

서울 성동구 지역 미세먼지의 화학적 조성에 관한 연구

조용성·이홍석·김윤신·이종태·박진수
한양대학교 환경 및 산업의학연구소·이화여자대학교 의과대학 예방의학교실
“서울시립대학교 환경공학과
(2003년 4월 10일 접수; 2003년 6월 20일 채택)

A Study on Chemical Composition of Fine Particles in the Sungdong Area, Seoul, Korea

Yong-Sung Cho, Hong-Suk Lee, Yoon Shin Kim and Jong-Tae Lee¹

¹Institute of Environmental and Industrial Medicine, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

¹Department of Preventive Medicine, Ewha Womans' University College of Medicine, Seoul 120-750, Korea

¹Department of Environmental Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

(Manuscript received 10 April, 2003; accepted 20 June, 2003)

To investigate the chemical characteristics of PM_{2.5} in Seoul, Korea, atmospheric particulate matters were collected using a PM₁₀ dichotomous sampler including PM₁₀ and PM_{2.5} inlet during the period of October 2000 to September 2001. The Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), Ion Chromatography (IC) methods were used to determine the concentration of both metal and ionic species. A statistical analysis was performed for the heavy metals data set using a principal component analysis (PCA) to derived important factors inherent in the interactions among the variables.

The mean concentrations of ambient PM_{2.5} and PM₁₀ were 24.47 and 45.27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. PM_{2.5} masses also showed temporal variations both yearly and seasonally. The ratios of PM_{2.5}/PM₁₀ was 0.54, which similar to the value of 0.60 in North America. Soil-related chemical components (such as Al, Ca, Fe, Si, and Mn) were abundant in PM₁₀, while anthropogenic components (such as As, Cd, Cr, V, Zn and Pb) were abundant in PM_{2.5}. Total water soluble ions constituted 30~50 % of PM_{2.5} mass, and sulfate, nitrate and ammonium were main components in water soluble ions. Reactive forms of NH₄⁺ were considered as NH₄NO₃ and (NH₄)₂SO₄ during the sampling periods.

In the results of PCA for PM_{2.5}, we identified three principal components. Major contribution to PM_{2.5} seemed to be soil, oil combustion, unidentified source. Further study, the detailed interpretation of these data will need efforts in order to identify emission sources.

Keyword : PM_{2.5}, PM₁₀, PM₁₀ dichotomous sampler, PCA(principal component analysis)

1. 서 론

도시지역의 주 대기오염물질의 하나인^{1,2)} 입자상 물질(particulate matter ; PM)은 자동차와 산업체에서 사용되는 연료의 연소과정에서 직접 배출되거나 가스상태로 배출된 오염물질들이 대기 중에서 2

차 반응으로 발생한다고 알려져 있으며,^{3,4)} 이를 입자상 물질은 보통 공기역학적 직경 2.5 μm 를 기준으로 미세입자(PM_{2.5})와 초대입자(PM_{2.5~10})로 나누어지는 쌍극분포의 형태가 나타낸다고 보고하고 있다.⁵⁾

미세입자는 상당량이 2차 반응에서 생성되는 물질로 주 구성성분은 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, OC (organic carbon), EC (elemental carbon) 및 Pb 등으로 알려져 있으며,⁶⁾ 크기가 작은 대신 상대적으로 표면적이 크기 때문에 각종 중금속과 유해 대기오염물

Corresponding Author : Yong-Sung Cho, Institute of Environmental and Industrial Medicine, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
Phone : +82-2-2290-1510
E-mail : p5010@ihanyang.ac.kr

질과의 흡착이 용이하여 호흡기 계통의 질병을 일으킬 수 있는 확률이 조대입자에 비해 높다고 알려져 있어 인체에 미치는 영향이 크다고 보고되고 있다.^{7,8)} 이러한 보고는 선진국의 다양한 역학연구에서 PM과 호흡기 질환, 사망률 증가와 강한 상관성으로 제시하고 있다.^{9,10)}

이러한 미세입자의 특성으로 인해 선진국에서는 다양한 연구를 통해 미세입자의 저감대책을 수립하고 있으며 미국 EPA(environmental protection agency)에서는 NAAQS (national ambient air quality standard) 중 PM_{2.5}에 대한 기준안이 국민건강과 환경영향을 보전하는데 문제가 있을 수 있는 우려에 따라 1997년에 PM_{2.5} 기준(24시간평균 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)을 신설하여 PM₁₀과 함께 사용하고 있으며, 화학적 조성에 대한 정량적인 평가와 발생원 규명을 통한 규제를 마련하고 있다. 그러나, 국내에서는 일부 청정지역과 도시지역을 중심으로 간헐적인 연구가 이루어졌으며,^{11~14)} 수도권 지역¹⁵⁾을 대상으로 미세먼지에 대한 연구가 진행되었으나 그 기간이 단기간에 그쳐 미세먼지에 대한 지속적인 연구를 통한 자료 축적이 극히 미비하여 미세먼지의 영향에 따른 건강위해성 평가를 위한 자료가 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 서울지역 중 성동구에 위치한 한양대학교에서 일년간의 측정자료를 통해 계절별 PM_{2.5}의 중량농도와 화학적 조성을 조사하고 다변량 통계기법의 하나인 주성분 분석을 이용하여 PM_{2.5} 발생원의 정성적인 기여도를 평가하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 시료의 포집

대기중의 미세입자를 포집하기 위하여 PM₁₀과 PM_{2.5} inlet이 포함된 PM₁₀ dichotomous air sampler (series 241-U, 미국 Graseby-Andersen 社)를 사용하였다. PM₁₀ dichotomous air sampler는 PM₁₀ inlet과 virtual impactor가 장착되어 있어 PM₁₀ inlet를 통해 공기역학적 직경 10 μm 이하의 입자상 물질 (PM₁₀)을 유입한 후 virtual impactor에서 유량 조절을 통해 공기역학적 직경 2.5 μm 이상(coarse)과 2.5 μm 이하(fine)의 입자를 filter를 이용하여 분리·포집이 가능하며 일정유량을 유지하기 위한 제어장치가 부착되어 있어 미국 환경청 (U.S. EPA)에서 공인한 장치이다.

PM₁₀ dichotomous air sampler를 이용하여 2000년 10월 1일부터 2001년 9월 26일까지 한양대학교 서울캠퍼스 의과대학 옥상에 설치하고, 16.7 l/min

의 유량으로 포집하였다. 미량 금속성분을 측정하기 위하여 매 7일간 포집하였으며, 측정시 동일한 시간에 측정하기 위하여 측정시간을 오전 10부터 7일후 오전 10시까지 168시간으로 하였다. 미세먼지의 농도를 계절별로 조사하기 위해 가을철 측정은 2000년 10월 1일부터 2000년 11월 29일까지, 2001년 9월 3월부터 9월 26일까지, 겨울철 측정은 2000년 12월 1일부터 2001년 2월 22일까지, 봄철 측정은 3월 9일부터 5월 28일까지, 여름철 측정은 6월 3일부터 8월 30일까지 구분하여 조사하였다.

측정위치인 한양대학교 서울캠퍼스는 Fig. 1과 같이 서울 도심지역의 동쪽에 위치하고 있는 부도심권으로 인구가 약 32만명 (2000년 잠정기준)이며, 한강을 남쪽으로 끼고 청계천과 중랑천의 지류가 만나는 곳에 위치해 있으며, 왕십리역을 중심으로 성수 1, 2가동 지역은 준공업지역이다. 또 교통량이 많은 경체구간으로 자동차에서 발생하는 대기오염물질의 영향을 미치는 지역이다.

