

ORIGINAL ARTICLE

## 부산지역 봄철 주중/주말의 PM<sub>10</sub> 중 이온성분의 화학적 조성

전병일\*

신라대학교 환경공학과

### Weekday/weekend Chemical Characteristics of Water-Soluble Components of PM<sub>10</sub> at Busan in Springtime

Byung-II Jeon\*

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

#### Abstract

This study investigates weekday/weekend characteristics of PM<sub>10</sub> concentration and chemical composition of water-soluble ions in Busan in the spring of 2013. Contribution rate of water-soluble ions to PM<sub>10</sub> concentration in weekday/weekend were 41.5% and 38.5%, respectively. Contribution rate of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> to total ion mass in weekday/weekend were 30.4% and 33.8%, respectively. Contribution rate of total inorganic water-soluble ions in PM<sub>10</sub> in weekday/weekend were 42.2% and 39.1% (mean 41.4%), respectively. [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] ratio in weekday/weekend were 1.01 and 0.97(mean 0.99), respectively, which indicated that weekday ratio was higher. Contribution rate of sea salts and Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> ratio in PM<sub>10</sub> in weekday/weekend were 8.1% and 7.6%, 0.37% and 0.41%, respectively. This research will help understand chemical composition of water-soluble ions during the weekday/weekend and will be able to measure the contribution level of artificial anthropogenic source on urban air.

**Key words** : Weekday/weekend, PM<sub>10</sub> concentration, Water-soluble ion

#### 1. 서론

대기 중의 에어로졸은 매우 중요한 대기오염물질로서 인간과 자연환경에 매우 심각한 악영향을 미친다. 에어로졸 입자와 이온성분은 시정악화와 응결핵으로써 구름의 생성에 기여하고(Sloane 등, 1991; Lee와 Sequerira, 2002), 강수의 산성화와 장기적으로 기후에 영향을 미치기도 한다(Charlson 등, 1992). 또한 미세먼지는 산성 및 독성 물질을 수송하는 매개체 역할을 하거나 인간의 건강과 생태계에 심각한 타격을 줄 수 있다(Cheng 등,

1996). 고농도 미세먼지 노출과 관련된 인간의 건강에 미치는 결정적인 요소는 호흡기계와 심장혈관계의 이상을 일으켜 사망률을 증가시키는 것이다(Kunzli 등, 2000; Pope 등, 2002).

대기 중 에어로졸은 인위적인 요인과 자연적인 요인이 복합적으로 결합하여 생성되어 대기 중으로 배출된다. 자연적인 요인으로 화산분출, 해양 및 먼지폭풍을 들 수 있고, 인위적 요인으로 산업활동, 에너지 생성, 건축, 도시 폐기물 처리, 자동차 배출 가스 등을 들 수 있다(Sabbak, 1995; Bilos 등, 2001). 대기 에어로졸은 수용

Received 23 February, 2015; Revised 24 March, 2015;

Accepted 26 March, 2015

\*Corresponding author: Byung-II Jeon, Department of Environmental Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea  
Phone: +82-51-999-5056  
E-mail: bijeon@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.

성 무기 화합물, 유기탄소, 원소탄소 그리고 금속으로 이루어져 있으며, 황산염, 질산염, 암모늄, 염화물과 같은 수용성 무기 성분은 도시 대기오염에서 큰 관심을 불러 일으키고, 이들은 에어로졸의 산성도와 산화작용에 기여를 한다. 특히 질산염, 황산염, 암모늄은 2차 에어로졸을 구성하는데 매우 중요한 성분이며, 도시대기에서 황산염은 미세입자 모드에, 질산염과 염화물은 bi-modal 크기 분포를 결정하는데 기여한다(Hara 등, 1983).

도시지역에서 교통통행량과 인위적인 활동에 의해 배출되는 미세먼지는 주중과 주말에 큰 차이를 나타낸다. 주중과 주말의 미세먼지농도와 화학적 성분의 특성을 고찰하면 도시 대기에 미치는 도로교통 통행량과 산업시설 등의 인위적인 오염원의 기여도를 산출하는 큰 역할을 할 수 있다. 최근 세계 주요 도시지역에서 주중과 주말의 미세먼지 농도 특성(미세먼지의 주말효과)에 대한 연구가 많이 수행되었다(Morawska 등, 2002; Blanchard와 Tanenbaum, 2003; Motallebi 등, 2003; Qin 등, 2004). 특히 Zhang 등(2011)은 CMB 모델을 이용하여 자동차 통행량 증가에 의한 2차 황산염과 질산염의 배출이 주중의 농도 증가에 큰 기여를 한다고 하였다.

