한국대기환경학회지 제 21 권 제 6 호
J. KOSAE Vol. 21, No. 6 (2005) pp. 699~708
Journal of Korean Society for Atmospheric Environment

3-Stage DRUM 샘플러를 이용한 광주 도심지역의 봄철과 여름철 $PM_{2.5}$ 원소적 조성 비교

Elemental Composition of $PM_{2.5}$ Particulate with a 3-Stage DRUM Sampler during Spring and Summer Seasons in Urban Area of Gwangju, Korea

류 성 윤 · 김 영 준*
광주과학기술원 환경공학과, 환경모니터링신기술연구센터

(2005년 11월 22일 접수, 2005년 12월 13일 채택)

S.Y. Ryu and Y.J. Kim*
Advanced Environmental Monitoring Research Center, Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology

(Received 22 November 2005, accepted 13 December 2005)

Abstract

To characterize the elemental composition of fine particles in urban area, $PM_{2.5}$ was collected by a 3-stage DRUM impactor at Gwangju during spring and summer. Time and size resolved concentrations for 19 trace elements were obtained by synchrotron X-Ray fluorescence analysis. Trace elements in summer were distributed in smaller size range compared to those in spring. Almost trace element concentrations in fine particles were highly increased during the Asian dust. In spring, soil elements such as Si, K, Ca, Ti and Fe had low enrichment factors indicating the dominant influence of soil dust. However, all elements had high enrichment factors in summer implying that these elements could be emitted from the anthropogenic sources. Factor analysis was conducted with the elemental composition data in order to identify anthropogenic sources of aerosols in urban area during spring and summer. Fine particles in spring have several sources such as soil dust originating from China continental region, coal and oil combustion, biomass burning, sea salt, ferrous and nonferrous metal sources. On the other hand, fine particles in summer were influenced by road dust, gasoline vehicle as well as coal and oil combustion, sea salt, ferrous and nonferrous metal sources.

Key words : Fine particles, DRUM sampler, Anthropogenic source, Factor analysis

1. 서 론

대기 에어로졸은 지구의 복사평형에 직 · 간접적으로 영향을 끼친다. 직접적인 영향으로는 에어로졸이

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)62-970-3401, E-mail : yjkim@gist.ac.kr

가시광선과 자외선 영역의 에너지를 산란 또는 흡수함으로써 기후에 영향을 미치며, 간접적으로는 미세 물리적 과정에 의한 구름의 특성을 변화시키거나 불균일적인 화학반응을 통해서 복사특성을 지니는 가스들을 변화시킴으로써 기후에 영향을 미친다 (Huebert *et al.*, 2003). 이러한 대기 에어로졸은 일반적으로 입자 크기에 따라 미세 영역(fine mode, $D_p < 2.5\ \mu m$)과 조대 영역(coarse mode, $D_p > 2.5\ \mu m$)으로 나누고, 미세 영역은 다시 핵 영역(nuclei mode, $0.005\ \mu m < D_p < 0.1\ \mu m$)과 축적(accumulation mode, $0.1\ \mu m < D_p < 2.5\ \mu m$) 영역으로 나누어진다. 핵 영역의 입자들은 응집에 의해서 축적 영역의 입자로 크기가 커져간다. 조대 영역의 입자들은 중력에 의한 침착으로 대기 중에서 오래 머물지 못하는 반면 미세 영역의 입자들은 대기 중에서의 체류 시간이 훨씬 길어서 장거리 이동될 수 있다 (Seinfield and Pandis, 1998).

조대 입자는 토양 및 해염, 기계적 분쇄과정에서 주로 생성되며, 자연적 발생원에서 주로 방출된다. 미세 입자는 화석연료의 연소, 자동차의 배출가스 및 산업 공정 등의 인위적 발생원에서 주로 방출되며, 또한 이들 1차 생성 입자와는 달리 대기 중에서 황산 가스나 휘발성 유기화합물 등이 응축과정을 거쳐 가스 상에서 입자상으로 변환되어 생성된 2차 입자도 환경학적으로 매우 중요한 의미를 갖는다. 이들 성분들은 인위적으로 생성되며 Pb, Cu, Cd, Zn, V, Mn, Cr 등의 금속원소들이 포함되어 있다 (Allen *et al.*, 2001). 이러한 대기 입자 중 미량 원소 성분은 다양한 화합물의 형태로 존재하며, 특히 대부분의 금속 성분은 휘발되지 않고 입자 중에 체류한다. 이러한 미량원소 성분은 이온 성분이나 유기 성분과 달리 대기화학반응의 영향이 적고 배출 당시의 특성을 간직하고 있어 오염원 추적이 용이하다 (한진석 등 2004a; NARSTO, 2003). 또한 미세 입자들은 대도시 지역에서 조대 입자들 보다 더 지배적으로 존재하고 있고 이러한 미세 입자들은 시정 악화에 큰 영향을 끼치고 있는 것으로 알려지고 있다 (Kim *et al.*, 2004; 김경원과 김영준 2003).

대기 에어로졸은 일, 공간, 계절, 년에 따른 큰 변화를 갖기 때문에 정확한 오염원의 예측을 위해서는 대기 에어로졸의 세밀한 조성을 파악하는 것이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 대도시의 도심 지역에서 DRUM 샘플러를 사용하여 조밀한 시간 간격으로 미세 입자($PM_{2.5}$)를 세 개의 크기 영역에서 봄철과 여름철에 장기간 샘플링을 수행하여 원소적 특성을 파악하고 원소 성분의 분포에 따른 두 계절의 대기 중에 영향을 미치는 인자를 연구하고자 하였다.

2. 측정 및 분석

대도시 도심 지역에서의 대기에어로졸의 원소적 조성을 연구하기 위하여 봄철과 여름철 두 번의 집중측정이 실시되었다. 1차 측정은 2001년 4월 22일부터 6월 3일까지 약 6주 동안, 2차 측정은 2001년 8월 3일부터 9월 9일까지 약 5주 동안 실시되었다. 샘플링은 그림 1에서와 같이 광주 도심에 위치한 광주지방기상청 옥상에서 실시되었다. 샘플링 위치의