측정기간의 서울의 기상상태는 Table 1과 같이 가을철에는 평균기온 14.8 °C, 습도 59.8 %, 풍속은 1.5 m/s로 나타났으며, 겨울철은 평균기온 -1.2 °C, 습도 59.9 %, 풍속은 2.2 m/s로 조사되었다. 봄철에

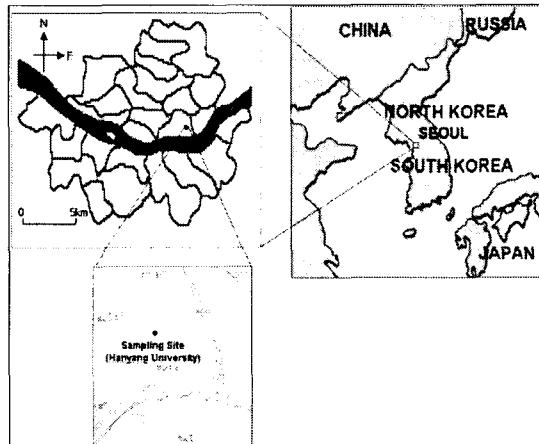


Fig. 1. Map of sampling site.

Table 1. Summery meteorological conditions during the measurement periods

Measurement period	Temperature (°C)	Relative Humidity (%)	Wind Speed (m/s)
Spring	12.5 ± 6.9	54.1 ± 12.5	2.5 ± 0.9
Summer	25.0 ± 2.4	71.8 ± 11.0	1.3 ± 0.6
Fall	14.8 ± 7.2	59.8 ± 11.5	1.5 ± 0.6
Winter	-1.2 ± 4.9	59.9 ± 12.0	2.2 ± 0.7

서울 성동구 지역 미세먼지의 화학적 조성에 관한 연구

는 평균기온 12.5 °C, 습도 54.1 %, 풍속은 2.5 m/s로 나타났으며, 여름철은 평균기온 25.0 °C, 습도 71.8 %, 풍속은 1.3 m/s로 조사되어 여름철에 습도가 높고, 겨울철과 봄철에 풍속이 큰 것으로 나타났다.

측정을 위해 filter는 Ranged Telfon membrane filter (2.0 μm pore size, 37 mm diameter, Graseby-Andersen TEF-DISC™)를 사용하였으며, 바탕시험용 필터(blank filter), 현장용 필터(field blank), 실험용 필터(lab blank), 측정시료 등으로 구분하였다. 사용된 filter는 바탕농도의 값이 적고 흡습성이 작아 수분의 영향이 적으며, 낮은 바탕무게를 가지고 있으며 흡입되는 가스와 흡착하여 화학적 반응을 일으키지 않는 장점을 가지고 있는 알려져 있다.¹⁶⁾ 그러나 filter에 있어서 발생할 수 있는 수분의 영향을 최소화하기 위해 측정 전·후에 항온·항습 상태를 유지시키는 데시케이터(sanplate co., model : D-BOX) 내에서 48시간 이상 보관하여 항량시킨 후 감도 0.01 mg의 화학저울(mettler toled co., model : AG245)로 칭량하였다.

2.2. 시료의 분석

중금속 성분의 농도를 측정하기 위해서 Standard Method (for the examination of water and wastewater, 18th edition, 1992)를 참고하여 Microwave 법을 이용하였다. Microwave 전처리 방법은 기존의 전처리 방법에 비해 고온·고압하에서 여지의 분해가 이루어지기 때문에 전처리의 시간을 단축할 수 있으며, 여지와 용매인 산을 밀폐용기에 넣고 처리하기 때문에 산의 소모와 미량원소의 용출현상 및 휘발원소의 휘발 가능성이 적어 전처리에서 발생하는 오차를 줄일 수 있다.¹⁷⁾ Microwave은 미국의 Questron Corporation 社의 Q45 Enviroprep.를 사용하였다.

Microwave의 vessel에 여지를 넣고 1.03M HNO₃ + 2.23M HCl (1:1)을 10 mL 가하여 microwave로 545W에서 5분, 545W에서 5분, 344W에서 5분을 가열한 후 다시 1.03M HNO₃ + 2.23M HCl (1:1)을 15 mL를 가하여 직경 25 mm의 막여지(cellulose

Table 2. Operating condition for the ICP-MS

RF forward power	1000watt
Plasma argon flow	14.8 l/min
Auxiliary argon flow	0.84 l/min
Nebulizer argon flow	0.90 l/min
Sample uptake flow	1.0mL/min
Nebulizer	Cross flow type
Quadrupole chamber	2×10^{-7} torr

nitrate membrane filter, 0.45 μm pore size, whatman Co.)를 이용하여 여과한 후 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (perkin-elmer co., medel : sciex elan 5000)로 분석하였다. 미세먼지 중 중금속 성분은 총 39개 성분을 분석하였으며 분석시 계절별 모두 검출한계이상으로 조사된 Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, V, Zn의 12가지로 한정하였다. Table 2는 ICP-MS의 분석조건을 나타내었다.

분석방법에 대한 정확성을 확인하기 위하여 화학원소에 대한 회수율 검사를 실시하였다. 실험에 사용된 standard solution은 국제표준기술연구원(national institute of standards & technology)에서 제조한 Standard Reference Material 1643c와 1643d를 이용하였으며, Standard solution을 여지에 spike하여 건조시킨 다음, microwave법으로 전처리하여 5회 반복 측정하였다. 화학원소에 대한 회수율 및 재현성은 Table 3에 나타내었다. 1643을 사용한 회수율은 76.30~97.31 %로 나타났다. 재현성은 Ca가 0.63 %으로 가장 좋게 나타났고, V가 6.41%로 가장 나쁘게 나타났다. 그리고, 검출저한계(lower detection

Table 3. Results of performance test for the extraction and analytical methods used in this study

Metal Component	NBS 1643 (μg/m ³)	MV (μg/m ³)	MR (%)	RSD (%)	IDL (μg/l)
Al	114.60	102.70	89.62	1.00	4.10
As	82.10	79.89	97.31	3.73	11.24
Ba	49.60	45.01	90.75	0.65	12.96
Ca	36800.00	28080.00	76.30	0.63	634.20
Cd	12.20	10.52	86.23	2.63	0.74
Cr	19.00	15.53	81.74	2.79	2.53
Cu	22.30	19.69	88.30	1.06	1.12
Fe	106.90	97.52	91.23	2.78	19.27
Mn	35.10	32.13	91.54	0.75	1.52
Pb	35.30	34.01	96.35	2.31	1.75
V	31.40	27.50	87.58	6.41	17.57
Zn	73.90	57.26	77.48	1.05	3.38

Note) NBS 1634 is NBS SRM 1634 certified values; MV is measurement values; MR is mean recovery; RSD is relative standard deviation; IDL is instrumental detection limit. The measurement value, mean recovery, and RSD are obtained based on 12 determinations using the analytical procedure on NBS 1634 urban particulate standard. The concentrations given in the table are expressed in w/v basis

limits) 중 기기검출한계(instrumental detection limits, IDL)를 측정하였으며, 표준물질을 대상으로 5회이상 반복분석을 수행한 후 각 물질의 측정농도의 표준 편차를 이용하여 signal to noise ratio(S/N 비) 3.3을 적용한 결과, 검출한계는 Al 4.10, As 11.24, Ba 12.96, Ca 634.20, Cd 0.74, Cr 2.53, Cu 1.12, Fe 19.27, Mn 1.52, Pb 1.75, V 17.57, Zn 3.38 $\mu\text{g}/\ell$ 이였다.

포집한 시료에서 이온 성분 분석을 위해 여지를 파쇄한 후 초순수 62 mL 을 가하고 초음파세척기를 이용하여 30분동안 교반시킨 후 다음 직경 25 mm 의 막여지(cellulose nitrate membrane filter, 0.45 μm pore size, whatman co.)를 이용하여 여과한 후, Ion Chromatography (diomex co., model : DX-500)를 이용하여 분석하였다. 미세먼지 중 이온 성분은 총 9개 성분을 분석하였으며 분석시 산성오염물질에 영향을 주는 Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 의 5가지로 한정하였다. 그리고, 분석기기에 대한 재현성 시험을 실시하였으며, 그 결과는 Table 4와 같다. 재현성 시험은 SO_4^{2-} 가 0.11%로 가장 좋게 나타났으며, Ca^{2+} 가 3.97%로 가장 나쁘게 나타났다. 검출저한계(lower detection limits) 중 기기검출한계(instrumental detection limits, IDL)를 측정하였으며, 표준물질을 대상으로 5회이상 반복분석을 수행한 후 각 물질의 측정농도의 표준편차를 이용하여 signal to noise ratio(S/N 비) 3.3을 적용한 결과, 검출한계는 Na^+ 0.005, NH_4^+ 0.049, K^+ 0.037, Ca^{2+} 0.075, Mg^{2+} 0.002, F^- 0.005, Cl^- 0.035, NO_3^- 0.014, SO_4^{2-} 0.019 mg/ℓ 이였다.