부산지역에서는 대기오염자동측정망에서 측정한 미세먼지의 주중/주말 특성에 대한 연구는 있으나(Lee 등, 2005; Jeon, 2010; Jeon과 Hwang, 2014), 특정지점에서 채취한 PM<sub>10</sub> 중 이온성분의 화학적 조성에 대한 연구는 아직 없는 실정이다. 그러므로 주중과 주말의 미세먼지농도와 관련된 화학적 조성은 부산지역의 대기질에 미치는 도로교통이나 인위적인 활동을 평가하는데 매우 중요한 통찰력을 제공한다고 판단된다. 따라서 본 연구에서는 2013년 봄철 주중(월~목요일)과 주말(일요일)에 PM<sub>10</sub>을 채취하여 중량농도와 이온성분의 화학적 조성에 대한 특성을 체계적으로 고찰하였다.

## 2. 시료 채취 및 분석 방법

본 연구를 위한 PM<sub>10</sub>의 시료채취는 Fig. 1과 같이 신라대학교 공학관 6층 옥상(지상 약 20 m)에서 실시하였다. 미세먼지 중 이온성분의 화학적 조성을 고찰하기 위한 PM<sub>10</sub>의 채취는 2013년 봄철(3, 4, 5월)에 실시하였고, 측정일수는 총 38일이며, 주중(월~목)과 주말(일요일)에 강우가 없는 날을 대상으로 오전 9시부터 다음날

오전 9시까지 24시간 채취하였고, 총 채취 일수는 주중이 29일, 주말이 9일이었다.

PM<sub>10</sub>의 채취는 Mini Volume Air Sampler(Air Metrics, Springfield, OR, USA)를 사용하였으며, 흡인유속은 5.0 L/min으로 조정하여 47 mm QMA Filter(Whatman Co.)에 24시간 PM<sub>10</sub> 시료를 흡인 채취하였다. PM<sub>10</sub>의 질량농도를 측정하기 위하여 여과지를 항온(20°C), 항습(50%) 조건하에서 건조장치에 최소 2일간 건조하고, 감도가 0.01 mg인 전자저울(Sartorius microbalance)로 먼지 시료 채취 전·후의 무게를 칭량한 후의 중량차로서 PM<sub>10</sub>의 질량농도를 구하였다. PM<sub>10</sub> 중의 수용성 이온성분을 분석하기 위하여 먼지시료가 채취된 필터를 초순수 20 ml(Direct Q Millipore, 18.2MΩ)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 μm)를 이용하여 여과하였다. 여과한 여액은 ICP/AES를 이용하여 양이온인 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>를 정량하였고, 이온크로마토그래피를 이용하여 양이온인 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>과 음이온인 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>를 정량하였다.

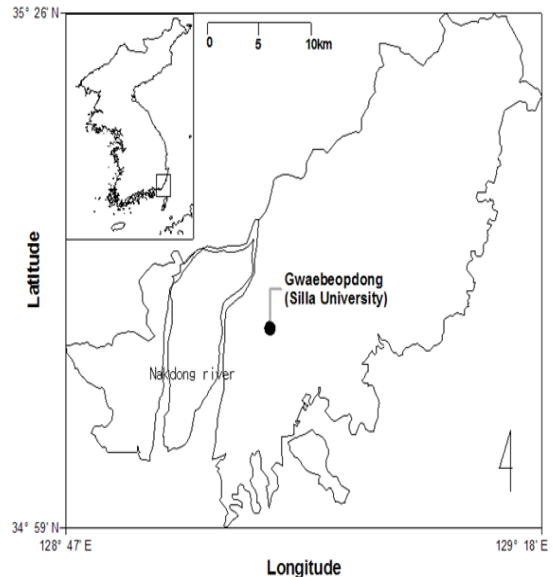


Fig. 1. Location of a sampling site(Gwaebeopdong) in Busan.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이온성분의 특성

Table 1은 2013년 봄철 부산지역에서 측정된 PM<sub>10</sub>의 이온성분 농도와 비해염 황산염(NSS-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 그리고 타 국가에서 측정된 이온성분 농도를 주중과 주말로 구분하여 나타낸 것이다. NSS-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 해염의 지시자인 Na<sup>+</sup>를 이용하여 식 (1)으로 계산하였다(Millero와 Sohn, 1992).

