

ORIGINAL ARTICLE

부산지역 PM₁₀과 PM_{2.5} 중의 금속 농도와 이온농도 특성

전병일* · 황용식¹⁾

신라대학교 환경공학과, ¹⁾부산대학교 환경보건연구소

Characteristics of Metallic and Ionic Concentrations in PM₁₀ and PM_{2.5} in Busan

Byung-Il Jeon*, Yong-Sik Hwang¹⁾

Department of Environmental Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea

¹⁾Institute for Environmental Health, Pusan National University, Busan 626-870, Korea

Abstract

This study analyzes the chemical composition of metallic elements and water-soluble ions in PM₁₀ and PM_{2.5}. PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations in Busan during 2010-2012 were 97.2±67.5 and 67.5±32.8 μg/m³, respectively, and the mean PM_{2.5}/PM₁₀ concentration ratio was 0.73. The contribution rate of water-soluble ions to PM₁₀ ranged from 29.0% to 58.6% (a mean of 38.6%) and that to PM_{2.5} ranged from 33.9% to 58.4% (a mean of 43.1%). The contribution rate of sea salt to PM₁₀ was 13.9% for 2011 and 9.7% for 2012, while that to PM_{2.5} was 17.4% for 2011 and 10.1% for 2012. PM₁₀ concentration during Asian dust events was 334.3 μg/m³ and 113.3 μg/m³ during non-Asian dust events, and the PM₁₀ concentration ratio of Asian Dust/Non Asian dust was 2.95. On the other hand, the PM_{2.5} concentration in Asian dust was 157.4 μg/m³ and 83.2 μg/m³ in Non Asian dust, and the PM_{2.5} concentration ratio of Asian Dust/Non Asian dust was 1.89, which was lower than that of PM₁₀.

Key words : PM₁₀ and PM_{2.5} concentration, PM_{2.5}/PM₁₀ ratio, Metallic elements, Water-soluble ions, Asian Dust

1. 서론

선진국과 개발도상국의 대도시 대기질은 점점 악화되거나 확대되는 경향을 나타내며, 도시에서 거주하는 사람들의 건강에 치명적인 영향을 미치기도 한다. 도시에서 입자상 물질과 인간의 사망률 사이에 높은 상관관계가 있다는 것이 여러 연구에서 증명되었다 (Dockery 등, 1993; Pope와 Dockery, 2006). 또한 입자상물질은 시정감소와 구름 응결핵 생성뿐만 아니라 기후변화에 기여하기도 하며 (Watson, 2002), 미세먼지는 시정장애를 유발하는 주요 채감지표의 하나로

알려져 있다.

큰 입자는 건성침적과 습성침적에 의해 지표에 떨어지거나, 초미세먼지는 오랫동안 대기 중에 머물거나 대기순환에 의해 장거리 수송되기도 한다 (Vardoulakis와 Kassomenos, 2008.). 미세먼지(PM₁₀)는 독성물질을 흡수하여 기도를 따라 폐에 흡착하여 다양한 호흡기계 질환과 폐질환을 일으키는 원인물질이다 (Makkonen 등, 2010). 초미세먼지(PM_{2.5})는 폐 깊숙이 침투하여 폐질환을 일으킨다고 알려진 이래로 관심이 증대되고 있다 (Pope와 Dockery, 2006). 이러한 관심에 부응하기 위해 미국 환경보호청은 1997년에 PM_{2.5}의 24시간

Received 6 January, 2014; Revised 26 February, 2014;

Accepted 3 March, 2014

*Corresponding author : Byung-Il, Department of Environmental Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea

Phone: +82-51-999-5056

E-mail: bjeon@silla.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

기준인 $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 연평균 기준인 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 2006년에 24시간 기준을 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 더욱 강화하였다. 우리나라는 2015년부터 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 기준을 도입하기로 하였다.

부산은 우리나라에서 두 번째로 큰 도시이자 제1의 항구도시로서 도시화와 산업화에 따른 자동차와 산업 시설 등의 증가로 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 관심이 증대되고 있다(Jeon 등, 2010). 부산지역에서 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 중량농도와 금속농도에 대한 연구(Jeon과 Hwang, 2010)와 PM_{10} 에 대한 금속농도와 이온농도는 있으나(Jeon 등, 2010), PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 중의 금속농도와 이온농도를 동시에 고려한 연구는 아직 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 2010년부터 2012년까지 부산 지역에서 3년간 봄철에 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 를 채취하여 금속농도와 이온농도를 분석하고 화학적 특성을 고찰하였다.

2. 시료 채취 및 분석 방법

본 연구를 위한 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 시료채취는 Fig. 1과 같이 신라대학교 공학관 6층 옥상(약 지상 20 m)에서 실시하였다. PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 채취는 2010년부터 2012년까지 3년간 봄철(3, 4, 5월)에 실시하였다. 측정일수는 총 97일(2010년 28일, 2011년 35일, 2012년 34일)로, 주중에 강우가 없는 날을 대상으로 오전 9시에 시작하여 다음날 오전 9시까지 24시간 채취하였다. PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 채취는 Mini Volume Air Sampler (Air Metrics, Springfield, OR, USA)를 사용하였으며(Balauf 등, 2001), 흡입유속은 $5.0 \text{ L}/\text{min}$ 으로 조정하여 47 mm QMA Filter(Whatman Co.)에 24시간 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 시료를 흡인 채취하였다. 단, 2010년은 Mini-Vol의 사정으로 이온성분은 채취하지 못하였다.

PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 질량농도를 측정하기 위하여 여과지를 항온(20°C), 항습(50%) 조건하에서 건조장치(automatic dry/up desiccator, SIBATA DUV-12)에 최소 2일간 건조하고, 감도가 0.01 mg 인 전자저울(Saritorious microbalance, Germany)로 먼지시료 채취 전·후의 무게를 측정한 후의 중량차로서 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 질량농도를 구하였다. 그리고 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 중의 미량 금속 성분을 정량하기 위하여 질산-염산 혼

합액에 의한 초음파 추출법으로 전처리한 후, syringe filter (PVDF, Whatman Co. pore size $0.45 \mu\text{m}$)를 이용하여 시료 용액을 여과하고, 유도결합플라즈마 원자 방출분광기(ICP/AES, Thermo Jarrell Ash Co., USA)를 이용하여 Al, Ca, Fe, Mg, K, Na, Si, Sr, Ti, V 그리고 Zn을 분석하였으며, 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP/MS)를 이용하여 Cd, Cr, Cu, Mn, Ni 그리고 Pb를 정량하였다.

PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 중의 수용성 이온성분을 분석하기 위하여 먼지시료가 채취된 필터를 초순수 20 mL (Direct Q Millipore, $18.2 \text{ M}\Omega$)가 담긴 30 mL HDPE bottle (Nalgene Co.)에 넣은 후 밀봉하고, 시료의 변질을 막기 위하여 냉동보관 하였다. 보관된 시료는 전처리를 위하여 해동한 다음 초음파세척기에 bottle이 잠기게 한 상태에서 1시간 동안 초음파 추출하였으며, syringe filter(PVDF, Whatman Co. pore size $0.45 \mu\text{m}$)를 이용하여 여과하였다. 여과한 여액은 ICP/AES를 이용하여 양이온인 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 를 정량하였고, 이온 크로마토그래피를 이용하여 양이온인 NH_4^+ 과 음이온인 NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- 를 정량하였다.

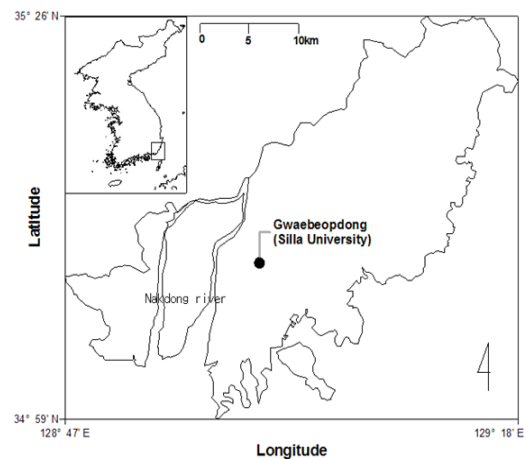


Fig. 1. Location of a sampling site(Gwaebeopdong) in Busan.

3. 결과 및 고찰

3.1. PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 질량농도 특성

Table 1과 2는 2010년부터 2012년까지 봄철의 부산지역에서 측정한 연별, 월별의 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, $\text{PM}_{2.5}/$

PM₁₀비를 나타낸 것이다. 최근 3년간 봄철의 PM₁₀과 PM_{2.5} 평균농도는 각각 97.2±67.5 μg/m³와 67.5±32.8 μg/m³이었다. PM₁₀ 농도는 우리나라의 연간 기준치인 50 μg/m³에 비해서 2배 정도 높은 농도를 나타내었다. 이렇게 높게 나타난 것은 본 연구에서의 시료채취가 주중에 강우가 없는 봄철을 대상으로 하였기 때문이라고 판단된다. 또한 PM_{2.5}농도는 2015년부터 시행될 우리나라 기준치인 25 μg/m³보다 매우 높은 농도를 나타내었다. 또한 미국의 연간기준치인 15 μg/m³에 비해서도 너무 높은 농도를 나타내고 있다(US EPA, 1997). 또한 3년간의 평균 PM_{2.5}/PM₁₀ 비는 0.73으로 유럽의 아테네(0.75)보다 높고 런던(0.47)과 마드리드(0.53)보다는 작았다(Kassomenos 등, 2014). 또한 2006년부터 2008년까지 동일한 연구지역에서의 0.70보다 더 높은 것으로 보아 최근 PM_{2.5}의 영향이 더 커진 것으로 보인다(Jeon과 Hwang, 2010).