2.3. 주성분 분석

주성분 분석은 많은 변수들의 상호관련성을 소수의 요인(factor)으로 추출하여 전체변수들의 공통요인을 찾아내 각 변수가 받는 영향의 정도와 그 집

단의 특성을 규명하는 통계분석방법이다.¹⁸⁾ 주성분 분석은 오염원의 기여도를 정량화 할 수 없는 문제점을 가지고 있으나, 다변량 자료들간에 높은 상관관계를 갖게 되는 변수의 차원을 축소하여 하나의 최대분산을 설명할 수 있는 최소성분의 수를 결정하여 유사한 변수들끼리 묶어 주성분을 도출하는 방법으로 대기분진 구성물질의 기원을 유추하거나 오염원 성분표 등에 대한 자료가 미약한 지역에 적용할 수 있는 가능성과 편리성을 가지고 있어 여러 지역에서 사용되고 있다.¹⁹⁾ 또 이 요인을 구성하고 있는 주성분을 선정하여 요인분석-다변량 회귀 모델(factor analysis-multiple regression model; FA-MLR model)을 이용하여 발생원의 정량적 분석에 이용되고 있다.²⁰⁾ $\text{PM}_{2.5}$ 중 중금속 성분에 대한 주성분 분석을 평가하기 위해 SPSS 9.0 for Window를 이용하였으며, 먼저 각 항목의 분석자료를 이용하여 상관성 분석을 수행하였고, 각 성분들 간에 상호 연관성을 파악하고자 주성분 분석을 실시하였다.

인자의 수를 결정하기 위해서 각각의 인자로 설명할 수 있는 분산의 총합인 고유치(eigenvalue)를 1이상인 인자를 채택하였으며 직교회전(orthogonal rotation) 방법인 VARIMAX 법을 이용하여 인자부 하량을 산출하였으며, 각각의 주성분에 대한 기여도를 계산하여 중금속 성분에 대한 발생원을 추정하였다. 주성분 분석에 대한 적합도를 검정하기 위하여 Kaiser-Meyer-Olkin Measure of Sampling Adequacy (KMO)와 Bartlett test of Sphericity의 값을 사용하였다. KMO는 변수의 쌍들 간의 상관관계가 다른 변수에 의해 설명되는 정도를 나타내는 것이며, Bartlett의 단위 행렬 점검은 주성분 분석에 이용될 변수들이 서로 독립적인지 아닌지를 점검하는 가장 손쉬운 방법이다.

Table 4. Reproducibility test of ion components

Ion Component	Standard peak area							
	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	mean	SD*	RSD**(%)
Na^+	330193	328845	329050	329362	331032	329696.50	906.16	0.27
NH_4^+	1195395	1202012	1200010	1199139	1198362	1198984.00	2424.52	0.20
K^+	882562	95715	90250	91509	94250	92057.20	2914.22	3.17
Mg^{2+}	31380	32075	31980	31811	32000	31849.33	279.46	0.88
Ca^{2+}	257850	232024	248503	246125	253532	247606.90	9821.55	3.97
F^-	42459	43907	42980	43115	43520	43196.27	549.27	1.27
Cl^-	220866	213082	219032	217660	212900	216708.00	3579.28	1.65
NO_3^-	1506839	1515449	1515530	1512606	1513700	152825.00	3565.39	0.24
SO_4^{2-}	1982221	1985113	1983152	1983495	1987630	1984322.00	2123.38	0.11

Note) *Standard Deviation; **Relative Standard Deviation

서울 성동구 지역 미세먼지의 화학적 조성에 관한 연구

3. 결과 및 고찰

3.1. PM의 농도분포

측정기간 동안의 $PM_{2.5}$ 와 PM_{10} 의 질량농도 분포를 Table 5에 나타내었다. $PM_{2.5}$ 의 농도분포는 $5.18 \sim 46.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 조사되었으며, 최저농도는 여름철(8월 18일)에, 최고농도는 겨울철(12월 16일)에 나타났으며, 전체 평균농도는 $24.47 \pm 11.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 전체시료 중 74 %가 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하에 분포하고 있는 것으로 조사되었다. 미국의 NAAQS의 $PM_{2.5}$ 의 24시간 평균 $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 높은 농도를 나타내는 값은 없었으나, 연평균 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다는 전체평균이 약 1.6배 높은 것으로 조사되었다. 이 결과는 여현구 등¹²⁾이 강화에서 조사한 $35.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 다소 낮은 결과를 보였으며, 이학성과 강병욱¹¹⁾이 청주에서 조사한 $27.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 유사한 결과를 보였다. 또 국외 다른 도시와 비교하면 Funasaka 등²¹⁾이 일본의 상공업지역인 Osaka ($27.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Fang 등²²⁾이 대만의 주거지역인 Thunghai ($30.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Kim 등²³⁾이 미국의 도심지역인 L.A. ($30.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에서 조사한 결과보다 낮은 농도를 나타내었다.

PM_{10} 의 농도 분포는 $15.37 \sim 94.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 조사되었으며, 최저농도는 여름철(8월 18일)에, 최고농도는 겨울철(12월 8일)에 나타났고, 전체 평균농도는 $45.27 \pm 19.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 조사되었다. 대부분의 PM_{10} 의 농도는 $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하의 농도가 77%를 차지하고 있었다. 그리고 전체 평균농도는 $45.27 \pm 19.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 이 평균농도는 환경부의 대기환경기준 PM_{10} 의 연평균 $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 낮은 농도를 나타내었다.

계절별로 PM의 농도를 조사한 결과, $PM_{2.5}$ 는 겨울철 평균농도가 $33.91 \pm 8.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 여름철 평균농도 $14.92 \pm 7.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 약 2.3배 높게 나타났으며, PM_{10} 또한 겨울철 평균농도가 $66.58 \pm 17.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 여름철 평균농도 $30.75 \pm 12.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 약 2.2배 높게 나타났다. 도시지역에서 입자농도는 기상조건과 지역여건, 주변의 배출원, 즉 자동차와 산업활동

에서 배출로 인한 영향과 겨울철 난방시설로 인해 입자상 물질의 농도가 증가하게 된다. 특히 겨울에는 기상 조건 측면에서 다른 계절에 비해 주변의 지역난방으로 인해 직접배출의 영향이 다른 계절에 비해 클 수 있어 겨울철에 연료의 연소과정에서 배출된 미세먼지의 영향으로 겨울철에 PM의 농도가 높은 것으로 사료된다.

$PM_{2.5}$ 의 봄철 평균농도 $28.79 \pm 11.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 는 가을철 평균농도 $18.62 \pm 7.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 약 1.5배 높은 것으로 조사되었으며, PM_{10} 의 봄철 평균농도 $43.33 \pm 14.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 는 가을철 평균농도 $36.97 \pm 10.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 약 1.2배 높은 것으로 조사되었다. 이는 봄철에 우리나라에 자주 발생하는 황사현상이 매년 3~4회 정도 발생하여 대기 중 입자상 물질의 농도를 증가시키는 원인이며 2001년에는 황사의 발생빈도가 심하여 이에 PM의 농도가 가을철보다 봄철이 높은 것으로 사료된다.

