the marine atmosphere: Source and fluxes, in *Marine Pollution Transfer*, edited by H. L. Windom and R. A. Duce, Lexington Books, Lexington, Mass, 77~119.
 - 7) Duce, R. A., R. Arimoto, B. J. Ray, C. K. Unni and P. J. Harder, 1983, Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll: 1. Concentration, sources, and temporal variability, *J. Geophys. Res.*, 88, 5321~5342.
 - 8) Arimoto, R., R. A. Duce, B. J. Ray, A. D. Hewitt and J. Williams, 1987, Trace elements in the atmosphere of American Samoa, *J. of Geophys. Res.*, 92(D7), 8465~8479.
 - 9) Wakamatsu, S., A. Utsunomiya, J. S. Han, A. mori, I. Uno and K. Uehara, 1995, Seasonal variation in atmospheric aerosols concentration covering Northern Kyushu, Japan and Seoul, Korea, *Atmos. Environ.*, 29(17), 2343~2354.
 - 10) Kotamarthi V. G. Carmichael, 1993, Modeling study of the long range transport of Kosa using particle trajectory analysis, *Tellus* 45B, 426~441.
 - 11) 김필수, 김윤장, 이양호, 조숙현, 안승태, 1986, 도시대기 Aerosol의 입자 직경 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 범위의 농도 변화 특성, *한국대기보전학회지*, 2(2), 41~50.
 - 12) 손동현, 허문영, 1986, 도시대기중 부유입자상물질, 염화물, 질산염 및 황산염 농도와 입경분포, *한국대기보존학회지*, 2(3), 27~33.
 - 13) 임영옥, 정용, 1989, 호흡성분진중의 중금속 오염도에 관한 조사연구, *한국대기보전학회지*, 5(1), 68~78.
 - 14) 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구, 1995, 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분분석, *한국대기보전학회지*, 11(3), 245~252.
 - 15) Carmichael, G. Y., U. Zhang, L. L. Ghen, M. S. Hong and H. Ueda, 1995, Seasonal variation of aerosol composition at Cheju island, Korea, 29(17), 2407~2416.
 - 16) Chester, R., A. S. Berry, K. J. T. Murphy, 1991, The distributions of particulate atmospheric trace metals and mineral aerosols over the Indian Ocean, 34, 261~290.
 - 17) Nishikawa, M, 1993, Environment effects of Kosa aerosols, *J. Envir. Chem.*, 3, 673~682.
 - 18) 서영화, 구자공, 1992, 대기 분진의 무기 화학적 조성분석과 Chemical Mass Balance에 의한 오염원 기여도 산출, *한국대기보전학회지*, 8(2), 112~120.
 - 19) Kubilay, N. and A. C. Saydam, 1995, Trace metals in atmospheric particulates over the Eastern Mediterranean; Concentrations, sources, and temporal variability, *Atmos. Envir.*, 29(17), 2298~2300.
 - 20) Chester, R. and G. F. Bradshaw, 1991, Source control on the distribution of particulate trace metals in the North Sea atmosphere, *Mar. Pollut. Bull.*, 22, 30~36.
 - 21) Buat-Menard, P. and R. Chesselet, 1979, Variable influence of the atmospheric flux on trace metal chemistry of oceanic suspended matter, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 42, 399~411.
 - 22) Mackenzie, F. T., R. J. Lantzy and V. Patterson, 1979, Global trace metal cycles and predictions, *Math. Geol.*, 11, 99~142.
 - 23) Nriagu, J. O, 1979, Global inventory of natural and anthropogenic emission of trace metals to the atmosphere, *Nature*, 279, 409~400.