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

부산지역에서 이온성분의 PM<sub>10</sub>에 대한 기여율은 주중과 주말에 각각 41.5%와 38.5%로 주중이 주말에 비해 높았다. 이는 부산지역 2011년과 2012년 봄철 2년간의 평균 38.6%에 비해서 비슷하거나 높은 값을 나타내었다(Jeon과 Hwang, 2014). 주중과 주말에 가장 높은 농도를 보인 성분은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온으로 각각 9.79 μg/m<sup>3</sup>와 8.77 μg/m<sup>3</sup>이었으며, 다음으로 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 각각 9.04 μg/m<sup>3</sup>, 7.21 μg/m<sup>3</sup> 순이었다. 주중과 주말 공히 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Cl<sup>-</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> 순이었다. 황산

염은 화석연료의 연소에 의해 대기 중으로 배출된 SO<sub>2</sub>의 일부분이 건성 및 습성침적 이전에 황산염 에어로졸로 산화되어 생성된다(Ho, 등, 2003). 질산염은 도시대기 에어로졸의 중요한 성분으로 도시지역의 자동차나 산업 공장에서 사용하는 화석연료의 연소에 의해 배출된 NO<sub>2</sub>의 광산화에 의해 생성된다(Logan, 1983). 황산염과 질산염의 농도가 가장 높게 나타난 것은 부산지역 2011년과 2012년 봄철의 측정과 동일한 결과를 나타내었다(Jeon과 Hwang, 2014). 이집트의 카이로의 경우 이온 농도의 기여율은 주중과 주말이 각각 21.6%와 28%로 부산지역보다 낮았으며(Khoder와 Hassan, 2008), 포르투갈 리스본의 가을/겨울은 각각 28.0%, 35%로 역시 부산보다 낮았으며, 봄/여름은 각각 41.5%와 41.1%로 부산지역과 비슷하였다(Almeida 등, 2006). 두 지역 모두 먼지 중 가장 높은 이온성분은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이었고 두 번째로는 카이로가 Ca<sup>2+</sup>, 리스본이 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이었다. 이온성분의 기여율의 경우, 카이로와 리스본(가을/겨울)은 주중보다 주말이 높았고, 리스본(봄/여름)은 거의 비슷하나 부산지역과 같이 주중이 주말보다 높게 나타났다.

Fig. 2는 부산지역 2013년 봄철 PM<sub>10</sub>농도와 이온성분의 주중/주말 농도비를 나타낸 것이다. 미세먼지 중의

Table 1. Weekday and weekend concentration(μg/m<sup>3</sup>) of PM and their related water-soluble composition at this study and other sites

	This study(PM <sub>10</sub> )		Khoder and Hassan(2008)(TSP)		Almeida et al.(2006) (Aut./wint.)(PM <sub>10</sub> )		Almeida et al.(2006) (Spr./summ.)(PM <sub>10</sub> )	
	Weekday	Weekend	Weekday	Weekend	Weekday	Weekend	Weekday	Weekend
Mass	77.5±26.9	67.3±17.8	454	298	32	27	28	28
Na <sup>+</sup>	3.39±2.24	2.44±1.48	6.26	3.42	0.72	0.67	1.47	1.77
Mg <sup>2+</sup>	0.39±0.21	0.29±0.19	2.51	1.45	0.1	0.09	0.18	0.19
Ca <sup>2+</sup>	1.76±0.87	1.29±0.81	18.53	11.12	0.85	0.52	0.78	0.63
K <sup>+</sup>	0.19±0.11	0.16±0.07	3.06	1.75	0.16	0.14	0.12	0.14
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	6.31±4.22	4.69±2.81	6.88	5.86	0.85	1.32	1.21	1.31
Cl <sup>-</sup>	1.27±0.88	1.04±0.80	14.47	8.81	1.27	1.08	1.42	1.24
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9.79±5.50	8.77±4.83	32.75	25.71	3.03	2.97	4.50	4.67
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9.04±4.74	7.21±3.50	13.40	8.71	1.97	2.65	1.94	1.55
NSS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.94±5.52	8.16±4.72						
Contribute rate(%)	41.5	38.5	21.6	22.4	28.0	35.0	41.5	41.1