PM_{10} 에 대한 $PM_{2.5}$ 의 기여도를 조사한 결과, $PM_{2.5}$ 의 중량농도는 PM_{10} 의 중량농도에 $33.7 \sim 83.5\%$ 를 기여하는 것으로 조사되었다. Chow 등²⁴⁾은 $PM_{2.5}$ 의 농도가 PM_{10} 의 30~70 %를 차지한다고 보고하고 있어 이와 유사한 결과는 보였다. $PM_{2.5}/PM_{10}$ 비는 봄철이 0.66으로 가장 높았으며, 여름철이 0.49로 가장 낮았다.

$PM_{2.5}/PM_{10}$ 의 평균 비율은 0.54로 나타내었다. 이 결과는 Dockery와 Pope²⁵⁾가 북미에서 조사한 0.60의 값과 Fang 등²²⁾이 대만에서 조사한 0.56과 유사한 결과를 보였다.

Fig. 2는 회귀분석을 측정기간 중 $PM_{2.5}$ 와 PM_{10} 의 회귀관계식을 나타내었다. 이 회귀분석에서 $R^2 = 0.73$ ($p < 0.05$)으로 조사되어 $PM_{2.5}$ 로 PM_{10} 을 73 % 수준에서 설명할 수 있었다.

3.2. $PM_{2.5}$ 의 화학적 성분의 특성

3.2.1. 화학적 성분의 농도

$PM_{2.5}$ 를 구성하고 있는 중금속 성분 (39개 성분)과 이온성분 (9개 성분)의 계절별 농도를 조사한

Table 5. Summary statistics of seasonally PM_{10} and $PM_{2.5}$ measured in Seoul (Oct. 2000.-Sep. 2001)

(unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	PM _{2.5}					PM ₁₀					$PM_{2.5}/PM_{10}$ ratio
	N ^a	Mean	Max.	Min.	S.D. ^b	N ^a	Mean	Max.	Min.	S.D. ^b	
Spring	8	28.79	46.75	16.19	11.44	8	43.33	62.13	25.39	14.93	0.66
Summer	7	14.92	29.13	5.18	7.66	7	30.75	54.56	15.37	12.99	0.49
Fall	10	18.62	27.68	8.21	7.07	10	36.97	50.18	21.38	10.11	0.50
Winter	9	33.91	46.84	20.36	8.95	9	66.58	94.29	44.15	17.14	0.51
Mean	34	24.47	46.84	5.18	11.46	34	45.27	94.29	15.37	19.33	0.54

Note) ^aNumber of sampling; ^bStandard deviation

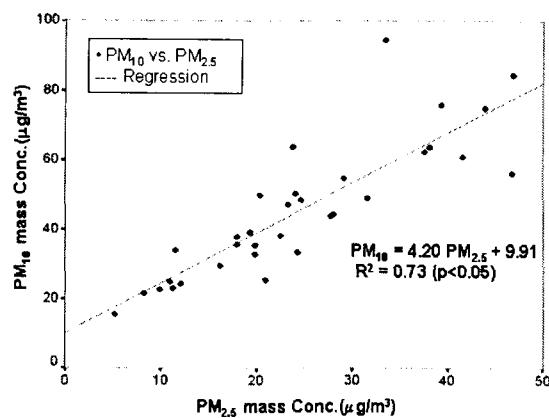


Fig. 2. Relationship between PM₁₀ and PM_{2.5} mass concentrations.

Table 6. Seasonal concentration of chemical elements in PM_{2.5}

(unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	Spring	Summer	Fall	Winter	Mean
Metal	2.18	1.58	1.04	2.48	1.93
Ion	9.43	5.92	8.91	11.75	10.12
Others	17.17	7.41	7.62	19.67	13.40

결과는 Table 6과 같다. 중금속 성분의 농도는 겨울 > 봄 > 여름 > 가을 순으로 나타났으며, 겨울철이 가을철보다 약 2.4 배 높은 것으로 조사되었으며, 이온 성분의 농도는 겨울 > 봄 > 가을 > 여름 순으로 나타나 겨울철이 여름철보다 약 2.0 배 높은 것으로 조사되었다. 중량농도와 화학성분의 분포가 유사한 것으로 조사되었으며, 겨울철에 많은 화학적 성분의 농도가 높은 것으로 나타나 측정지점에서 겨울철에 화학적 성분의 증가에 영향을 많이 받는 것으로 조사되었다. 또한, PM_{2.5} 중 화학적 성분의 계절별 평균 비율을 조사한 결과, 중금속 성분은 가을철에 평균 비율이 가장 낮게 조사되었으며, 계절변동에 따라 여름철로 갈수록 평균 비율이 증가하는 것으로 조사되었다. 이온성분의 평균 비율은 겨울철과 봄에 유사한 값으로 낮게 조사되었으며, 가을철로 갈수록 평균 비율이 증가하는 것을 볼 수 있었다. Chow 등²⁴⁾의 연구에서 PM_{2.5} 중 이온 성분은 25~35 %의 비율을 차지하고 있다고 보고하고 있어 본 연구와 유사한 연구를 보였다. 이는 PM_{2.5}를 구성하고 있는 이온성분과 중금속 성분이 계절변동에 따른 기상조건에 영향을 많이 받는 것으로 사료된다.

3.2.2. 중금속 성분의 농도

PM_{2.5}의 구성성분 중 중금속 성분 농도를 조사한 결과는 Table 7과 같으며, 계절별 농도는 Table 8과 같다. 평균농도를 살펴보면, Al 0.2088, As 0.0208, Ba 0.0634, Ca 0.1054, Cd 0.0014, Cr 0.0115, Cu 0.0133, Fe 0.2258, Mn 0.0108, Pb 0.0319, Si 1.0733, V 0.0531, Zn 0.1141 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 조사되었으며, Si > Fe > Al > Zn > Ca > Ba > V > Pb > As > Cu > Cr > Cd 순으로 나타났다. 이 결과는 국내의 다른 지역에서 조사된 도시 대기중의 중금속 농도²⁶⁾와 비교할 때 유사한 수준을 보였다.

중금속 성분의 계절별 농도를 살펴보면, Al, Ca, Fe, Si, V, Zn을 제외한 성분은 계절별 변동이 거의 일어나지 않았다. 자연적인 발생원에서 기원하는 Al, Ca, Fe은 다른 계절에 비해 봄철의 농도가 높은 것으로 조사되어 봄철은 중국 대륙으로부터 불어오는 편서풍에 의한 황사의 영향으로 농도의 증가 원인이 일어난 것으로 추정되며, Si는 모든 계절에서 가장 높은 농도를 보였으며, V, Zn은 가을철에 가장 높은 농도를 보였다.

PM_{2.5}/PM₁₀의 비를 조사한 결과, Cd(0.82) > V(0.78) > Pb(0.76) > Zn(0.66) > Cr(0.60) > Ba(0.53) > Cu(0.51) > Si(0.45) > Mn(0.43) > As(0.39) > Fe(0.38) > Al(0.26) > Ca(0.19) 순으로 조사되어 PM₁₀에 포함된 PM_{2.5}의 구성성분 중 자동차의 배출가스나 화석연료의 연소 등에서 배출되는 인위적인 발생원에서 기인하는 중금속 성분의 비율(Cd, Cr, Pb, V, Zn)이 높은 것으로 조사되었으며, 토양과 같은 자연적인 발생원에서 기인하는 중금속 성분(Al, Ca, Fe, Mn, Si)은 PM₁₀에 높은 비율을 나타내었다. 이것은 Chow¹⁶⁾가 보고한 결과와 유사한 결과를 나타내었으며, 이들 물질 중 Cd, Cr, Pb은 미국 EPA(1996)에서 발암물질(Group A : Cr⁶⁺ 등) 또는 유력한 인체 발암물질(Group B : Cd, Pb 등)로 분류하고 있어 PM₁₀에 포함된 PM_{2.5}의 화학적 구성성분 중 인체에 위해한 성분이 다양으로 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