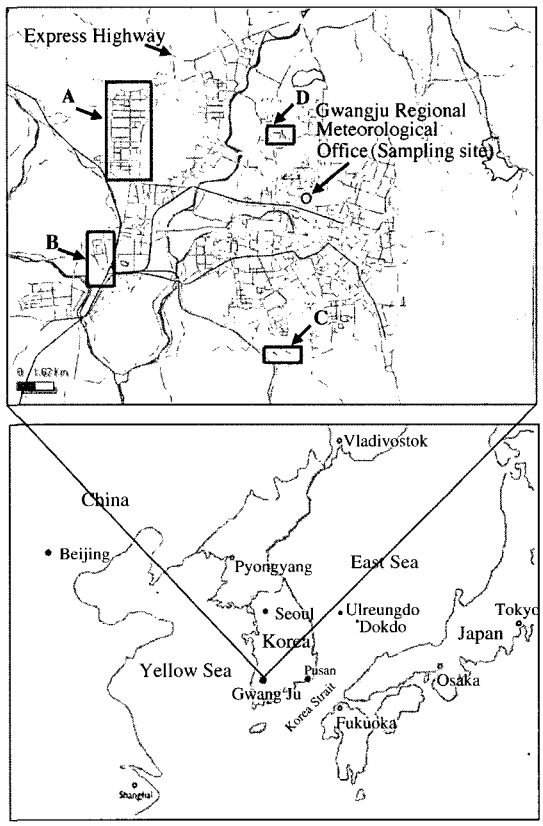

Fig. 1. Location of sampling site; A: Hanam, B: Sochon, C: Songam, D: Bonchon industrial complex.

Table 1. Specification of (a) 3-stage DRUM sampler and (b) synchrotron-XRF (X-Ray Fluorescence) of Advanced Light Source (ALS) at Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL).

(a)

	Description
Stage	Size range
A	2.5~1.15 μm
B	1.15~0.34 μm
C	0.34~0.09 μm
Type	Rotating lundgren type impactor
Inlet	$PM_{2.5}$ cyclone
Flow-rate	23.1 L/min
Filter	Mylar substrate

(b)

Beamline 10.3.1	Description
Source characteristic	Bend magnet
Energy rang	6~15 keV (with multilayer mirrors)
Monochromator	White light, multilayer mirrors in Kirkpatrick-Baez configuration
Calculated flux	3×10^{10} photons/s at 12.5 keV
Resolving power (E/ΔE)	25 at 12.5 keV
Spatial resolution	1.0×1.2 μm
Detector	Si (Li)
Spot size at sample	1.0×1.2 μm

북쪽, 서쪽, 그리고 남쪽에는 공단지역이 위치하고 있다.

샘플링은 표 1(a)에 서술된 것과 같은 UC Davis DELTA (detection and evaluation for long-range transported aerosols) 그룹에서 개발한 3단 DRUM 임팩터가 사용되었다. 각 단의 사이즈 영역은 A단이 2.5~1.15 μm, B단이 1.15~0.34 μm, C단이 0.34~0.09 μm이다. 유량은 23.1 L/min이고 도입부에는 $PM_{2.5}$ 사이클론이 장착되어 있다. 필터는 포집된 입자의 이탈을 막기 위해서 아피존(Apiezon Type L) 그리스(grease)가 1% 용해된 톨루엔 용액으로 코팅한 마일러 필름을 사용하였다(Perry *et al.*, 2004). 각 단에는 마일러 필름이 감긴 원판이 장착되고 3시간에 1 mm씩 회전하며 입자를 포집한다.

미량 원소 성분들은 미국 LBNL (Lawrence Berkeley National Laboratory)의 ALS (advanced light source) 빔라인 10.3.1에서 싱크로트론 엑스레이 형광(synchrotron X-ray fluorescence) 기법으로 분석하였다. 사용된 빔라인 10.3.1의 설명은 표 1(b)와 같다. 입자가 포집된 마일러 필름은 주사면적이 1.0×1.2 μm인 빔으로 스캔되고 Si (Li) 검출기로 검출된다 (Perry *et al.*, 2004; Reid *et al.*, 2003; Bench *et al.*, 2002). 본 연구에서는 간섭에 의해 오차가 큰 원소를 제외한 Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Pb의 19종의 미량 원소 성분을 3시간의 시간 간격으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 봄철과 여름철 $PM_{2.5}$ 미량 원소 성분 농도분포

표 2에 봄철과 여름철의 집중 관측 기간 동안의 미량 원소 성분들의 각 단별 평균 농도를 나타내었다. 봄철 전체 미량 원소 성분의 평균 농도는 4,209 ng/m^{3}였고, 여름철에는 1,673 ng/m^{3}이었다. 대표적 토양 성분 중 하나인 Si는 봄철에 A단(2.5~1.15 μm)의 평균 농도는 931 ng/m^3, B단(1.15~0.34 μm)의 평균 농도는 161 ng/m^3, C단(0.34~0.09 μm)의 평균 농도는 48.5 ng/m^{3}을 보여 A 단에 82%로 지배적으로 존재하였고, 여름철에는 A단이 75.3ng/m^3, B단이 60.1 ng/m^3, C단이 70.8 ng/m^{3}으로 거의 비슷하게 나타났다. 이것은 봄철의 토양 성분은 중국 대륙으로부터 유입되는 것들이 크게 영향을 끼치고 있고, 여름철의 토양 성분은 도로변 비산 먼지에 크게 영향을 받고 있는 것으로 사료된다. 봄철에는 각 단별 미량 원소 성분의 분포가 A (2.5~1.15 μm)단에서 전체 미량 원소 성분 농도의 64%를 차지했고, B (1.15~0.34 μm)단과 C (0.34~0.09 μm)단에서는 각각 28%와 8%의 분포를 나타내었다. 반면 여름철에는 A단이 22%, B단이 46% C단이 32%의 분포를 각각 나타내었다. 이는 봄철에는 중국대륙으로부터 유입되는 편서풍의 영향으로 여름철보다 입자의 크기가 큰 영역에서 미세 입자들이 더 많이 분포하고, 여름철에는 주로 지역적인 도시의 인위적인 오염원의 영향으로 입자 크기가 작은 영역에 미세 입자들이 훨씬 더 많이 분포하고 있는 것으로 판단된다. 대표적인 토양 입자 중의 하나인 Si의 경우 봄철에는 A단에서의 분포가 82%를 보이고 있는 반면 여름철에는 세 단 모두에서 고르게 분포하고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 봄철에는 대륙으로부터의 미세 토양 입자들이 대

Table 2. Comparison of average concentrations of trace elements for $PM_{2.5}$ during the intensive periods in Gwangju, Korea; (a) Spring, (b) Summer.