2011년의 PM₁₀과 PM_{2.5}농도가 2010년과 2012년에 비해 상당히 높은 농도를 나타내었으나 PM_{2.5}/PM₁₀비는 다른 두해와 비슷하였다. 2011년의 미세먼지농도가 높은 것은 황사 발생이 3월에 1일, 5월에 5일에 걸쳐 있었고, 본 자료 중에 황사발생일의 관측이 5일간 포함되어 있기 때문이다. 2006년부터 2008년까지 동일한 연구지역에서 측정한 PM₁₀(126.2 μg/m³)과 PM_{2.5}(85.5 μg/m³) 농도에 비해서 각각 23.0%, 21.1% 감소하였고, PM_{2.5}/PM₁₀비는 조금 높게 나타났다(Jeon과 Hwang, 2010).

PM₁₀과 PM_{2.5}의 농도를 월별로 보면(Table 2 참조), PM₁₀과 PM_{2.5} 농도 모두 5월이 3월과 4월에 비해 매우 높은 농도를 나타내었다. 이는 뒤에서 논하겠지만 2011년 5월에 강한 황사가 발생하였기 때문으로 보인다. 또한 5월의 표준편차가 다른 달에 비해 큰 것으로 보아도 알 수 있다. PM_{2.5}/PM₁₀ 비는 3월이 0.78로 다른 두 달에 비해 상대적으로 높게 나타났다. 2006년부터 2008년까지의 농도에서도 황사의 유·무에 따라 농도의 차이가 크게 나타났다(Jeon과 Hwang, 2010)

3.2. 금속성분의 특성

Table 3은 최근 3년간 부산지역의 봄철에 채취한 PM₁₀과 PM_{2.5} 중 17개의 금속성분을 분석하여 평균농도를 나타낸 것이다. 금속성분의 PM₁₀에 대한 기여율은 12.8%~27.1%(평균 16.5%)이었고, PM_{2.5}에 대한 기여율은 10.8%~24.6%(평균 14.2%)이었다. 본 연구지역이 우리나라의 남동해안과 접해 있으므로 PM₁₀과 PM_{2.5} 중에서 해양기원인 Na 농도가 가장 높게 나타났다. 다음으로 지각기원인 Si, Fe, Ca, Al 농도가 높았으며, 인위적인 기원인 Cd, Cr, Cu, Pb, Sr 등의 농도는 낮았다. 2010년의 금속 농도는 다른 두해에 비해 비교적 높게 나타났는데, Cr, Fe, Ni, Ti 등의 농도가 특히 높게 나타났다. 전체적으로 PM₁₀은 Na>Si>Fe>Ca>Al----V>Pb>Cu>Sr>Cd 순이었고, PM_{2.5}은 Na>Si>Ca>Fe>Al----V>Ni>Cu>Sr>Cd 순이었다. Na농도는 2006~2008년 연구에서도 PM₁₀과 PM_{2.5}

Table 1. Mean PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations and mean PM_{2.5}/PM₁₀ concentration ratios at a sampling site(n=number of samples)

Year	PM ₁₀ (μg/m ³)	PM _{2.5} (μg/m ³)	PM _{2.5} /PM ₁₀
2010(n=28)	82.2±69.7	54.0±30.5	0.72±0.16
2011(n=35)	134.9±77.4	90.0±29.5	0.73±0.16
2012(n=34)	70.8±26.8	55.4±25.0	0.77±0.17
2010~2012(n=97)	97.2±67.5	67.5±32.8	0.73±0.16

Table 2. Monthly mean PM₁₀, PM_{2.5} concentrations and monthly mean PM_{2.5}/PM₁₀ concentration ratios at a sampling site

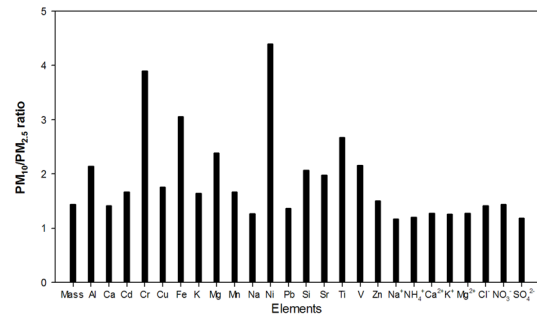
Month	PM ₁₀ (μg/m ³)	PM _{2.5} (μg/m ³)	PM _{2.5} /PM ₁₀
March(n=30)	94.5±66.6	69.4±31.1	0.78±0.14
April(n=34)	87.0±47.3	59.7±26.3	0.71±0.19
May(n=33)	110.2±84.0	73.8±39.0	0.73±0.16

Table 3. Mass concentration($\mu\text{g}/\text{m}^3$) and mean concentrations(ng/m^3) of metallic elements in springtime PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ at a sampling site for 2010~2012