수용성 무기 이온은 화학반응, 습성, 건성침적에 의한 제거 등 오염원 지역에서 변동성 등에 의해 영향을 받는다. 그림에서 보는 바와 같이 주말보다 주중에 수용성 무기 이온농도가 높게 나타났다. PM<sub>10</sub>의 주중/주말 농도비는 1.15로 주중이 주말보다 약 15% 높게 나타났고, 이온성분의 주중/주말 농도비를 보면, Na<sup>+</sup> 1.39, Mg<sup>2+</sup> 1.35, Ca<sup>2+</sup> 1.37, K<sup>+</sup> 1.20, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1.15, Cl<sup>-</sup> 1.23, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.12, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 1.25로서 Na<sup>+</sup>의 주중농도가 주말보다 가장 높았고, 다음으로 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 순이었고 가장 낮은 성분은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이었다.

주말보다 주중에 수용성 무기이온농도가 높은 이유는 미세먼지 농도가 주중이 높기 때문이다. 대기 중으로 유입되는 황산화물과 질산화물은 황산이나 질산으로 산화되고, 차례대로 입자상 황산염과 질산염으로 변환된다. 그러므로 주중의 황산화물과 질소산화물의 더 높은 배출은 높은 교통량에 의한 것이고 입자상 황산염과 질산염 증가를 가져왔다(Blanchard와 Tanenbaum, 2003; Motallebi 등, 2003). 주중의 높은 토양성분의 농도는 국지적인 인위적 활동에 의한 것이며, 도로 및 인위적인 활동(산업활동과 빌딩 건축)에 의한 도로 먼지의 재비산에 의한 것이다(Morawska 등, 2002; Qin 등, 2004).

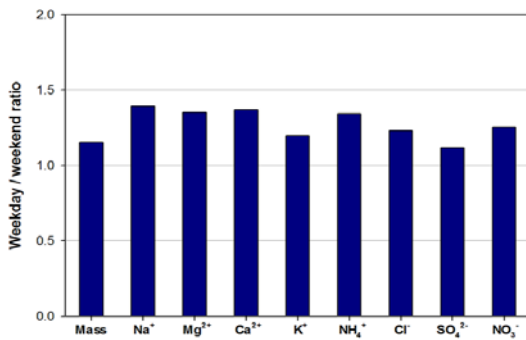


Fig. 2. Weekday/weekend concentration ratios of the PM<sub>10</sub> and their related water-soluble components at a sampling site.

Fig. 3은 부산지역 2013년 봄철에 측정된 PM<sub>10</sub>의 수용성 이온성분 중의 기여도를 각 이온성분별에 대해 주중과 주말로 나누어 나타낸 것이다. 본 연구에서 주중과 주말에 가장 높은 비율은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>으로 각각 30.4%와 33.8%이었고 다음으로 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 각각 28.1%와 27.9%이

었다. 산업체 등의 고정원에서 많이 배출되는 황산염은 주말에 높았고 자동차 등에 의한 이동오염원에서 배출되는 질산염은 주중에 비중이 높았다. 그리고 양이온이 차지하는 비중이 주중과 주말에 각각 37.5%와 34.3%로 주중이 주말보다 높았다. 주말이 황산염이 더 높은 이유에 대해서는 좀 더 고찰이 필요하다고 사료된다.

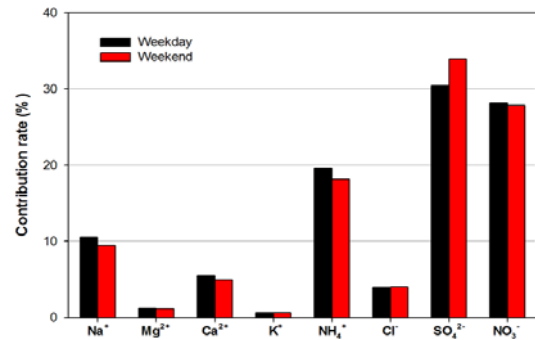


Fig. 3. Contribution of ions to total ion mass in the PM<sub>10</sub> during the weekday and weekend at a sampling site.