PM_{2.5} 중 Cd, Cr, Pb, V, Zn 성분의 평균농도는 0.0014, 0.0015, 0.0319, 0.0531, 0.1141 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 조사되었다. 이중 Pb 성분은 유사한 연구와 비교한 결과, 미국의 L.A.(0.010 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)과 일본의 Osaka(0.026 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 보다 높은 농도를 보였지만, 대만의 Tunghai(0.086 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 보다는 낮은 농도를 보였다(Table 15).^{21~23)} Pb 성분은 자동차 연료연소(IRIS, 1994)에 의해 배출되는 것으로 도로 사정에 의한 자동차의 정체가 많은 영향을 주는 것으로 사료된다. Zn 성분에 대한 유사한 연구를 비교한 결과,

서울 성동구 지역 미세먼지의 화학적 조성에 관한 연구

Table 7. Distribution of heavy metals in PM₁₀ and PM_{2.5} collected in Seoul (Oct. 2000.-Sep. 2001)

(unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	PM _{2.5}					PM ₁₀					PM _{2.5} /PM ₁₀ Ratio
	N ^a	Mean	S.D. ^b	Max.	Min.	N ^a	Mean	S.D. ^b	Max.	Min.	
Al	34	0.2088	0.2207	1.0003	0.0014	34	0.8086	0.3842	2.0007	0.1083	0.2582
As	34	0.0208	0.0392	0.1295	0.0000	34	0.0532	0.0685	0.2099	0.0000	0.3910
Ba	34	0.0634	0.0625	0.2010	0.0019	34	0.1203	0.0896	0.2977	0.0054	0.5270
Ca	34	0.1054	0.1649	0.7489	0.0000	34	0.5543	0.3875	1.4507	0.0000	0.1901
Cd	34	0.0014	0.0007	0.0033	0.0000	34	0.0017	0.0008	0.0039	0.0001	0.8235
Cr	34	0.0115	0.0366	0.2165	0.0006	34	0.0191	0.0396	0.2191	0.0018	0.6021
Cu	34	0.0133	0.0075	0.0341	0.0026	34	0.0259	0.0110	0.0548	0.0102	0.5135
Fe	34	0.2258	0.2913	1.1858	0.0000	34	0.5912	0.4491	1.5692	0.0000	0.3819
Mn	34	0.0108	0.0093	0.0428	0.0000	34	0.0252	0.0152	0.0656	0.0077	0.4286
Pb	34	0.0319	0.0143	0.0692	0.0038	34	0.0419	0.0165	0.0839	0.0091	0.7613
Si	34	1.0733	1.5965	7.1916	0.0269	34	2.3938	2.1899	8.5497	0.5482	0.4484
V	34	0.0531	0.1986	1.1699	0.0000	34	0.0681	0.2041	1.1699	1.1699	0.7797
Zn	34	0.1141	0.0878	0.4441	0.0098	34	0.1724	0.1116	0.4441	0.5257	0.6618

Note) ^aNumber of sampling; ^bStandard deviation

Table 8. Seasonal concentration of heavy metals of PM_{2.5}

(unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	Fall	Winter	Spring	Summer
Al	0.1104	0.2633	0.3507	0.0427
As	0.0085	0.0045	0.0687	0.0053
Ba	0.0383	0.1192	0.0329	0.0370
Ca	0.0441	0.0938	0.2366	0.0313
Cd	0.0010	0.0016	0.0019	0.0011
Cr	0.0263	0.0015	0.0057	0.0086
Cu	0.0085	0.0119	0.0213	0.0112
Fe	0.1705	0.1380	0.4048	0.1668
Mn	0.0061	0.0093	0.0191	0.0077
Pb	0.0247	0.0386	0.0398	0.0176
Si	0.3517	1.6548	0.8788	1.1403
V	0.1338	0.0023	0.0227	0.0329
Zn	0.1152	0.1417	0.0927	0.0735

Tunghai 지역($0.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$)과 Osaka 지역($0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다는 낮은 농도를 보였지만, L.A. 지역($0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다는 높은 농도를 보였다.^{21~23)} 이는 측정지점에 주변인 성수1, 2가에 위치한 금속 제련소에서 배출된 배기ガ스의 영향을 받은 것으로 사료되며, 이러한 인위적 발생원에서 배출되는 중금속의 영향을 정량적으로 파악할 필요가 있다고 사료된다.

또, 이들 금속성분 중에서 토양의 주요성분들인 Si, Al, Ca, Fe 및 Mn 등은 황사 및 자연적인 입자상

물질의 발생량과 직접적인 영향을 받고 있는 것으로 조사되고 있다.²⁷⁾ 이 등²⁸⁾은 자연적인 발생원과 인위적인 발생원의 기여정도를 판단하기 위한 자료로 Mn을 이용하여 enrichment factor를 산출하였으며 신 등²⁹⁾은 Al을 이용하여 enrichment factor를 산출하였다. 본 연구에서는 측정지점의 지역여건을 고려하여 인위적인 발생원에 영향을 받지 않는 Si를 이용하여 토양의 기여율을 조사하였으며, 다음의 식을 적용하였다.

$$\text{토양의 기여율}(\%) = \frac{C_{\text{soil}}}{C_{\text{PM}2.5}} \times 100 = \frac{C_{\text{si}} \times 100}{\text{Soil}_{\text{si}} \times C_{\text{PM}2.5}}$$

여기서, $C_{\text{PM}2.5}$: PM_{2.5}의 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

C_{soil} : 토양에서 기여된 PM_{2.5}의 농도

C_{si} : PM_{2.5} 중 Si의 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Soil_{si} : 토양성분 중 Si의 중량농도비(g/g)

위 식에서 토양의 기여율을 산출하기 위해 Vinogradov가 제시한 토양성분 중 Si의 중량농도비 0.33 g/g를 적용³⁰⁾한 결과 PM_{2.5} 농도 중 토양의 기여율은 12.8 %로 조사되었다. 이 결과는 절대적인 수치는 아니지만, PM_{2.5}의 농도에 영향을 주는 인자는 자연적인 발생원보다는 인위적인 발생원이라는 것으로 확인할 수 있는 자료라고 생각되며, 자연적인 발생원으로 인한 PM_{2.5}의 농도는 $0.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 조사되었다.

중금속 성분들간의 상관관계를 분석한 결과, Ca는 Al, As, Cu는 As, Ca, Cd, Fe는 Al, Ca, Cu, Mn는 Al, As, Ca, Cd, Cu, Fe, Mn는 Al, As, Ca,

Cd, Cu, Fe, Pb은 Cd와 각각 0.7이상의 상관성을 보였다. 이 결과는 토양성분과 금속가공에서 배출된 중금속의 영향을 많이 받고 있는 것으로 사료된다(본고에서는 제시하지 않았음).

3.2.3. 이온 성분의 농도

Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 의 양이온 성분 5가지와 F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 의 음이온 성분 4가지의 당량비를 Fig. 3에 나타내었다. 이론적으로는 양이온과 음이온의 당량결합은 1:1을 이루어져야 하지만 전체성분을 분석하지 않고 제한적으로 분석한 결과로 인해 이온의 평형이 이루어지지 않은 것으로 사료된다.

PM_{2.5}중 이온성분의 농도를 조사한 결과는 Table 9와 같으며, 계절별 농도는 Table 10과 같다. Table 9에서 보는 것과 같이 일부 서울지역에서 PM_{2.5}에 가장 많이 포함되어 있는 이온성분은 NO_3^- ($3.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$), SO_4^{2-} ($3.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Cl^- ($1.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$), NH_4^+ ($1.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 순으로 조사되었으며, 서울지역에서 가장 높은 농도의 이온성분은 NO_3^- 이었다. 이는 L.A., Osaka,

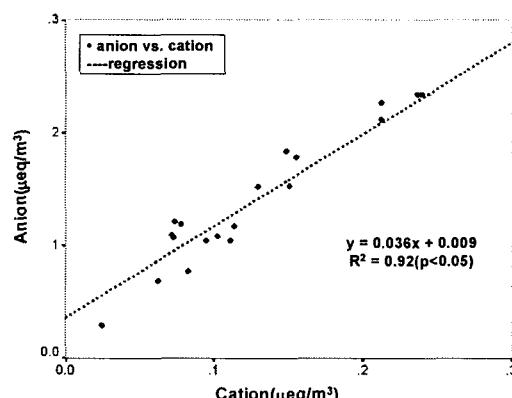


Fig. 3. Correlations between total anion and cation concentration.