Contents	PM_{10}				$\text{PM}_{2.5}$			
	2010 (n=28)	2011 (n=35)	2012 (n=34)	Mean (n=97)	2010 (n=28)	2011 (n=35)	2012 (n=34)	Mean (n=97)
Total mass	82.2	134.9	70.8	97.2	54.0	90.0	55.4	67.5
Al	1581	802	416	892	701	308	296	417
Ca	2441	1201	1291	1591	1460	1118	857	1126
Cd	1.07	1.24	1.68	1.34	0.90	0.83	0.69	0.80
Cr	382	75.1	70.0	162	90.0	16.6	27.5	41.6
Cu	18.8	24.9	23.6	22.7	9.2	12.7	16.1	12.9
Fe	3157	1965	663	1853	1133	456	328	607
K	724	551	467	572	452	335	275	348
Mg	794	668	257	561	362	228	138	235
Mn	70.7	82.8	48.2	67.2	41.0	42.5	37.5	40.3
Na	6763	6666	3795	5688	5913	4948	2855	4493
Ni	233	38.8	27.8	91.0	52.7	5.3	10.2	20.7
Pb	32.4	51.3	54.2	46.9	28.9	34.4	38.9	34.4
Si	4600	4676	2385	3851	2367	2035	1265	1861
Sr	9.35	11.24	4.73	8.42	5.13	5.32	2.45	4.26
Ti	1285	30.1	11.8	386	480	11.2	5.7	145
V	65.8	91.3	8.3	54.8	49.9	23.8	7.2	25.5
Zn	139	285	216.1	219	112	176	143	146
Contribute rate (%)	27.1	12.8	13.8	16.5	24.6	10.8	11.4	14.2

중의 농도가 1,742 ng/m^3 과 1,276 ng/m^3 으로 비교적 높았으나(Jeon과 Hwang, 2010), 본 연구에서와 같이 5,688 ng/m^3 과 4,473 ng/m^3 에 비해서는 낮았다. 부산 지역이 해안과 가까이 있으므로 해서 Na의 농도가 다른 연구에 비해서 상당히 높은 농도를 나타내었다.

Fig. 2는 부산지역에서 3년간 채취된 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 중 금속농도와 이온농도의 $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2.5}$ 비를 나타낸 것이다. Table 2에서와 같이 $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2.5}$ 중량농도비가 1.44이기 때문에 이 비율을 기준으로 하면 어느 성분이 많이 포함되어 있는지를 비교할 수 있다. 가장 비가 높은 성분은 Ni로 4.39이었고 두 번째로 Cr이 3.89이였으며, 다음으로 Fe(3.05), Ti(2.67), Mg(2.39)순이었고, 질량비보다 높은 성분은 앞의 성분과 함께 V, Al, Si, Sr, Cu, Cd, Mn, K, Zn 이었다. 가장 낮은 비를 나타낸 성분은 Na으로 1.27이었고 다음으로 Pb(1.36), Ca(1.41)이었다. 따라서 Na, Pb, Ca를 제외한 모든 성분이 PM_{10} 에 더 많이 함유되어 있다는 것을 알 수 있었다.

**Fig. 2.** The ratios of metallic and ionic concentrations in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ at a sampling site for 2010~2012.

3.3. 이온성분의 특성

이온성분은 금속성분과는 달리 2010년에는 측정하지 못해 2011년과 2012년의 2년간의 자료를 이용하여 분석하였다. Table 4는 2011년과 2012년에 부산지역에서 측정된 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 중의 이온성분 농도와 비해염 황산염(NSS-SO_4^{2-})을 나타낸 것이다. NSS-SO_4^{2-} 은 해염의 지시자인 Na^+ 를 이용하여 식 (1)으로 계산할 수 있다(Millero와 Sohn, 1992).

$$[NSS-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - 0.251 \times [Na^+] \quad (1)$$

이온성분의 PM₁₀에 대한 기여율은 29.0%~58.6% (평균 38.6%)이었고, PM_{2.5}에 대한 기여율은 33.9%~58.4%(평균 43.1%)이었다. 미세먼지의 조성은 이온 성분, 탄소성분, 금속성분 그리고 기타 결합수를 포함한 기타성분으로 구성되어 있다. Park 등(2012)이 부산시 연산동의 PM_{2.5}를 분석한 결과, 이온성분 44.7%, 탄소성분 25.3%, 금속성분 3.5%, 기타 26.5%로 구성되어 있으며, 확장동은 이온성분 53.5%, 탄소성분 19.2%, 금속성분 4.7%, 기타 22.6%로 구성되어 있다고 하였으며, 공업지역의 이온성분 및 금속성분 비율이 도심지역에 비해서 다소 높게 나타났다고 하였다. 본 연구에서도 탄소성분의 분석이 없어 아쉽지만, 이온 성분의 기여율이 금속성분보다 큰 것으로 나타났다.