Fig. 4는 부산지역 2013년 봄철에 측정된 PM<sub>10</sub>의 총 이온 질량에 대한 이온성분들의 기여도를 주중과 주말로 나누어 나타낸 것이다. 본 연구에서 주중과 주말에 가장 높은 비율은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>으로 각각 12.6%와 13.0%이었고 다음으로 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 각각 11.7%와 10.7%이었다. 이 역시 총 이온 성분 중의 각 이온성분의 분율과 마찬가지로 황산염은 주말에 질산염은 주중에 높았다. 그리고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>과 Na<sup>+</sup>의 주중과 주말의 비중이 각각 8.1%와 7.0%, 4.3%와 3.6%로 주중이 주말보다 높았다. 그리고 8개 무기이

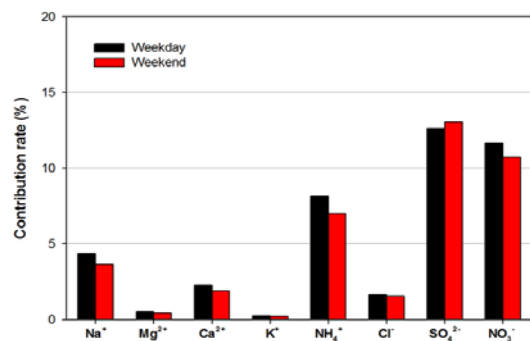


Fig. 4. Contribution of water-soluble components in the PM<sub>10</sub> during the weekday and weekend at a sampling site.

**Table 2.** Contribution rate(%) of total inorganic water-soluble ions and contribution rate(%) of secondary ion in PM<sub>10</sub> during the weekday and weekend at sampling site

	Contribution rate(%) of total inorganic water-soluble ions	Contribution rate(%) of secondary ion
Weekday	42.2±13.2	24.3±13.6
Weekend	39.1±15.9	20.1±9.7
Mean	41.4±13.7	23.3±12.8

온 중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>의 주중과 주말의 합은 전 체이온의 88.7%와 89.3%이었고, PM<sub>10</sub>농도에서는 각각 36.8%와 34.3%이었다.

Table 2는 부산지역에서 주중과 주말에 측정된 총 수용성이온(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)의 PM<sub>10</sub> 농도에 대한 기여율과 2차 생성이온인 NSS-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 PM<sub>10</sub> 농도에 대한 기여율을 조사하여 나타낸 것이다. PM<sub>10</sub>에 대한 총 수용성이온의 기여율은 주중과 주말에 각각 42.2%와 39.1%(평균 41.4%)로 주중이 주말에 비해 높았다. 본 연구와 동일한 지역에서 2007년 여름철과 가을철의 PM<sub>10</sub> 기여율인 38.0%과 37.5%에 비해 조금 높게 나왔으며(Jeon 등, 2010), 2011년과 2012년의 PM<sub>10</sub> 기여율인 43.9%에 비해서는 낮은 값을 보였다(Jeon과 Hwang, 2014). PM<sub>10</sub>에 대한 2차 생성이온의 기여율은 미세먼지로 인해 피해를 입을 가능성이 있는 도시에서는 미세먼지 저감방안을 개발하는데 매우 중요하다(Park과 Lim, 2006). 본 연구에서 주중과 주말의 이차생성이온의 기여율은 각각 24.3%와 20.1%로 주중이 주말보다 높았다. 2007년 부산지역 여름철과 가을철의 PM<sub>10</sub>에 대한 기여율인 32.5%와 29.9%에 비해 조금 낮은 값을 나타내었으며(Jeon 등, 2010), 2011년과 2012년의 27.8%에 비해서도 낮은 값을 나타내었다(Jeon과 Hwang, 2014).

3.2. [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]의 농도 비

Table 3은 PM<sub>10</sub> 농도 중 화석연료의 연소에 의하여

배출되는 인위적인 오염원의 정량적인 평가를 위하여 [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]의 당량농도비와 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 질량농도비를 나타낸 것이다. [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]비는 대기 중에 배출된 고정오염원과 이동오염원의 상대적인 중요성을 나타내는 지시자로 사용되며, 또한 고정오염원의 연료로 사용되는 중유에 포함된 황은 이동오염원의 연료인 가솔린과 경유에 비해 많이 포함되어 있으므로, 화석연료 중 중유의 기여도를 파악하는데 사용되기도 한다(Yao 등, 2002). [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]의 당량농도비는 기존 연구지역의 자료와 비교하기 위해 산출하였고, [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 질량농도비는 이동오염원과 고정오염원의 여타 다른 지역과 비교하기 위해 산출하였다.