(a) (unit : ng/m^3)

Spring		Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Rb	Pb
A	Ave	521	931	411	9.97	164	257	32.1	0.78	0.75	7.41	268	1.31	20.2	45.4	0.47	0.06	0.37	1.00	22.9
	Std.	568	920	369	8.41	121	230	20.2	0.66	0.63	4.85	173	0.84	23.7	30.6	1.07	0.21	0.55	1.65	15.2
	%	0.85	0.82	0.31	0.44	0.61	0.84	0.78	0.39	0.71	0.61	0.80	0.57	0.80	0.61	0.35	0.15	0.11	0.59	0.56
B	Ave	72.8	161	711	9.03	83.9	38.4	7.32	0.77	0.23	3.90	53.7	0.60	4.04	23.9	0.62	0.25	2.27	0.51	14.8
	Std.	45.1	94.7	618	5.42	66.6	21.7	3.01	0.42	0.15	2.37	26.9	0.31	2.51	14.2	0.65	0.25	1.51	0.56	10.5
	%	0.12	0.14	0.54	0.40	0.31	0.13	0.18	0.39	0.22	0.32	0.16	0.27	0.16	0.32	0.45	0.65	0.69	0.30	0.36
C	Ave	17.1	48.5	194	3.76	22.9	9.28	1.53	0.43	0.07	0.81	11.7	0.37	0.96	4.92	0.27	0.08	0.66	0.18	2.99
	Std.	12.0	34.9	96.9	8.93	17.8	7.57	0.97	0.26	0.08	0.65	8.12	0.29	0.71	3.66	0.25	0.06	0.47	0.13	2.88
	%	0.03	0.04	0.15	0.17	0.08	0.03	0.04	0.21	0.06	0.07	0.04	0.16	0.04	0.07	0.20	0.19	0.20	0.11	0.07
$PM_{2.5}$	Ave	601	1125	1302	22.6	270	300	40.6	1.96	1.03	11.9	329	2.24	24.8	73.2	1.36	0.38	3.28	1.68	40.2
	Std.	593	984	916	14.1	165	246	22.3	1.04	0.74	6.80	195	1.19	25.2	40.0	1.30	0.36	2.03	1.82	22.4
AD		2629	4410	3181	25.9	698	1106	96.4	3.12	3.14	28.9	876	2.75	21.2	117	2.49	0.57	3.42	6.32	62.4

(b) (unit : ng/m^3)

Summer		Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Rb	Pb
A	Ave	32.8	75.3	111	4.50	42.7	25.2	7.63	0.21	0.29	1.37	51.9	0.66	2.04	9.36	0.16	0.07	0.19	0.18	3.12
	Std.	23.4	43.0	124	10.6	45.3	13.2	4.23	0.14	0.26	1.08	26.9	0.54	1.18	9.27	0.22	0.09	0.18	0.25	4.78
	%	0.53	0.37	0.11	0.25	0.33	0.71	0.68	0.21	0.45	0.31	0.56	0.29	0.37	0.32	0.16	0.16	0.07	0.39	0.24
B	Ave	21.1	60.1	544	8.63	54.8	8.32	2.96	0.39	0.27	2.44	31.4	0.69	1.78	15.1	0.51	0.27	1.71	0.19	7.04
	Std.	15.7	39.0	517	5.36	53.1	4.90	2.17	0.22	0.20	1.75	19.0	0.44	1.08	11.0	0.51	0.20	1.03	0.30	7.04
	%	0.34	0.29	0.51	0.47	0.42	0.23	0.26	0.38	0.42	0.54	0.34	0.30	0.32	0.51	0.54	0.58	0.62	0.41	0.54
C	Ave	7.41	70.8	401	5.09	33.0	2.01	0.58	0.42	0.09	0.67	9.10	0.93	1.66	5.10	0.28	0.12	0.88	0.09	2.91
	Std.	6.03	71.8	328	3.73	25.8	0.92	0.41	0.29	0.07	0.64	5.88	0.54	1.25	3.07	0.33	0.12	0.69	0.10	2.42
	%	0.12	0.34	0.38	0.28	0.25	0.06	0.05	0.41	0.13	0.15	0.10	0.41	0.30	0.17	0.30	0.26	0.32	0.19	0.22
$PM_{2.5}$	Ave	61.4	206	1056	18.2	130	35.6	11.1	1.03	0.65	4.48	92.4	2.28	5.47	29.6	0.95	0.46	2.77	0.47	13.0
	Std.	36.0	116	728	13.0	96.2	17.4	6.13	0.53	0.43	3.01	46.9	1.18	2.72	19.3	0.83	0.32	1.68	0.45	12.9

도시지역의 대기질 조성에도 지속적으로 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 인위적인 오염원에서 배출되는 원소 중의 하나인 S의 경우 봄철에는 B단과 C단에서의 분포가 69%를 나타내고 있고, 여름철에는 89%를 차지하고 있다. 이러한 현상은 대표적인 인위적 오염원에서 배출되는 미량 원소 성분인 Ni, Zn, Cu, Pb 등에서도 유사한 현상을 나타내고 있다. 따라서 도시지역의 인위적 오염원에서 배출되는 미량 원소 성분들은 황사 및 편서풍의 영향이 있는 봄철에 비해 여름철에 더 미세한 영역에 분포하고 있음을 알 수 있다.

각 성분별로 살펴보면 봄철의 $PM_{2.5}$ 미량 원소 성분 중 토양 구성 성분인 Al, Si, Ca, Fe, Ti의 평균 농도는 각각 601, 1,125, 300, 329, 40.6 ng/m^{3}이었고, 여름철 이 성분들의 평균 농도는 각각 61.4, 206, 35.6, 92.4, 11.1 ng/m^{3}이었다. 또한 대표적인 인위적 오염물질의 성분인 S, Ni, Cu, Zn, Pb의 평균 농도는 봄철에 각각 1,302, 2.24, 24.8, 73.2, 40.2 ng/m^{3}이었고, 여름철에는 각각 1,056, 2.28, 5.47, 29.6, 13.0 ng/m^{3}이었다. 4월 25일~26일의 황사가 관측되었을 때는 표 2 (a)에 보는 바와 같이 Ni의 1.2배 증가에서 Al의 약 4.4배 증가까지 모든 성분들이 증가됨을 알수 있었다. 특히 주목할 만한 것은 김기현(2004) 등은 황사시의 조대 영역에서 Zn, Cu Pb 같은 인위적 오염원에서 배출되는 성분은 크게 증가되지 않는다고 보고했다. 본 연구에서의 미세 영역에서 Zn 성분은 그 평균 농도가 각각 73.2 ng/m^{3}에서 117 ng/m^{3}로 약 1.6배 증가했고, Pb 성분은 40.2 ng/m^{3}에서 62.4 ng/m^{3}까지 약 1.55배 증가했음을 알 수 있었다. 하지만 Cu의 경우는 24.8 ng/m^{3}에서 21.2 ng/m^{3}로 오히려 감소함