PM₁₀에서 2년간 가장 높은 농도를 보인 성분은 SO₄²⁻이온으로 11.0 μg/m³이었으며, 다음으로 NO₃⁻(10.2 μg/m³), Na⁺(7.36 μg/m³) 순이었다. PM_{2.5}의 경우도 PM₁₀과 같이 SO₄²⁻>NO₃⁻>Na⁺>NH₄⁺>Cl⁻>Ca²⁺>Mg²⁺>K⁺ 순이었다. 황산염은 화석연료의 연소에 의해 대기 중으로 배출된 SO₂의 일부분이 건성 및 습성침적 이전에 황산염 에어로졸로 산화되어 생성된다(Ho, 등,

2003). 본 연구에서 PM₁₀의 SO₄²⁻농도 11.0 μg/m³는 2007년 여름철과 가을철의 동일한 지점에서 측정된 황산염의 16.02 μg/m³와 11.52 μg/m³에 비해 낮은 농도를 나타내었다(Jeon 등, 2010). 질산염은 도시대기 에어로졸의 중요한 성분으로 도시지역의 자동차나 산업 공장에서 사용하는 화석연료의 연소에 의해 배출된 NO₂의 광산화에 의해 생성된다(Logan, 1983). PM₁₀ 중의 NO₃⁻농도는 10.2 μg/m³로 2007년 여름철과 가을철의 6.86 μg/m³과 5.71 μg/m³에 비해 높은 농도를 나타내었다.

먼지 중의 암모늄은 주로 동물농장, 비료 및 유기물 뉘폐 등에 의한 암모늄 증기로부터 생성되며, 연화암모늄이 가장 휘발성이 강한 반면, 황산암모늄은 가장 안정하다(Asman과 van Jaarsveld, 1991; Ho 등, 2003). PM₁₀과 PM_{2.5} 중의 NH₄⁺농도는 5.19 μg/m³와 4.30 μg/m³로 2007년의 여름철과 가을철의 3.10 μg/m³, 1.91 μg/m³ 보다 높게 나타났다. 해염성분인 Na⁺와 Cl⁻의 PM₁₀ 중의 평균농도는 7.36 μg/m³과 2.76 μg/m³, PM_{2.5} 중의 평균농도는 6.00 μg/m³와 2.05 μg/m³로 나타났다. 2007년 여름철과 가을철의 PM₁₀ 중의 Na⁺ 농도 0.68 μg/m³과 0.61 μg/m³에 비해 월등히 높았고, Cl⁻ 농도 1.90 μg/m³, 2.13 μg/m³에 비해서는 조금 높게 나타났다.

Table 4. Ionic concentration(μg/m³) in PM₁₀ and PM_{2.5} at a sampling site for 2011~2012

Contents	PM ₁₀			PM _{2.5}		
	2011(n=35)	2012(n=27)	Mean(n=62)	2011(n=35)	2012(n=33)	Mean(n=68)
Mass	134.9±77.4	70.8±26.8	103.3±66.2	90.0±29.5	55.4±25.0	73.0±32.3
Na ⁺	10.3±4.49	3.58±0.82	7.36±4.77	8.72±2.20	3.05±0.51	6.00±0.51
NH ₄ ⁺	4.78±3.70	5.81±4.32	5.19±4.00	3.88±3.75	4.76±3.89	4.30±3.89
Ca ²⁺	2.16±1.93	2.91±1.27	2.47±1.70	1.34±0.79	2.25±1.28	1.78±1.28
K ⁺	0.52±0.24	0.33±0.14	0.44±0.22	0.36±0.16	0.26±0.11	0.31±0.11
Mg ²⁺	0.36±0.27	0.61±0.41	0.46±0.35	0.19±0.11	0.47±0.40	0.32±0.40
Cl ⁻	3.64±3.31	1.66±0.42	2.76±2.68	2.90±2.30	1.15±0.23	2.05±0.23
NO ₃ ⁻	8.97±4.79	12.1±6.52	10.2±5.73	5.92±4.30	8.23±4.78	7.04±4.78
SO ₄ ²⁻	8.34±4.40	14.5±11.6	11.0±8.89	7.23±4.44	12.2±9.88	9.64±9.88
NSS-SO ₄ ²⁻	5.76±4.03	13.6±11.5	9.13±9.10	5.06±4.10	11.4±9.87	8.14±9.87
Contribute rate (%)	29.0	58.6	38.6	33.9	58.4	43.1

Table 5는 부산지역에서 측정된 총 수용성이온(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})의 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 농도에 대한 기여율을 나타낸 것이다. PM_{10} 에 대한 기여율은 2011년과 2012년에 각각 31.6%와 59.9%(평균 43.9%)이었고, $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 기여율은 2011년과 2012년에 각각 34.8%와 63.2%(평균 48.6)로 $\text{PM}_{2.5}$ 가 PM_{10} 비해 높은 기여율을 보여 주었다. 2007년 여름철과 가을철의 PM_{10} 기여율인 38.0%, 37.5%에 비해 조금 높게 나왔다(Jeon 등, 2010). 특히 2012년의 기여율이 2011년에 비해 상당히 큰 값을 보여주었다.