부산지역 2013년 봄철 주중과 주말의 [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 당량농도비는 각각 1.47과 1.64(평균 1.51)로서 주중보다 주말이 더 높았다. 부산지역 2011년과 2012년의 PM<sub>10</sub>에서의 [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 당량농도비는 평균 1.43이었고(Jeon과 Hwang, 2014), 2007년 여름철과 가을철의 부산 지역 PM<sub>10</sub>에 대한 당량 농도비인 1.52와 1.23에 비해 높은 값을 나타내었다(Jeon 등, 2010).

부산지역 2013년 봄철 주중과 주말의 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 질량농도비는 각각 1.01과 0.97(평균 0.99)로 주중이 주말보다 높은 비를 나타내었다. 자동차로부터 배출된 질소산화물은 대기 중 입자상 질산염에 중요한 기여자이다. 그러므로 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 비는 대기 중 황과 질소의 자동차오염원과 고정오염원의 상대적 중요성을 나타내는 지

**Table 3.** Ratio of [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] of water soluble anion in PM<sub>10</sub> mass at sampling site

	Equivalent ratio of [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] ratio
Weekday	1.47±0.61	1.01±0.37
Weekend	1.64±0.72	0.97±0.35
Mean	1.51±0.63	0.99±0.36

시자이며, 고정오염원보다 이동오염원이 우세하다는 것을  $[\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}]$  비가 높다는 것으로 설명할 수 있다 (Arimoto 등, 1996).

황 함유량이 높은 화석연료를 사용하는 중국은  $[\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}]$  비가 0.3~0.5로 낮은 것은 황을 함유한 석탄의 사용이 광범위하다는 것을 의미하며, 자동차오염보다는 고정오염원의 비중이 높다는 것을 의미하고(Yao et al., 2002), 난방연료로서 황을 함유한 석탄을 많이 사용하기 때문이다(Huebert 등, 1988). 그러나 석탄을 사용하지 않는 미국 남부 캘리포니아의 로스엔젤레스 도심부와 남부 캘리포니아 루비덕스에서의  $[\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}]$  질량비는 2~5이었다(Kim 등, 2000). 이집트의 카이로에서의 주중과 주말의  $[\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}]$  비는 각각 0.41과 0.34이었고 주말에 비해 주중에  $[\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}]$  비가 상대적으로 높은 것은 주중에 자동차통행량이 많기 때문이다(Khoder와 Hassan, 2008). 따라서 본 연구에서  $[\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}]$  비가 주중이 주말보다 높은 것은 주중에 자동차 등에 의한 이동오염원의 영향이 고정오염원보다 더 큰 영향을 받았다고 할 수 있으며,  $[\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}]$  비가 1에 가깝다는 것은 황산화물에 의한 영향보다는 질소산화물에 의한 영향이 점점 커지고 있다는 것을 의미한다.

### 3.3. $\text{PM}_{10}$ 중 해염입자의 기여율

Table 4은 부산지역에서 2013년 봄철 주중과 주말에 측정된  $\text{PM}_{10}$  농도, 해염농도, 해염의 기여율 그리고  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  비를 나타낸 것이다. 대기 중의 해염입자는 해수에 존재했던  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{K}$  등의 물질로 구성되어 있으며,  $\text{Na}^+$ 은 해염입자의 지표원소로 사용된다(Willison 등, 1989). 미세먼지에 함유된 해염의 농도는 해수성분 이온들의  $\text{Na}^+$ 에 대한 질량농도비에 근거한 다음 식 (2)을 이용하여 계산하였다(Holland, 1978).

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

$\text{PM}_{10}$  중  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$ 의 기원은 일반적으로 해수의 물리적 현상에 의해 발생하는 것으로 알려져 있으며 해수의  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  질량농도비는 이론적으로 1.80(당량비 1.164)이다. 해염입자로 알려진  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  성분의 경우 측정지점이 해안에 바로 인접해 있더라도 해수의  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  비는 1.80보다 훨씬 낮은 값을 나타내는데(Chow 등, 1996), 이것은 측정지점으로부터 불어오는 방향과 대기 중으로 유입된 해염입자( $\text{NaCl}$ )와 질산가스의 반응으로 인한  $\text{Cl}^-$  성분의 손실 때문이다(Eldering 등, 1991).