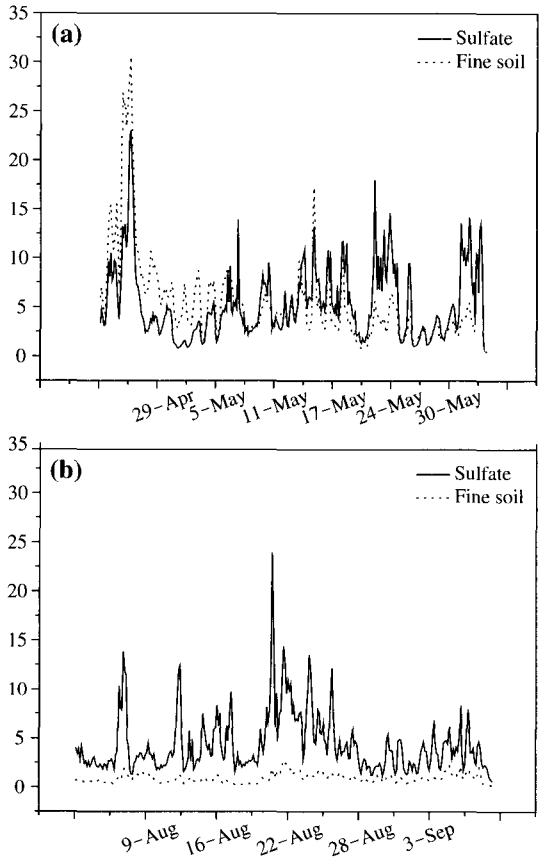

Fig. 2. Temporal variation of ammonium sulfate and fine soil concentrations; (a) spring, (b) summer.

을 알 수 있었고, 황사의 영향으로 인한 농도의 증가가 나타나지 않았다.

황산염 (sulfates) 입자는 대기 중에서 산도에 따라 산성이 강한 H_2SO_4, 산성이 약한 $(NH_4)HSO_4$, 중성인 $(NH_4)_2SO_4$, NHSO, Na_2SO_4, $CaSO_4$ 등의 다양한 형태로 존재한다. 특히 암모니아는 황산염 입자의 중성화에 가장 많이 기여하는 것으로 보고되고 있기 때문에 IMPROVE 보고서는 대기 중에 존재하는 황산염 입자를 완전히 중화된 $(NH_4)_2SO_4$로 가정하여 몰 상관계수를 4.125로 결정하였다 토양입자의 몰 상관계수들은 주요 토양 산화물인 Al_2O_3, SiO_2, CaO, K_2O, FeO, Fe_2O_3, TiO_2 등에 대하여 MgO, NaO, H_2O, carbonate 성분을 보정하여 계산되었으며 (김경원과 김영준, 2003; Malm *et al.*, 1994), 사용된 식은 다음과

Table 3. Concentrations of ammonium sulfate and fine soil during the intensive periods in Gwangju, Korea.

	Ammonium sulfate ($\mu g/m^3$)	Fine soil ($\mu g/m^3$)
Spring	5.37±3.78	5.49±4.64
Asian dust	13.13±5.25	20.88±6.97
Summer	4.36±3.00	0.95±0.48

같다.

$$[(NH_4)_2SO_4] = 4.125\,[S]$$

$$[\text{Fine soil}] = 2.20\,[Al] + 2.49\,[Si] + 1.63\,[Ca] + 2.42\,[Fe] + 1.94\,[Ti]$$

그림 2는 이러한 황산염과 토양입자의 두 계절별 시간에 따른 변화를 나타낸 것이다. 봄철은 토양입자와 황산염의 변화 경향이 비슷하면서 그 농도도 비슷하게 나타난 반면 여름철엔 토양입자 농도가 훨씬 작게 나타났다. 표 3에 두 계절과 4월 25일~26일 관측된 황사시의 황산염과 토양입자의 농도를 나타내었다. 봄철의 황산염과 토양입자의 평균 농도는 각각 5.37 $\mu g/m^3$과 5.49 $\mu g/m^3$이었고, 여름철의 그 농도는 4.36 $\mu g/m^3$과 0.95 $\mu g/m^3$로 나타났다. 황산염의 차이는 크게 나지 않으나 토양입자 농도는 봄철에 5배 이상 높게 나타났다. 황사 기간 중에는 황산염과 토양입자가 각각 13.13, 20.88 $\mu g/m^3$으로 봄철 평균보다 그 농도값이 2.4배와 3.8배 증가되었다. 황산염의 농도는 황사 기간을 제외하면 봄철과 여름철이 거의 비슷한 농도값을 보였다. 이는 대도시 지역에서의 황산염 농도가 외부로부터의 유입에 의한 영향보다는 지역적인 오염원으로부터의 영향에 더 지배적이다고 사료된다.

3. 2 농축계수

미량 원소 성분들 사이의 비율은 에어로졸의 화학적 특성 발생원을 추정하는데 있어서 중요한 정보를 제공하고 있고 토양 조성비를 근거로 계산하는 농축계수 (EF, enrichment factors) 역시 이러한 정보를 제공하는 값으로 많이 사용되고 있다. 농축계수는 다음과 같은 식으로 계산된다.

$$EF_{crust\,(X)} = \frac{(X/Al)_{aerosol}}{(X/Al)_{crust}}$$

여기에서 X는 미량 원소 성분들이며 계산에 사용

된 토양 중 금속 성분들은 Taylor and McLennan (1995)이 제시한 지각의 화학적 조성을 사용하였으며, 그 결과는 표 4와 같다.

일반적으로 EF값이 10보다 작은 경우 해당 성분은 상당한 토양 조성을 갖고 있는 것으로 생각되며, 비농축성분으로 규정한다. 반대로 10보다 큰 경우 비토양성분이 지배적인 것으로 해석되며, 농축성분으로 규정 한다(신선아 등, 2005). Si의 경우 봄철에 0.5, 황사 시에 0.4, 여름철에는 53.9를 보임으로써 봄철에는 토양으로부터 기인되었음을 알 수 있었고, 여름철에는 토양이 아닌 다른 기원으로부터 비롯되었음을 알 수 있었다. 특히 봄철의 Si, K, Ca, Ti, Fe, Se, Rb 등과 황사 시의 Si, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Se, Rb 같은 성분들은 농축계수가 2 이하의 값을 가짐으로써 토양 성분으로부터 상당부분 유입되었음을 알 수 있고, 황사 시에 그 값이 더 작은 것을 알 수 있었고, Ni, Cu, Zn, As, Pb 같은 성분들은 농축 성분으로 해석할 수 있다. 한편 여름철은 모든 성분들은 EF 값이 상당히 큰 값을 가짐으로써 토양의 조성과는 거리가 먼 농축 성분으로 해석할 수 있다.