Thunghai 지역과 유사한 결과를 보였으나,^{21~23)} 이 등¹³⁾이 청정지역에서 조사한 결과는 SO_4^{2-} 의 농도가 더 높게 조사되어 도시지역 대기오염의 주 발생원인 자동차에 의한 영향을 많이 받는 것으로 사료된다.

PM_{2.5}/PM₁₀의 비를 조사한 결과, Cl^- (0.70), NO_3^- (0.76), SO_4^{2-} (0.78)는 PM_{2.5}을 구성하고 있는 성분임을 확인할 수 있었으며, 산성오염물질의 영향을 PM₁₀에 비해 PM_{2.5}가 많이 받는 것으로 조사되었다. Chow³¹⁾은 PM_{2.5}에 주로 존재하는 성분으로 수용성 이온성분인 황산염, 질산염, 암모늄이며, 이들이온성분은 가스입자 변환반응을 통하여 생성되는 이차오염물질의 주를 이룬다는 보고하고 있다. Table 11에서 보는 것과 같이 PM_{2.5}와 수용성 이온성분과의 상관성을 조사한 결과, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 의 상관계수가 각각 0.45, 0.72, 0.58로 다소 높게 관측되어 PM_{2.5} 농도의 변화는 자연적인 발생원보다는 인위적인 발생원에 영향을 받는 것으로 사료된다.

NH_4^+ 의 평균농도는 $1.06 \pm 0.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 국외에서 조사된 Osaka($1.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$), L.A.($4.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 지역보다 낮은 농도를 보였다.^{21,23)} 또, 이 등¹³⁾이 청정지역에서 조사한 결과보다 낮은 결과를 보였으며, 이 등¹¹⁾이 청주지역에서 조사한 결과와 유사한 값을 보여 서울지역은 자연적으로 발생하는 NH_3 의 농도가 적은 것으로 사료된다. PM_{2.5} 중 양이온인 NH_4^+

Table 10. Seasonal concentration of ion components of PM_{2.5}

	Spring	Summer	Fall	Winter	(unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Na^+	0.3769	0.5214	0.1336	0.8589	
NH_4^+	0.5853	1.4502	1.4616	0.0150	
Cl^-	1.3261	1.2137	1.0060	0.6318	
NO_3^-	3.1879	4.0653	3.5387	0.2351	
SO_4^{2-}	2.7523	3.7062	2.9259	1.5173	

Table 9. Distribution of ion components in PM₁₀ and PM_{2.5} collected in Seoul(Oct. 2000.-Sep. 2001)

(unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	PM _{2.5}					PM ₁₀					PM _{2.5} /PM ₁₀ Ratio
	N ^a	Mean	S.D. ^b	Max.	Min.	N ^a	Mean	S.D. ^b	Max.	Min.	
Na^+	20	0.4903	0.6141	2.5151	0.1250	20	0.7328	0.6291	2.5151	0.2523	0.6629
NH_4^+	20	1.0580	0.9800	3.9543	0.0246	20	1.9056	1.2001	3.9543	4.1558	0.5552
Cl^-	20	1.2359	0.7086	2.8414	0.2655	20	1.7629	1.2121	2.8414	5.7074	0.7011
NO_3^-	20	3.4974	1.8380	7.0116	0.4702	20	4.5828	2.3894	7.0114	9.3394	0.7632
SO_4^{2-}	20	3.0754	1.0801	5.6063	1.4046	20	3.9513	1.4428	5.6063	7.7073	0.7783

Note) ^aNumber of sampling; ^bStandard deviation

서울 성동구 지역 미세먼지의 화학적 조성에 관한 연구

은 입자의 산성도를 중화시키는 역할을 하여 대기 중에 많은 양의 NH_4^+ 가 존재한다면 SO_4^{2-} 은 일반적으로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 형태로 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 존재한다고³²⁾고 알려져 있고, NO_3^- 은 일반적으로 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 NH_4NO_3 형태로 존재한다고 보고하고 있다.³³⁾ 이들의 결합 형태를 예측하기 위하여 $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ 와 $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ 당량비를 조사하여 Fig. 4와 5에 나타내었다. 암모늄과 질산염, 황산염과의 당량에 따른 상관관계는 각각 0.82, 0.77로 나타나 대기 중에 NH_4NO_3 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 형태로 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다. NO_3^- 의 평균농도는 $3.49 \pm 1.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 이 농도는 Thunghai($2.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Osaka ($0.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 지역보다는 높은 농도로 조사되었지만, L.A. 지역보다는 낮은 농도로 조사되었으며,^{21~23)} 국내의 청정지역보다는 높은 농도를 보였다.¹³⁾ Clarke 등³⁴⁾은 NO_3^- 이 HNO_3 과 NH_4NO_3 의 역반응으로 생성되고, 이 반응은 여름철에 강하게 나타나 $\text{PM}_{2.5}$ 에 포함된 NO_3^- 의 농도에 영향을 미친다고 보고하고 있어 여름철에 발생하는 NO_3^- 의 농도는 더 높을 것으로 사료된다. SO_4^{2-} 의 평균농도는 $3.07 \pm 1.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. 서울지역에서 $\text{PM}_{2.5}$ 에 포함된

SO_4^{2-} 의 농도는 Osaka($2.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 지역보다는 높은 농도를 보였지만, Thunghai($12.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$), L.A.($4.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 지역보다는 낮은 농도를 보였다.^{21~23)} 화석연료의 연소과정에서 배출되어 대기 중에서 광화학반응에 의해 생성된 SO_4^{2-} 는 주로 미세먼지에 분포하는 것으로 보고되고 있어,⁵⁾ 서울 대기중의 SO_4^{2-} 의 농도에 있어 여름철은 이에 따른 영향으로 사료되며, 주로 $\text{PM}_{2.5}$ 에 분포하는 것을 확인할 수 있었다(Table 10). Na^+ 의 평균농도는 $0.49 \pm 0.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. 이 결과는 이 등¹³⁾이 청정지역에서 조사한 결과보다는 낮은 수치를 보였다. 그러나, Na^+ 와 Cl^- 의 당량에 따른 상관관계를 조사한 결과, 상관계수가 0.61로 나타나 서울지역은 지리적인 특성상 서해에서 유입되는 해염입자에 영향을 받는 것으로 사료된다(Fig. 6). 그리고, Cl^- 의 평균농도는 $1.23 \pm 0.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. 이 농도는 국외 다른 지역에 비해 비교적 높게 나타났으며, 국내의 청정지역¹³⁾보다는 높은 농도를 보여 자연적인 발생원뿐만 아니라 인위적인 발생원에 따른 영향을 받는 것으로 사료된다. 따라서 서울지역의 미세먼지의 화학적 조성을 정량적으로 설명하기 위해서는 해염입자의 영향을 고려해야 할 필요가 있다가 사료된다.