부산지역 2013년 봄철 주중과 주말의  $\text{PM}_{10}$ 에 대한 해염의 기여율은 각각 8.1%와 7.6%로 주중이 주말에 비해 높게 나타났다. 부산지역 2011년과 2012년의 13.2%에 비해서는 낮았고(Jeon과 Hwang, 2014), 2007년의 여름철과 가을철의  $\text{PM}_{10}$ 에 대한 기여율인 2.8%와 3.1%에 비해 월등히 높은 기여율을 나타내었다(Jeon 등, 2010). 제주도 해안으로부터 2 km 떨어진 지점에서  $\text{PM}_{10}$  중 해염입자의 기여율은 여름과 가을이 각각 13.1%와 15.2%로 본 연구결과에 비해 매우 높은 기여율을 나타내었다(Kim, 2006). 따라서 부산과 같은 해안지역의 도시 대기 질 미세먼지 관리대책을 수립할 때 지형적으로 어쩔 수 없이 자연적으로 발생하는 미세먼지의 기여를 고려할 필요가 있다고 사료된다. 부산지역의 봄철 주중과 주말의  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  비는 각각 0.37과 0.41로 주중이 주말보다 낮았다. 이는 비록 주중이 주말보다 해염농도와 해염의 기여율이 높지만, 위에서 언급한대로 식 (3)과 같이 주중은 주말보다 자동차 통행량의 증대 등으로 인한 대기 중의 질산가스가 주말보다 많이 배출되어  $\text{Cl}^-$ 이 손실되면서 나타난 결과라고 보인다(Eldering 등, 1991).

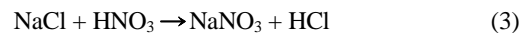


Table 4. Mean sea salt concentration and contribution rate of sea salt of  $\text{PM}_{10}$  at sampling site

	Mean $\text{PM}_{10}$ concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Mean sea salt concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Contribution rate of sea salts (%)	$\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ ratio
Weekday	77.54±26.89	6.26±4.05	8.1±6.0	0.37±0.15
Weekend	67.28±17.84	4.61±2.89	7.6±5.2	0.41±0.21
Mean	75.11±25.21	5.87±3.83	8.4±5.8	0.38±0.16

#### 4. 요약 및 결론

부산지역 2013년 봄철 주중과 주말에 측정된 PM<sub>10</sub> 중 이온성분의 화학적 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 부산지역에서 이온성분의 PM<sub>10</sub>에 대한 기여율은 주중과 주말에 각각 41.5%와 38.5%로 주중이 주말에 비해 높았다. 주중과 주말에 PM<sub>10</sub>에 가장 높은 농도를 보인 성분은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온으로 각각 9.79  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 8.77  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 다음으로 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 각각 9.04  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 7.21  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  순이었고, 주중과 주말 공히 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Cl<sup>-</sup>>Mg<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup> 순이었다.

2) PM<sub>10</sub>의 주중/주말 농도비는 1.15로 주중이 주말보다 약 15% 높게 나타났고, 이온성분의 주중/주말 농도비를 보면, Na<sup>+</sup> 1.39, Mg<sup>2+</sup> 1.35, Ca<sup>2+</sup> 1.37, K<sup>+</sup> 1.20, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1.15, Cl<sup>-</sup> 1.23, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.12, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 1.25로서 Na<sup>+</sup>의 주중 농도가 주말보다 가장 높았고, 다음으로 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 순이었고 가장 낮은 성분은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이었다.

3) 총 이온 성분 중의 각 이온성분들의 기여율을 본 결과, 주중과 주말에 가장 높은 비율은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>으로 각각 30.4%와 33.8%이었고 다음으로 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 각각 28.1%와 27.9%이었다. PM<sub>10</sub>농도 중의 각 이온 성분들의 기여율은 주중과 주말에 가장 높은 비율은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>으로 각각 12.6%와 13.0%이었고 다음으로 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 각각 11.7%와 10.7%이었다.

4) 총 수용성이온의 PM<sub>10</sub> 농도에 대한 기여율은 주중과 주말에 각각 42.2%와 39.1%(평균 41.4%)로 주중이 주말에 비해 높았다. 이차생성이온의 PM<sub>10</sub> 농도에 대한 기여율은 각각 24.3%와 20.1%로 주중이 주말보다 높았다.