Table 4. Enrichment factors for $PM_{2.5}$ particles measured in Gwangu.

EFs	Spring	Asian dust	Summer
Si	0.5	0.4	53.9
K	1.3	0.8	375.3
Ca	1.3	1.1	95.5
Ti	1.8	1.0	299.3
V	4.4	1.6	1,376.2
Cr	3.9	2.7	1,498.9
Mn	2.7	1.5	600.6
Fe	1.3	0.8	212.3
Ni	15.0	4.2	9,150.4
Cu	132.6	26.0	17,605.6
Zn	137.7	50.5	33,527.8
As	120.9	50.8	50,836.1
Se	1.0	0.4	739.8
Rb	2.0	1.7	337.6
Pb	269.0	95.5	52,553.6

3.3 원소 성분비

아시아 지역의 황사(Asian dust)와 아프리카 먼지(African dust)의 특성을 파악하기 위해서 원소간 성분비가 사용되어지고 있다(Alfaro *et al.*, 2003; Perry *et al.*, 1997). 표 5는 본 연구에서의 결과와 중국 내륙지역에서 측정한 값과 미국에서 측정한 값을 비교한 것이다. 봄철 광주지역에서의 Si/Al, Ca/Al 비는 각각 1.87과 0.50을 나타냈고, 황사 시에는 각각 1.69와 0.45로 낮아짐을 알 수 있었다. 중국 Zhenbeitai에서도 도시지역에서 오염원에 의한 영향이 있을 때의 2.83과 1.14보다 황사가 나타날 때 2.79와 0.79로 이 값들이 감소하는 것을 알 수 있었다(Alfaro *et al.*, 2003). 이 같은 현상은 아프리카 먼지(African dust)의 경우도 유사하게 나타났다. 아프리카 먼지가 다른 오염원이 없는 Virgin 섬에 유입되었을 때 Si/Al, Ca/Al 비는 각각 1.74와 0.20을 나타냈고, 대륙지역으로 유입되었을 때의 그 비는 1.88과 1.44로 증가됨을 알 수 있었다. 본 결과에 의하면 지각 물질에 중국지역의 황사가 더 근접한 원소적 비를 가지고 있는 것을 알 수 있고, 광주 도심지역에서 황사가 관측되었을 때의 값들도 중국 Zhenbeitai에서 관측된 값들의 변화와 비슷한 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 신선아(2005) 등은 Ca/Al 비가 황사시에 0.50~2.33으로 분포하고 평균 1.14로 보고하였다. 본 연구에서는 $PM_{2.5}$ Ca/Al 비가 황사시에 0.45 봄철에는 0.50 여름철에는 0.58로 나타났다. 이러한 원소적 비는 황사나 아프리카 먼지의 발생지의 토양 특성에

Table 5. Comparison of elemental ratios measured in Gwangju during the intensive observation periods.

Location	Si/Al	Si/Ca	Si/Fe	Al/Ca	Al/Fe	Fe/Ca	Ca/Al	K/Al	Fe/Al	Ti/Al
Gwangju (Spring)[a]	1.87	3.73	3.47	2.00	1.83	1.09	0.50	0.44	0.55	0.07
Gwangju (Asian dust)[a]	1.69	3.89	4.86	2.31	2.89	0.81	0.45	0.28	0.36	0.04
Gwangju (Summer)[a]	3.36	5.79	2.23	1.72	0.66	2.59	0.58	2.13	1.50	0.18
Crustal material[b]	3.38	10.27	8.80	2.68	2.30	1.17	0.37	0.35	0.44	0.04
Zhenbeitai, China (dust)[c]	2.79	-	-	1.27	-	-	0.79	0.31	0.63	0.05
Zhenbeitai, China (pollution)[c]	2.83	-	-	0.88	-	-	1.14	0.37	0.64	0.06
African dust (Virgin Island)[d]	1.74	8.47	3.97	4.97	2.33	2.15	0.20	-	-	-
African dust (Eastern US)[d]	1.88	4.27	3.25	2.35	1.74	1.44	0.43	-	-	-

[a]: This study, [b]: Taylor and McLennan (1995), [c]: Alfaro *et al.* (2003), [d]: Perry *et al.* (1997).

따라 그 영향이 달라지는 것으로 판단된다.

3.4 인자 분석

미량 원소간의 상관관계를 평가하고 유사한 거동을 하는 성분들의 그룹을 찾아 입경별로 입자상 물질의 배출원을 조사하기 위하여 인자 분석을 수행하였다. 인자 분석에는 봄철과 여름철에 집중 관측한 19개의 미량원소 성분을 3시간 간격으로 측정된 자료를 사용하였다. 우선 해당 자료의 인자분석 적용 가능성을 검정하기 위하여 Bartlette의 단위행렬점검을 수행하여 p-value$<$0.001 임을 확인하였고, KMO (Kaiser-Meyer-Olkin) 표준 적합도를 수행하여 KMO MSA (measure of sampling adequacy) 값이 0.7 이상임을 확인하였다. 적절한 인자수를 결정하기 위하여 고유치(eigenvalue)과 분산(variance)등을 고려하여 결정했다. 특히 총 분산의 50% 이상에 대한 설명력을 가지는 동시에 고유치가 1 이상인 범위에서 인자의 수를 선택하였다. 회전방법은 가장 널리 사용되는 배리맥스(varimax)법을 사용하였다(Han *et al.*, 2005; 한진석 등 2004b; 최규훈 등 2003; 신은상 등 2002). 계산된 고유치와 인자 부하량(factor loading)은 표 5와 같이 나타났다.