3.3. $\text{PM}_{2.5}$ 중 중금속 성분에 대한 주성분 분석

서울지역 미세먼지의 발생원에 대한 정성적인 기여도를 평가하기 위해 중금속 성분에 대한 주성분 분석은 Table 12와 같이 3개의 주성분으로 추출되었다. 주성분 분석에 대한 검증방법으로 Bartlett의 sphericity의 값과 Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) 값을 이용하였다. 분석에 이용된 13개 변수에 대한 KMO 치는 0.70으로 다소 높은 값을 보였으며, Bartlett

Table 11. Correlation coefficient matrix among ion components in Seoul

	Na^+	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$\text{PM}_{2.5}$
Na^+	1.000	0.368	0.606	0.219	0.152	0.250
NH_4^+		1.000	0.430	0.454	0.460	0.228
Cl^-			1.000	0.563	0.336	0.455
NO_3^-				1.000	0.802	0.727
SO_4^{2-}					1.000	0.580
$\text{PM}_{2.5}$						1.000

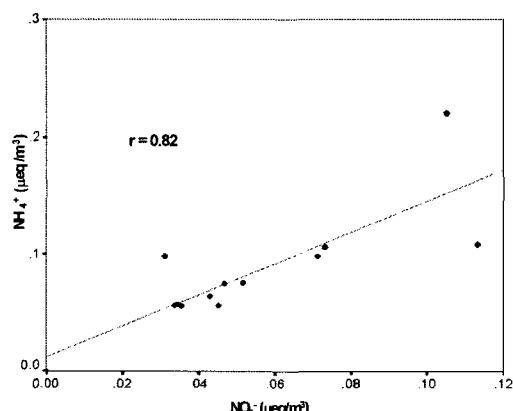


Fig. 4. Correlation between NH_4^+ and NO_3^- observed at Seoul.

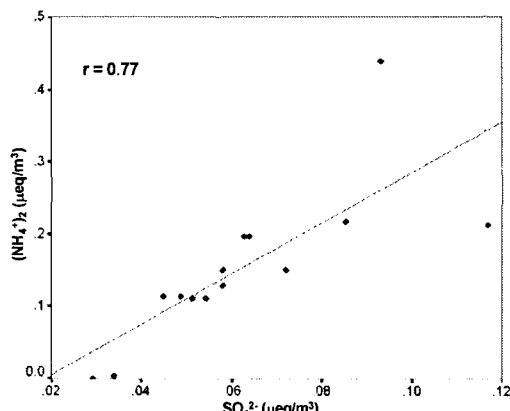


Fig. 5. Correlation between $(\text{NH}_4)_2$ and SO_4^{2-} observed at Seoul.

test의 sphericity 결과는 394.488이고 이 값의 유의 수준은 0.000으로 통계적으로 유의한 결과를 보여주었다.

PM_{2.5}의 요인분석 결과 도출된 4개의 주성분은 총 분산의 70.63 %를 설명할 수 있었다. 첫 번째 요인은 Mn, Cu, Ca, Cd, Al, As, Fe, Pb으로 총분산의 47.3%를 설명하며 고유치는 6.144가 나타나 토양에서 발생된 것으로 추정되며, 이는 측정지점 주변 및 기상여건에 의한 영향을 받은 것으로 사료된다.³⁵⁾

두 번째 요인은 Ba, Zn으로 총분산의 13.5 %를 설명하며 고유치는 1.757가 나타나 석유연소에서 발생된 것으로 추정되며 이는 주변 업체의 각종 연

소에서 배출된 중금속의 영향으로 사료된다.³¹⁾

세 번째 요인은 Cr으로 총분산의 9.8 %를 설명하며 고유치는 1.278이 나타났으며, 단일성분으로 발생원을 확인할 수 없었다.

주성분 분석의 결과로 나타나 세 요인으로 PM_{2.5}의 발생원은 지역적 특성에 따라 발생원의 차이가 있는 것으로 사료되며 이 지점에서는 토양성분과 석유연소와 연계한 인위적 배출원에 의한 요인이 높은 변동율을 보이는 것으로 추정된다.

4. 요약

본 연구는 서울지역의 PM_{2.5}의 화학적 조성을 조사하기 위하여 2000년 10월 1일부터 2001년 9월 26일까지 계절별(봄, 여름, 가을, 겨울)로 PM₁₀ dichotomous air sampler를 이용하여 포집한 후, ICP-MS를 이용하여 검출한계 이상인 13가지의 중금속 성분(Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Si, V, Zn)과 IC를 이용하여 5가지의 수용성 이온성분(Na⁺, NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)을 측정/분석하였다. 분석결과에 얻어진 PM_{2.5}의 농도와 화학적 성분의 농도를 계절별로 비교하였으며, 중금속 성분의 정성적인 발생원의 기여도를 파악하기 위하여 주성분 분석을 실시하였다.

- 조사기간 중 PM_{2.5}의 계절별 농도는 겨울(33.91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 봄(28.79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 가을(18.62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 여름(14.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 순으로 조사되어 주로 겨울철에 대기중 PM_{2.5}의 농도가 높은 것을 확인할 수 있었다. PM₁₀에 대한 PM_{2.5}의 기여도는 33.7~

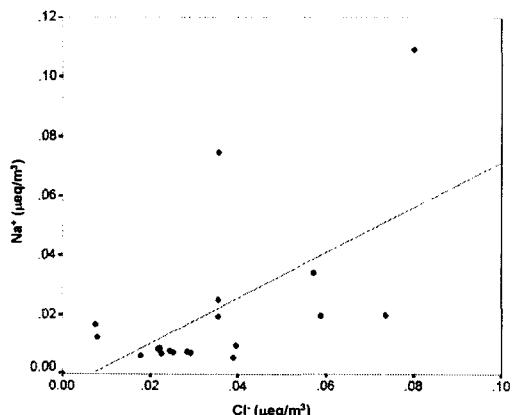


Fig. 6. Correlation between Na⁺ and Cl⁻ observed at Seoul.

Table 12. Result of principal component analysis of heavy metals in Seoul

Variable	PC1	PC2	PC3	Communality
Mn	0.955	0.095	0.205	0.963
Cu	0.931	0.016	-0.022	0.867
Ca	0.898	0.149	0.156	0.852
Cd	0.823	0.219	-0.084	0.731
Al	0.812	0.305	0.080	0.759
As	0.812	-0.182	-0.020	0.693
Fe	0.780	0.085	0.589	0.963
Pb	0.732	0.406	0.062	0.705
Ba	-0.232	0.826	-0.215	0.782
Zn	0.001	0.727	0.118	0.552
Si	0.220	0.456	0.065	0.260
V	-0.076	-0.338	-0.019	0.120
Cr	-0.016	0.034	0.937	0.930
Eigenvalue	6.144	1.757	1.278	
% of variance	47.3	13.5	9.8	
Source type	Soil and road dust	Fuel combustion	Unidentified	

서울 성동구 지역 미세먼지의 화학적 조성에 관한 연구

83.5 %로 나타났으며, $PM_{2.5}/PM_{10}$ 의 평균비는 0.54로 조사되었고, 회귀분석에서 $PM_{10}=4.20PM_{2.5} + 9.91$, $R^2=0.73$ ($p < 0.05$)의 회귀관계식을 나타나 $PM_{2.5}$ 로 PM_{10} 을 73% 수준에서 설명할 수 있었으며 통계적으로 유의한 값을 보였다.

- 2) $PM_{2.5}$ 의 중금속 성분은 $Si > Fe > Al > Zn > Ca > Ba > V > Pb > As > Cu > Cr > Cd$ 순으로 높은 농도를 보였다. 중금속 성분의 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 의 비는 인위적인 발생원에서 기인하는 Cd, Cr, Pb, V, Zn과 같은 중금속 성분의 비율이 높은 조사되었고, 자연적인 발생원에서 기인하는 Al, Ca, Fe, Mn, Si와 같은 중금속 성분의 비율이 낮게 조사되었다. 특히 Al, Ca, Fe의 비율이 봄철에 높아 중국에서 발생한 황사의 영향을 받은 것으로 사료된다.
 - 3) $PM_{2.5}$ 중 이온 성분의 농도는 $NO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > NH_4^+$ 순으로 조사되었으며, $PM_{2.5}/PM_{10}$ 의 비를 조사한 결과, NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- 의 비율이 높아 PM_{10} 에 포함되어 있는 $PM_{2.5}$ 가 산성오염물질에 많은 영향을 받는 것으로 조사되었다.
 - 4) $PM_{2.5}$ 의 정성적인 발생원을 추정하기 위해 중금속 성분에 대한 주성분 분석의 결과 3개의 주성분으로 나누어 졌으며, 주요 발생원은 자연발생원인 토양성분과 석유연료 연소에서 배출되는 성분으로 추정되어 이 발생원이 중금속 성분 농도에 영향을 미치는 것으로 사료되며, $PM_{2.5}$ 의 화학적 성분은 지역여건과 기상조건, 계절변동에 많은 영향을 받는 것으로 사료된다.
- 이상의 연구결과에서 PM_{10} 에 비해 인체에 유해한 화학적 성분(중금속, 이온 성분)이 포함되어 있는 $PM_{2.5}$ 에 대한 철저한 관리 및 규제 설정이 요구되며, 측정지점의 특성상 자동차 배기ガ스와 금속제련 및 가공에 의한 영향을 주로 받는 것으로 추정되었다. 또한 지역여건과 기상조건에 영향을 많이 받는 $PM_{2.5}$ 에 대한 지속적인 연구와 자료축적이 요구되고 발생원에 대한 정량적인 기여도를 평가하기 위한 연구가 필요하다고 생각된다.