Table 5. Contribution rate(%) of total inorganic water-soluble ions in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ mass at a sampling site

	2011	2012	Mean
PM_{10}	31.6±9.0	59.9±21.6	43.9±21.1
$\text{PM}_{2.5}$	34.8±15.0	63.2±24.7	48.6±24.7

3.4. 이차생성이온

Table 6은 Table 4를 참조하여 부산지역에서 이차생성이온인 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 의 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 농도에 대한 기여율을 조사하여 나타낸 것이다. 이 기여율은 미세먼지로 인해 피해를 입을 가능성이 있는 도시에서는 미세먼지 저감방안을 개발하는데 매우 중요하다(Park과 Lim, 2006). PM_{10} 에 대한 기여율은 2011년과 2012년에 각각 15.6%와 43.59%(평균 27.8%)이었고, $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 기여율은 2011년과 2012년에 각각 16.5%와 44.5%(평균 30.1)로 $\text{PM}_{2.5}$ 가 PM_{10} 비해 높은 기여율을 보였으며, 특히 2012년의 기여율이 2011년에 비해 상당히 높은 값을 보여주었다. 2007년 부산지역 여름철과 가을철의 PM_{10} 에 대한 기여율인 32.5%와 29.9%에 비해 조금 작은 값을 나타내었다(Jeon 등, 2010).

Table 6. Contribution rate(%) of secondary inorganic ions in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ mass at a sampling site

	2011	2012	Mean
PM_{10}	15.6±7.5	43.5±20.5	27.8±20.1
$\text{PM}_{2.5}$	16.5±11.3	44.5±19.1	30.1±20.9

3.5. $[\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-]$ 의 당량농도비

Table 7은 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 농도 중 화석연료의 연소에 의하여 배출되는 인위적인 오염원의 정량적인 평가를 위하여 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-]$ 의 당량농도비를 조사하여 나타낸 것이다. $[\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-]$ 비는 대기 중에 배출된 고정오염원과 이동오염원의 상대적인 중요성을 나타내는 지시자로 사용되며, 또한 고정오염원의 연료로 사용되는 중유에 포함된 황은 이동오염원의 연료인 가솔린과 경우에 비해 많이 포함되어 있으므로, 화석연료 중 중유의 기여도를 파악하는데 사용되기도 한다(Yao 등, 2002).

PM_{10} 에서의 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-]$ 당량농도비는 2011년과 2012년에 각각 1.32와 1.57(평균 1.43)이었고, $\text{PM}_{2.5}$ 에서의 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-]$ 당량농도비는 2011년과 2012년에 각각 1.97과 1.98(평균 1.98)로 $\text{PM}_{2.5}$ 가 PM_{10} 비해 높은 당량농도비를 보여 주었다. 2007년 여름철과 가을철의 부산 지역 PM_{10} 에 대한 당량농도비인 1.52와 1.23에 비해 높은 값을 나타내었다(Jeon 등, 2010).

Table 7. Equivalent ratio of $[\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-]$ of water soluble anion in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ mass at a sampling site

	2011	2012	Mean
PM_{10}	1.32±0.75	1.57±0.75	1.43±0.75
$\text{PM}_{2.5}$	1.97±1.47	1.98±0.91	1.98±1.22

3.6. PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 중 해염입자의 기여율

Table 8은 부산지역에서 2011년과 2012년 봄철에 측정된 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 농도, 해염농도 그리고 해염의 기여율을 나타낸 것이다. 대기 중의 해염입자는 해수에 존재했던 Cl, Na, S, Mg, Ca, K 등의 물질로 구성되어 있으며, Na는 해염입자의 지표원소로 사용된다(Willison 등, 1989). 미세먼지에 함유된 해염의 농도는 해수성분 이온들의 Na^+ 에 대한 질량농도비에 근거한 다음 식 (2)를 이용하여 계산하였다(Holland, 1978).

$$[\text{sea salt}] = 1.47 \times [\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-] \quad (2)$$

부산지역 PM_{10} 에 대한 해염의 기여율은 2011년과 2012년에 각각 13.9%와 9.7%(평균 13.2%)이었으며,

Table 8. Mean sea salt concentration and contribution rate of sea salt in PM₁₀ and PM_{2.5} mass at a sampling site

	Year	Mean concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mean sea salt concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Contribution rate of sea salts (%)
PM ₁₀	2011	134.9	18.7	13.9
	2012	70.8	6.9	9.7
	Mean	103.3	13.6	13.2
PM _{2.5}	2011	90.0	15.7	17.4
	2012	55.4	5.6	10.1
	Mean	73.0	10.8	14.8

PM_{2.5}에 대한 해염의 기여율은 2011년과 2012년에 각각 17.4%와 10.1%(평균 14.%)로 PM_{2.5}가 PM₁₀보다 높은 값을 나타내어, 2011년이 2012년보다 미세먼지에 대한 해염의 기여율이 높은 것은 [Na⁺]과 [Cl⁻]농도가 다른 성분에 비해 높게 나타났기 때문이다. 그리고 2007년의 여름철과 가을철의 PM₁₀에 대한 기여율인 2.8%와 3.1%에 비해 월등히 높은 기여율을 나타내었다. 이는 앞에서 언급하였듯이 Na 농도가 높았기 때문이다. 김(2006)에 의하면 제주도 해안으로부터 2 km 떨어진 지점에서 PM₁₀ 중 해염입자의 기여율은 여름과 가을이 각각 13.1%와 15.2%로 본 연구결과에 비해 매우 높은 기여율을 나타내었다. 따라서 부산과 같은 해안지역의 도시대기질 미세먼지 관리대책을 수립할 때 지형적으로 어쩔 수 없이 자연적으로 발생하는 미세먼지의 기여를 고려할 필요가 있다고 사료된다.