표 6(a)의 봄철의 경우 A (2.5～1.15 μm) 단은 3개의 인자들이 총분산의 81.14%의 설명력을 보였고, B (1.15～0.34 μm) 단은 4개의 인자들이 총분산의 80.78%의 설명력을, C (0.34～0.09 μm) 단은 2개의 인자들이 67.34%의 설명력을 각각 보였다. 먼저 A (2.5～1.15 μm) 단의 경우 분산의 47.70%를 설명하는 첫 번째 인자로 높은 상관성을 갖는 성분들은 Al, Si, Ca, Fe등의 토양성분에서 기인하는 것과 S, K는 생체 소각, V, Cr, Mn은 비철금속 산업에 의해 기인한 것으로 판단된다. 두 번째 인자로 22.41%의 설명력을 보이는 Ni, Cu, Zn, Pb 등은 비철금속산업 관련한 오염원으로 추정되고, 세 번째 인자로 11.03%의 설명력을 보이는 As, Se은 석탄 연소와 관련한 오염원으로 추정된다. B (1.15～0.34 μm) 단의 경우 분산의 첫 번째 인자로 30.08%를 설명하고 있는 Al, Si, Ca, Ti, Fe 등은 도로변 비산 먼지에 관련된 오염원으로 추정되고, Cr, Mn, Zn 등은 비철금속 산업 관련한 오염원으로 추정된다. 두 번째 인자로 24.67%의 설명력을 보이는 Cl, Br은 해염에 의한 영향으로 V, Ni, Se, Cu는 석유연소와 비철금속 산업에 의한 영향으로 추정되고, 세 번째 인자로 14.77%의 설명력을 보이는 K, Zn, As, Se, Pb 등은 석탄 연소 및 생체 소각에 의한 영향으로 추정된다. 네 번째 인자로 11.26%의 설명력을 보이는 S, Si은 기름보일러에 의한 영향으로 추정된다. C (0.34～0.09 μm) 단의 경우 첫 번째 인자로 38.57%의 설명력을 가지는 Al, Si, Ca, Fe 등은 도로변의 비산먼지와 관련된 오염으로 추정되고 두 번째 인자로 28.77%를 설명하고 있는 Zn, Mn, Cu 등은 비철금속 산업과 관련된 오염원으로 추정된다.

표 6(b)의 여름철의 경우 A (2.5～1.15 μm) 단은 3개의 인자들이 총분산의 73.71%의 설명력을 보였고, B (1.15～0.34 μm) 단은 3개의 인자들이 총분산의 73.80%의 설명력을, C (0.34～0.09 μm) 단은 4개의 인자들이 75.71%의 설명력을 각각 보였다. 먼저 A (2.5～1.15 μm) 단의 경우 분산의 39.13%를 설명하는 첫 번째 인자로 Al, Si, S, Ca, K, Fe, Pb 등은 도로변 비산 먼지에 관련된 오염원으로 추정되며 두 번째 인자로 23.05%를 설명하는 V, Ni 의 경우는 오일의 연소, Cu, Cr, Ti 등은 비철금속산업 관련한 오염원으로 추정된다. 세 번째 인자로 11.53%를 설명하는 Se, As은 석탄 연소에 의한 오염원으로 추정된다. B (1.15～0.34 μm) 단의 경우 분산의 27.14%를 설명하는 첫 번째 인자로 Al, Si, S, K 등의 도로변 비산 먼지와 관련된 오염원과 As, Se의 석탄 연소와 관련된 오염원으로 추정되며, 두 번째 인자로 24.37%를 설명하고 있는 Cl, Br의 해염 입자의 영향과 V Ni 등의 오일 연소, Ti, Cu, As, Se 등의 비철금속산업 관련 오염원으로 추정된다. 세 번째 인자로 22.29%를 설명하고 있는 Ca, Fe, Pb 등의 가솔린 자동차의 영향과 Mn, Zn, Cr 등의 비철금속산업 관련 오염원으로 추정된다. C (0.34～0.09 μm) 단의 경우 분산의 31.18%를 설명하고 있는 첫 번째 인자로 Cl, K, S, Al, Fe의 생체소각에 의한 오염원과 V, Ni의 오일 연소, Zn, As, Se 등의 석탄 연소에 의한 오염원으로 추정된다. 두 번째 인자로 18.81%를 설명하고 있는 Si, Cu, Pb 등의 도로변 비산 먼지에 의한 오염원으로 추정되고, 세 번째 인자로 16.91%를 설명하고 있는 Cr, Mn, Fe 등은 철강산업 관련된 오염원으로 추정된다. 네 번째 인자로 9.53%를 설명하고 있는 Al, S, Se, Rb은 비철금속산업 관련 오염원으로 추정된다.

봄철과 여름철의 오염원이 미세 영역에서는 서로

Table 6. Factor loading matrix of trace element data in Gwangju; (a) Spring, (b) Summer.

(a)

	Stage A (2.5~1.15 μm)					Stage B (1.15~0.34 μm)						Stage C (0.34~0.09 μm)		
	1	2	3	Comm.		1	2	3	4	Comm.		1	2	Comm.
Al	**0.962**	0.151	0.091	0.957	Al	**0.756**	0.094	0.250	0.537	0.931	Al	**0.904**	0.325	0.922
Si	**0.959**	0.181	0.099	0.961	Si	**0.748**	0.140	0.222	0.562	0.944	Si	**0.834**	0.427	0.879
S	**0.645**	0.581	0.112	0.765	S	0.184	0.289	0.251	**0.812**	0.840	S	0.291	**0.795**	0.717
Cl	0.412	0.185	0.129	0.221	Cl	0.190	**0.860**	0.185	0.348	0.932	Cl	0.196	0.225	0.089
K	**0.954**	0.220	0.106	0.970	K	0.418	0.058	**0.699**	0.480	0.897	K	**0.791**	0.498	0.874
Ca	**0.959**	0.147	0.125	0.956	Ca	**0.938**	0.067	0.108	0.032	0.896	Ca	**0.931**	0.188	0.903
Ti	**0.919**	0.291	0.127	0.946	Ti	**0.890**	0.243	0.175	0.136	0.901	Ti	**0.919**	0.241	0.903
V	**0.703**	0.399	0.143	0.674	V	0.138	**0.787**	0.042	0.339	0.755	V	−0.118	**0.818**	0.683
Cr	**0.863**	0.311	0.120	0.855	Cr	**0.655**	0.350	0.305	0.032	0.646	Cr	0.488	0.152	0.261
Mn	**0.938**	0.226	0.133	0.948	Mn	**0.695**	0.256	0.503	0.190	0.838	Mn	**0.742**	0.472	0.773
Fe	**0.939**	0.277	0.138	0.977	Fe	**0.907**	0.266	0.260	0.095	0.969	Fe	**0.895**	0.391	0.954
Ni	0.271	**0.908**	0.109	0.910	Ni	0.431	**0.656**	0.272	0.037	0.692	Ni	0.109	**0.794**	0.642
Cu	0.063	**0.903**	0.202	0.861	Cu	0.233	**0.885**	−0.010	−0.089	0.846	Cu	0.572	0.574	0.656
Zn	0.333	**0.880**	0.130	0.903	Zn	**0.615**	0.305	0.463	0.055	0.689	Zn	**0.630**	**0.653**	0.823
As	0.273	0.023	**0.781**	0.685	As	0.117	0.458	0.486	−0.317	0.559	As	0.497	0.450	0.449
Se	0.078	0.112	**0.819**	0.690	Se	0.058	**0.692**	0.422	0.296	0.747	Se	0.299	**0.730**	0.623
Br	0.162	0.572	0.572	0.680	Br	0.164	**0.931**	0.024	−0.005	0.894	Br	0.475	**0.751**	0.789
Rb	**0.709**	0.050	0.439	0.698	Rb	0.309	0.042	**0.760**	0.154	0.698	Rb	0.490	−0.082	0.246
Pb	0.401	**0.731**	−0.255	0.760	Pb	0.397	0.162	**0.609**	0.345	0.673	Pb	0.461	**0.628**	0.607
Eigen.	11.31	2.47	1.63		Eigen.	10.12	2.82	1.41	1.01		Eigen.	10.77	2.03	
Var.	47.70	22.41	11.03	81.14	Var.	30.08	24.67	14.77	11.26	80.78	Var.	38.57	28.77	67.34