감사의 글

이 연구는 환경부 차세대핵심환경기술개발사업 지원(과제번호 : Eco-technopia 2001, 16-018)에 의해 수행하는 연구결과의 일부임.

참 고 문 헌

- 1) Pope, C. A., M. J. Thun, M. M. Namboodiri, D. W. Dockery, J. S. Evans, F. E. Speizer and C. W. Heath, 1995, Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U. S. adults, *Am. J. Res. & Crit. Care Med.*, 151, 669-674.
- 2) Reichhardt, T., 1995, Weighing the health risks of airborne particulates, *Environ. Sci. & Tech.*, 29, 360A-364A.
- 3) Gartrell, G. and S. K. Friedlander, 1975, Relating particulate pollution to source - the 1972 California aerosol characterization study, *Atmos. Environ.*, 9, 279-289.
- 4) Fraser, M. P., D. Grosjean, E. Grosjean, R. A. Rasmussen and G. R. Cass, 1996, Air quality model evaluation data for organics. 1. Bulk chemical composition and gas/particle distribution factors, *Environ. Sci. & Tech.*, 30, 1731-1743.
- 5) Whitby, K. T., 1978, The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmos. Environ.*, 12, 135-159.
- 6) Seinfeld, J. H., 1986, Atmospheric chemistry and physics of air pollution, John Wiley and Sons, New York.
- 7) Infante, P. and I. L. Acosta, 1991, Size distribution of trace metals in Ponce, Puerto Rico air pariculate matter, *Atmos. Environ.*, 25, 121-131.
- 8) Dockery, T. G., R. K. Stevens, G. E. Gorden, I. Olmez, A. E. Sheffield and W. J. Conutney, 1998, A composite receptor method applied to Philadelphia aerosol, *Envion. Sci. & Technol.*, 22, 46-52.
- 9) Seaton, A., W. MacNee, K. Donaldson and D. Godden, 1995, Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet*, 345, 176-178.
- 10) Monn, C. H., A. Fuchs, D. Hogger, M. Junker, D. Kogelschatz, N. Roth and H. U. Wanner, 1997, Particulate matter less than 10 μm (PM_{10}) and fine particles less than 2.5 μm ($PM_{2.5}$) : relationships between indoor, outdoor and personal concentrations, *The Sci. Total Environ.*, 208, 15-21.
- 11) 이학성, 강병욱, 1996, 디누더 측정기를 이용한 여름철 청주시의 산성오염물질 특성과 분석, *한국대기보전학회지*, 12, 441-448.
- 12) 여현구, 조기철, 최민규, 김희강, 2000, 강화도 지역에서 겨울철 $PM_{2.5}$ 의 화학적 성분 특성, *한국대기보전학회지*, 16, 309-316.

- 13) 이종훈, 김용표, 문길주, 김희강, 정용승, 이종범, 1997, 우리 나라 청정지역에서 측정한 PM_{2.5} 입자의 특성, 한국대기보전학회지, 13, 439-450.
- 14) 최민규, 여현구, 임종억, 조기철, 김희강, 2000, 강화에서의 PM_{2.5} 특성, 한국대기환경학회지, 16, 573-583.
- 15) 강충민, 이승일, 조기철, 안준영, 최민규, 김희강, 1999, Annular Denuder System을 이용한 수도권지역의 산성오염물질 및 PM_{2.5} 성분농도 특성, 한국대기환경학회지, 15, 305-315.
- 16) Chow, J. C., 1995, Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 45, 320-382.
- 17) 전준민, 김성우, 김윤신, 2001, 여천공단내 실내·외 미세분진중의 화학원소 농도 및 발새원 추정에 관한 연구, 대한환경공학회지, 23, 305-317.
- 18) 최종성, 2000, 현대통계분석, 복수출판사.
- 19) Roscoe, B. A., P. K. Hopke, S. L. Dattner and J. M. Jenks, 1982, The use of principal component factor analysis to interpret particulate compositional data sets, *JAPCA*, 32, 637-642.
- 20) Hosiokangas, J., J. Ruuskanen, J. Pekkanen, 1999, Effects of soil dust episodes and mixed fuel sources on source apportionment of PM₁₀ particles in Kuopio, Finland, *Atmos. Environ.*, 33, 3821-3829.
- 21) Funasaka, K., T. Miyazaki, K. Tsuruho, K. Tamura, T. Mizuno and K. Kuroda, 2000, Relationship between indoor and outdoor carbonaceous particulates in roadside households, *Environ. Pollution*, 110, 127-134.
- 22) Fang, G. C., C. N. Chang, Y. S. Wu, F. P. C. Fu, D. G. Yang and C. C. Chu, 1999, Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in suburban and rural sites of central Taiwan, *The Sci. Total Environ.*, 234, 203-212.
- 23) Kim, B. M., S. Teffera and M. D. Zeldin, 2000, Characterization of PM_{2.5} and PM₁₀ in the south coast air basin of southern California: Part 1-Spatial variations, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 50, 2034-2044.
- 24) Chow, J. C., J. G. Watson, Z. Ju, D. H. Lowenthal, C. A. Frazier, P. A. Solomon, R. H. Thuillier and K. Magliano, 1996, Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX, *Atmos. Environ.*, 30, 2079-2112.
- 25) Dockery, D. W. and C. A. Pope III, 1994, Acute respiratory effects of particulate air pollution, *Ann Rev. Pub. Health*, 15, 107-132.
- 26) 이태정, 김동술, 1997, 수원지역 입자상 오염물질의 오염원 기여도의 추정, 한국대기보전학회지, 13, 285-296.
- 27) 이민희, 1986, 황사현상이 우리나라에 미치는 영향, 대기보전학회지, 2, 34-44.
- 28) 이동수, 최만식, 1990, 우리나라 대기 분진중의 화학조성에 관하여, 제11회 대기보전학회 학술연구발표회 요지집, 20-21pp.
- 29) 신은상, 김희강, 1992, 서울시에서의 대기부유먼지에 대한 황사의 영향, 한국대기보전학회지, 8, 52-57.
- 30) Hopke, P., 1985, Receptor modeling in environmental chemistry, John Wiley & Sons.
- 31) Chow, J. C., G. W. John, M. F. Eric, L. Zhiqiang and R. L. Douglas, 1994, Temporal and spatial variations of PM_{2.5} and PM₁₀ Aerosol in southern California air quality study, *Atmos. Environ.*, 28, 2061-2080.
- 32) Possanzini, M., P. Masia and V. D. Palo, 1992, Speciation of ammonium-containing species in atmospheric aerosols, *Atmos. Environ.*, 26, 1995-2000.
- 33) 천만영, 김희강, 1995, 생성메카니즘에 따른 부유분진중 입자상 nitrates 농도, 한국대기보전학회지, 11, 37-44.
- 34) Clark, A. G., G. A. Azadi-Boogar and G. E. Andrews, 1994, Particle size and chemical composition of urban aerosols, *The Sci. Total Environ.*, 235, 15-24.
- 35) Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis, 1998, Atmospheric Chemistry and Physics ; From air pollution to climate change, John Wiley and Sons, New York.