3.7. 황사 시와 비황사 시의 PM₁₀과 PM_{2.5} 중 금속농도와 이온농도 특성

본 연구기간인 최근 3년간(2010~2012) 부산지역에서의 황사 발생일은 총 11일(2010년 5일, 2011년 6일)이었고, 미세먼지를 측정할 날은 2010년 2일, 2011년 5일로 총 7일이었으나, 본 연구에서는 연구기간 중 가장 뚜렷한 황사가 발생하였고 측정자료의 신뢰성이 있는 2011년 5월 1일~3일을 황사 기간(AD: Asian Dust)으로 하고 이를 제외한 2011년 3월부터 5월까지를 비황사 기간(NAD: Non Asian Dust)으로 하여 그 특징을 비교하여 보았다.

Fig. 3은 황사 시와 비황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5} 중의 금속과 이온성분의 농도비(AD/NAD)를 나타낸 것이다. 먼저 PM₁₀의 질량농도는 황사시가 334.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 비

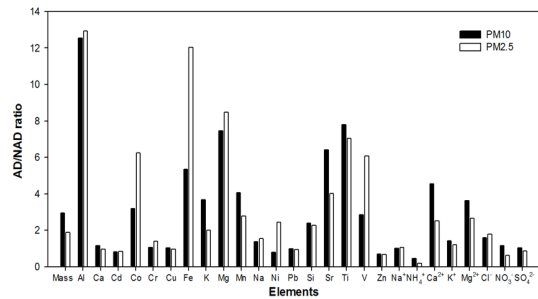


Fig. 3. The ratios of metallic and ionic concentrations in PM₁₀ and PM_{2.5} between Asian dust(AD) and non-Asian dust events(NAD).

황사시가 113.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 AD/NAD 비는 2.95이었고, PM_{2.5} 농도는 황사시가 157.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 비황사시가 83.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 AD/NAD 비는 PM₁₀보다 낮은 1.89이었다. PM₁₀의 질량농도 비인 2.95보다 높은 비를 나타낸 금속성분은 Al(12.6), Ti(7.8), Mg(7.4), Sr(6.4), Fe(5.3)이었고, 이온성분은 Ca²⁺(4.5), Mg²⁺(3.6)이었다. 가장 낮은 비를 보인 금속성분은 Zn(0.71), Ni(0.79), Cd(0.82), Pb(0.98)이었고, 이온성분은 NH₄⁺(0.44), Na⁺(1.00)이었다. PM_{2.5}의 질량농도 비인 1.89보다 높은 비를 나타낸 금속성분은 Al(12.9), Fe(12.01), Mg(8.5), Ti(7.0), Co(6.3), V(6.1) 순이었고, 이온성분은 Mg²⁺(2.7), Ca²⁺(2.5)이었다. 가장 낮은 비를 보인 금속성분은 Zn(0.66), Cd(0.83), Pb(0.94)이었고, 이온성분은 NH₄⁺(0.19), NO₃⁻(0.63)이었다. PM₁₀에서 황사 시의 농도가 비황사 시보다 3배 이상 큰 성분은 Al, Ti, Mg, Sr, Fe, Mn, K, Co 등은 지각기원으로 황사발생 시 중국이나 몽골의 사막으로부터 날아오는 물질로 알려져 있다. 인위적 기원인 Cd, Cr, Cu, Pb,

Zn 등은 1 정도나 그 이하의 값을 나타내었다. Al, Ti, Sr, Mn, K 등은 조대입자영역에서 특히 높은 농도증가율을 나타내었다.

4. 요약 및 결론

2010년부터 2012년까지 부산지역 봄철 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도와 금속원소 그리고 이온농도의 화학적 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 최근 3년간(2010~2012) 부산지역 봄철 PM₁₀과 PM_{2.5}농도는 각각 $97.2 \pm 67.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 $67.5 \pm 32.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 평균 PM_{2.5}/PM₁₀ 비는 0.73이었다. 월별로 보면, PM₁₀과 PM_{2.5} 농도 모두 5월이 3월과 4월에 비해 매우 높은 농도를 나타내었다.

2) 금속농도를 보면, PM₁₀은 Na>Si>Fe>Ca>Al----V>Pb>Cu>Sr>Cd 순이었고, PM_{2.5}은 Na>Si>Ca>Fe>Al----V>Ni>Cu>Sr>Cd 순이었다.

3) 이온성분의 PM₁₀에 대한 기여율은 29.0%~58.6%(평균 38.6%)이었고, PM_{2.5}에 대한 기여율은 33.9%~58.4%(평균 43.1%)이었다. 금속성분과 이온성분의 PM₁₀에 대한 평균 기여율은 16.5%와 38.6%이었고, PM_{2.5}에 대한 평균 기여율은 14.2%와 43.1%이었다.