(b)

	Stage A (2.5~1.15 μm)					Stage B (1.15~0.34 μm)					Stage C (0.34~0.09 μm)				
	1	2	3	Comm.		1	2	3	Comm.		1	2	3	4	Comm.
Al	**0.936**	0.246	0.046	0.938	Al	**0.839**	0.289	0.179	0.819	Al	0.477	0.572	0.282	0.461	0.847
Si	**0.906**	0.275	0.020	0.898	Si	**0.814**	0.308	0.367	0.892	Si	0.156	**0.672**	0.066	−0.084	0.487
S	**0.667**	0.125	0.438	0.652	S	**0.875**	0.246	−0.043	0.829	S	0.482	0.379	0.322	0.552	0.785
Cl	−0.153	−0.238	0.483	0.313	Cl	0.450	**0.712**	0.286	0.792	Cl	**0.809**	0.448	0.233	0.109	0.922
K	**0.905**	0.165	0.307	0.940	K	**0.919**	0.064	0.220	0.898	K	**0.631**	0.562	0.267	0.191	0.821
Ca	**0.905**	0.179	0.055	0.854	Ca	0.474	0.197	**0.697**	0.749	Ca	0.542	0.533	0.391	0.251	0.793
Ti	0.438	**0.668**	0.006	0.638	Ti	−0.004	**0.668**	0.364	0.579	Ti	0.573	0.123	0.300	0.147	0.455
V	0.181	**0.823**	0.053	0.712	V	0.125	**0.795**	0.188	0.683	V	**0.784**	0.126	0.132	0.161	0.673
Cr	0.374	**0.659**	0.205	0.615	Cr	0.011	0.241	**0.746**	0.615	Cr	0.076	0.057	**0.880**	−0.012	0.784
Mn	**0.833**	0.427	0.143	0.896	Mn	0.266	0.370	**0.792**	0.835	Mn	0.344	0.291	**0.797**	0.188	0.874
Fe	**0.643**	**0.665**	0.110	0.868	Fe	0.212	0.501	**0.742**	0.846	Fe	0.490	0.248	**0.775**	0.048	0.904
Ni	0.110	**0.678**	0.038	0.473	Ni	0.089	**0.622**	0.584	0.737	Ni	**0.733**	0.293	0.265	−0.033	0.694
Cu	0.119	**0.851**	0.084	0.745	Cu	0.233	**0.767**	0.251	0.705	Cu	0.138	**0.811**	0.118	0.183	0.723
Zn	**0.770**	0.322	0.104	0.708	Zn	0.363	0.312	**0.731**	0.764	Zn	**0.614**	0.548	0.472	0.086	0.907
As	0.249	0.452	0.461	0.478	As	0.397	0.511	0.290	0.503	As	**0.771**	0.098	0.070	0.309	0.705
Se	0.465	0.285	**0.712**	0.804	Se	**0.641**	0.468	0.311	0.727	Se	**0.605**	0.202	0.207	0.536	0.736
Br	0.339	0.502	**0.660**	0.803	Br	0.165	**0.827**	0.276	0.788	Br	**0.754**	0.435	0.231	−0.101	0.821
Rb	**0.639**	0.224	0.593	0.810	Rb	**0.796**	−0.074	0.212	0.684	Rb	0.035	−0.033	−0.031	**0.809**	0.658
Pb	**0.858**	0.241	0.251	0.857	Pb	0.441	0.270	0.556	0.576	Pb	0.569	**0.622**	0.287	0.020	0.794
Eigen.	10.62	2.03	1.36		Eigen.	10.24	2.56	1.22		Eigen.	10.75	1.43	1.21	1.00	
Var.	39.13	23.05	11.53	73.71	Var.	27.14	24.37	22.29	73.80	Var.	31.18	18.81	16.19	9.53	75.71

Rotation method : Varimax with Kaiser Normalization, Comm.: Communality, Eigen.: Eigen value, Var.: Variance (%), Bold: loadings > 0.6, Underlined: loadings > 0.4.

유사한 점이 많이 발견되었는데 주로 석탄 석유의 연소, 생체 소각, 철강 및 비철금속 산업에 의한 오염원들이 주로 영향을 미치는 것으로 추정되었다. 또한 봄철에는 중국으로부터 유입된 토양 입자에 의한 영향이 A단에서 어느 정도 나타났고, 여름철에는 토양 입자가 주로 도로변의 비산 먼지에 의한 것으로 추정 되었다.