4) PM₁₀에 대한 해염의 기여율은 2011년과 2012년에 각각 13.9%와 9.7%(평균 13.2%)이었으며, PM_{2.5}에 대한 해염의 기여율은 2011년과 2012년에 각각 17.4%와 10.1%(평균 14.%)로 PM_{2.5}가 PM₁₀보다 높은 값을 나타내었다.

5) 황사시와 비황사 시 PM₁₀의 질량농도는 각각 $334.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $113.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고 AD/NAD 비는 2.95이었다. PM_{2.5} 농도는 각각 $157.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $83.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, AD/NAD 비는 PM₁₀보다 낮은 1.89이었다.

6) 최근 중국으로부터 수송된 미세먼지로 인하여 우리나라의 PM₁₀과 PM_{2.5}농도가 급격히 상승하여 국민의 건강에 큰 위협이 되는 상황이다. 따라서 본 연구

에서 수행된 PM₁₀과 PM_{2.5} 중의 금속성분과 이온성분에 대한 결과는 우리나라 미세먼지농도관리와 예보에 도움이 될 수 있다.

참고 문헌

- Asman, W., Jaarsveld, H., 1991, A variable-resolution transport model applied for NH_x in Europe, *Atmos. Environ.*, 24A(2), 445-464.
- Baldauf, R. W., Lane, D. D., Marotz, G. A., Wiener, R. W., 2001, Performance evaluation of the portable MiniVol particulate matter sampler, *Atmos. Environ.*, 35, 6087-6091.
- Dockery, D. W. C., Pope, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, B. G., Speizer, F. E., 1993, An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New England Journal of Medicine* 329, 1753-1759.
- Ho, K. F., Lee, S. C., Chan, C. K., Yu, J. C., Chow, J. C., Yao, X. H., 2003, Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Hong Kong, *Atmos. Environ.*, 37(1), 31-39.
- Holland, H. D., 1978, *The Chemistry of the Atmosphere and Ocean*, John Wiley, Hoboken, New Jersey, USA.
- Jeon, B. I., Hwang, Y. S., 2010, Chemical properties of the metallic composition and the mass concentration of PM₁₀ and PM_{2.5} observed in Busan, Korea in Springtime of 2006-2008, *Kor. Earth Sci. Soc.*, 31(6), 234-245.
- Jeon, B. I., Hwang, Y. S., Oh, K. J., 2010, Characteristics of metallic and ionic concentration in PM₁₀ at inland and seashore in Busan, *Kor. Soc. Environ. Imp. Assess.*, 19(3), 323-333.
- Kassomenos, P. A., Vardoulakis, S., Chaloulakou, A., Paschalidou, A. K., Grivas, G., Borge, R., Lumbreras, J., 2014, Study of PM₁₀ and PM_{2.5} levels in three European cities: Analysis of intra and inter urban variations, *Atmos. Environ.*, 87, 153-163.
- Kim, K. Y., 2006, The distribution of atmospheric sea-salt concentration Jeju Island, Jeju National University Master's thesis, 62pp.
- Logan, J. A., 1983, Nitrogen oxides in the troposphere : global and regional budgets, *J. Geophys. Res.*, 88, 10785-10807.

- Makkonen, U., Hellén, H., Anttila, P., Ferm, M., 2010, Size distribution and chemical composition of airborne particles in south-eastern Finland during different seasons and wildfire episodes in 2006. *Sci. Total Environ.*, 408, 644-651.
- Millero, F. J., Sohn, M. L., 1992, *Chemical Oceanography*, CRC Press, Boca Raton FL, 531.
- Park, G. H., Jeong, J. W., Cho, J. G., 2012, Evaluation of pollution characteristics and chemical composition of PM_{2.5} in the ambient air of Busan(III), The Annual Report of Busan Metropolitan city Institute of Health & Environ., 22(1), 142~159.
- Park, J. Y., Lim, H. J., 2006, Characteristics of water soluble ions in fine particles during the winter and spring in Daegu, Kor. *Soc. Atmos. Environ.*, 22(5), 627-641.
- Pope, C. A., Dockery, D. W., 2006, Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Air & Waste Manag. Asso.*, 56, 709-742.
- US Environmental Protection Agency, 1997, National ambient air quality standards for particulate matter, Final Rule, Federal Register, 1997, 62(138), Part II, EPA, 40 CFR Part 50, 110p.
- Vardoulakis, S., Kassomenos, P., 2008. Sources and factors affecting PM₁₀ levels in two European cities: implications for local air quality management. *Atmos. Environ.*, 42, 3949-3963.
- Watson, J. G., 2002, Visibility: science and regulation, *Air & Waste Manag. Asso.*, 52, 628-713.
- Willison, M. J., Clarke A. G., Zeki E. M., 1989, Chloride aerosols in central northern England, *Atmos. Environ.*, 23(10), 2231-2239.
- Yao, X., Chan, C. K. Fang, M et al., 2002, The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China: 1-inorganic ions, *Atmos. Environ.*, 36(26), 4223-4234.