4. 결 론

대도시에서의 미세 입자($PM_{2.5}$)의 원소적 조성 특성을 파악하여 오염원의 추정을 연구하기 위하여 봄철과 여름철에 집중 측정을 수행하였다. 봄철에 관측된 황사를 구분하여 크게 봄철, 황사, 여름철의 미세 입자를 3단 DRUM 임팩터를 사용하여 2.5 μm 이하로 3개의 사이즈영역에서 3시간 간격으로 샘플링을 수행하였다. 봄철 전체 미량 원소 성분의 평균 농도는 4209 ng/m^{3}였고, 여름철에는 1673 ng/m^{3}이었다. 봄철에는 토양 입자 구성 성분인 미량 원소 들이 높은 값을 나타냈고, 인위적인 오염원에서 배출되는 미량 원소들은 상대적으로 입경이 더 작은 부분에 그리고 여름철에 더 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 황사가 발생시에 모든 미량 원소 성분들이 농도가 크게 증가 하였고, 인위적인 오염원에서 배출되는 성분 중 하나인 Cu는 오히려 그 농도가 감소하였다. 이는 Cu가 다른 미량원소들에 비해 황사에 직접적으로 영향을 받지 않는 것으로 사료된다. 황산염과 토양입자의 농도는 봄철에 높고 그 변화의 경향이 비슷하나, 여름철에는 황산염의 농도는 비슷하나 토양 입자의 농도는 크게 감소하였다. 이는 광주 도심 지역이 외부로부터의 유입에 의한 영향보다는 지역적인 오염원에 의해서 더 지배적인 영향을 받는 것으로 판단된다. 농축 계수(enrichment factor)를 계산하여 봄철은 토양 성분이 상당부분 기여하고 있음을 여름철은 이에 반해 토양성분과는 거리가 먼 농축 성분으로 해석되었다. 원소적 성분의 비를 통해서 황사가 발생했을 때보다 인위적인 오염물질이 주로 영향을 미칠 때 Si/Al, Ca/Al 비가 더 감소함을 알 수 있었다. 인자 분석을 수행하여 광주지역에서는 봄철의 경우 A (2.5~1.15 μm) 단은 3개의 인자들이 총 분산의 81.14%의 설명력을 보였고, B (1.15~0.34 μm) 단은 4개의 인자들이 총 분산의 80.78%의 설명력을, C (0.34~0.09 μm) 단은 2개의 인자들이 67.34%의 설명력을 각각 보였다. 여름철의 경우 A 단은 3개의 인자들이 총 분산의 73.71%의 설명력을 보였고, B 단은 3개의 인자들이 총 분산의 73.80%의 설명력을, C 단은 4개의 인자들이 75.71%의 설명력을 각각 보였다. 여름철이 봄철에 비해 인위적인 오염원에 의해서 더 영향을 받는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 광주과학기술원 환경모니터링 신기술연구센터를 통한 한국과학재단의 지원으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

김경원, 김영준(2003) 에어로졸의 준실시간 관측에 의한 여름철 도시지역 시정 감쇄 현상의 광화학적인 특성 분석, 한국대기환경학회지, 19(6), 647-661.

김기현, 강창희, 이진홍, 최금찬, 윤용훈(2004) 봄철 황사의 발생과 대기 중 중금속 성분의 농도 변화-납 성분을 이용한 사례 연구, 한국대기환경학회지, 20(6), 833-838.

신은상, 최민규, 선우영, 정용삼(2002) 서울지역 PM10 중 미량원소의 특성 평가, 한국대기환경학회지, 18(5), 363-372.

신선아, 한진석, 홍유덕, 안준영, 문광주, 이석조, 김신도(2005) 2000~2002년 우리나라에서 관측된 황사의 화학조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 21(1), 119-129.

최규훈, 김기현, 강창희, 이진홍(2003) 황사와 비황사기간의 중금속 농도분포 특성: 2001년 황사기간에 대한 비교 연구, 한국대기환경학회지, 19(1), 45-56.

한진석, 김영성, 문광주, 안준영, 김정은, 류성윤, 김영준, 공부주, 이석조(2004a) 2001년 11월 오염시기와 2002년 봄 황사시기 제주도 고산에서의 미량원소 농도 변화, 한국대기환경학회지, 20(2), 143-151.

한진석, 문광주, 공부주, 류성윤, 김영준(2004b) 인자분석을 통한 대기 입자상 물질의 입경별 발생원 추정-Drum impactor를 이용한 2002년 5월 제주도 고산지역 측정을 중심으로, 한국대기환경학회지, 20(5), 685-695.

Alfaro, S.C., L. Gomes, J.L. Rajot, S. Lafon, A. Gaudichet, B. Chatenet, M. Maille, G. Cautenet, F. Lasserre, H. Cachier, and X.Y. Zhang (2003) Chemical and optical characterization of aerosols measured in spring 2002 at the ACE-Asia supersite, Zhenbeitai, China, J. Geophys. Res., 108, D23 8641, doi10.1029/2002JD003214.

Allen, A.G., E. Nemitz, J.P. Shi, R.M. Harrison, and J.C. Greenwood (2001) Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom, Atmospheric Environment, 35, 4581-4591.

Bench, G., P.G. Grant, D. Ueda, S.S. Cliff, K.D. Perry, and T.A. Cahill (2002) The use of STIM and PESA to respectively measure profiles of aerosol mass and hydrogen content across Mylar rotating drum impactor samples, Aerosol Sci. Technol., 36, 642-651.

Han, J.S., K.J. Moon, S.Y. Ryu, Y.J. Kim, and K.D. Perry (2005) Source estimation of anthropogenic aerosols collected by a DRUM sampler during spring of 2002 at Gosan, Korea, Atmospheric Environment, 39, 3113-3125.

Huebert, B.J., T. Bates, P.B. Russell, G. Shi, Y.J. Kim, K. Kawamura, G. Carmichael, and T. Nakajima (2003) An overview of ACE-Asia: Strategies for quantifying the relationships between Asian aerosols and their climatic impacts, J. Geophys. Res., 108, D23 8633, doi:10.1029/2003JD003550.

Kim, K.W., Z. He, and Y.J. Kim (2004) Physicochemical characteristics and radiative properties of Asian dust particles observed at Kwangju, Korea, during the 2001 ACE-Asia intensive observation period, J. Geophys. Res., 109, DS19S02, doi:10.1029/2003JD003693.

Malm, W.C., J.F. Sisler, D. Huffman, R.A. Eldred, and T.A. Cahill (1994) Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States, J. Geophys. Res., 99, 1347-1370.

NARSTO (2003) Particulate Matter Science for Policy Makers. A NARSTO Assessment, EPRI 1007735, http://www.cgenv.com/Narsto/ (accessed in May 2003).

Perry, K.D., T.A. Cahill, R.A. Eldred, D.D. Dutcher, and T.E. Gill (1997) Long-range transport of North African dust to the eastern United States, J. Geophys. Res., 102, 11225-11238.

Perry, K.D., S.S. Cliff, and M.P. Jimenez-Cruz (2004) Evidence for hygroscopic mineral dust particles from the Intercontinental Transport and Chemical Transformation Experiment, J. Geophys. Res., 109, D23S28 doi:10.1029/2004JD004979.

Reid, J.S., H.H. Jonsson, H.B. Maring, A. Smirnov, D.L. Savoie, S.S. Cliff, E.A. Reid, J.M. Livingston, M.M. Meier, O. Dubovik, and S.C. Tsay (2003) Comparison of size and morphological measurements of coarse mode dust particles from Africa, J. Geophys. Res., 108, D19 8593, doi:10.1029/2002JD002485.

Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, Wiley-Interscience, New York, NY.

Taylor, S.R. and S.M. McLennan (1995) The geochemical evolution of the continental crust, Reviews of Geophysics, 33, 241-265.