5) 봄철 주중과 주말의 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 질량농도비는 각각 1.01과 0.97(평균 0.99)로 주중이 주말보다 높은 비를 나타내었다. 주중과 주말의 PM<sub>10</sub>에 대한 해염의 기여율은 각각 8.1%와 7.6%로 주중이 주말에 비해 높게 나타났다. 부산지역의 봄철 주중과 주말의 Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> 비는 각각 0.37과 0.41로 주중이 주말보다 낮았다.

6) 주중과 주말의 미세먼지농도와 화학적 성분의 특성을 고찰하면 도시 대기에 미치는 도로교통 통행량과 산업시설 등의 인위적인 오염원의 기여도를 산출하는 큰 역할을 할 수 있다. 향후 부산지역의 미세먼지 관리대책

수립에 큰 기여를 할 것으로 기대한다.

#### REFERENCE

- Almeida, S. M., Pio, C. A., Freitas, M. C., Reis, M. A., Trancoso, M. A., 2006, Source apportionment of atmospheric urban aerosol based on weekdays/weekend variability: evaluation of road re-suspended dust contribution, *Atmos. Environ.*, 40, 2058- 2067.
- Arimoto, R., Duce, R. A., Savoie, D. L., Prospero, J. M., Talbot, R., Cullen, J. D., Tomza, U., Lewis, N. F., Ray, B. J., 1996, Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during Pem-West A, *Geophys. Res.*, 101, 2011-2023.
- Bilos, C., Colombo, J. C., Skorupka, C. N., Rodriguez Presa, C. N., 2001, Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina, *Environ. Pollu.*, 111, 149- 158.
- Blanchard, C. L., Tanenbaum, S. J., 2003, Differences between weekday and weekend air pollutant levels in Southern California, *Air & Waste Manage.*, 53, 816 -828.
- Charlson, R. J., Schwartz, S. E., Hales, J. M., Cess, R. D., Coakley, J. A., Hansen, J. E., Hofmann, D. J., 1992, Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science*, 255, 423-430.
- Cheng, M. D., Gao, N., Hopke, P. K., 1996, Source apportionment study of nitrogen species measured in Southern California in 1987, *Environ. Eng.*, 122, 183-190.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Lu, Z., Lowenthal, D. H., Frazer, C. A., Solomon, P. A., Thuillier, R. H., Magliano, K., 1996, Descriptive analysis of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEC, *Atmos. Environ.*, 30, 2079-2112.
- Eldering, A., Solomon, P. A., Salmon, L. G., Fall, T., Cass, G. R., 1991, Hydrochloric acid: a regional perspective on concentrations and formation in the atmosphere of southern California, *Atmos. Environ.*, 25, 2091-2102.
- Hara, H., Honda, K., Nagara, K., Goto, A., 1983, Seasonal variation in particle-size distribution of chloride and nitrate in the ambient air, *Nippon Kagaku Kaishi*. 1221-1225.
- 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<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Hong Kong, *Atmos. Environ.*, 37, 31-39.
- Holland, H. D., 1978, *The Chemistry of the Atmosphere and Ocean*, John Wiley, Hoboken, New Jersey, USA.
- Huebert, B. J., Wang, M. X., Lu, W. X., 1988, Atmospheric nitrate, sulfate, ammonium and calcium concentrations in China, *Tellus*, 40(B), 260-269.
- Jeon, B. I., 2010, Characteristics of spacio-temporal variation for PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentration in Busan, *Kor. Environ. Sci. Soc.*, 19, 1013-1023.
- Jeon, B. I., Hwang, Y. S., 2014, Characteristics of Metallic and Ionic Concentration in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Busan, *Environ. Sci. Inter.*, 23, 819- 827.
- Jeon, B. I., Hwang, Y. S., Oh, K. J., 2010, Characteristics of metallic and ionic concentration in PM<sub>10</sub> at inland and seashore in Busan, *Environ. Imp. Assess.*, 19, 323-333.
- Khoder, M. I., Hassan, S. K., 2008, Weekday/weekend differences in ambient aerosol level and chemical characteristics of water-soluble components in the city centre, *Atmos. Environ.*, 42, 2008, 7483-7493.
- Kim, B. M., Teffera, S., Zeldin, M. D., 2000, Characterization of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in the South Coast Air Basin of Southern California: Part 1—Spatial variations, *Air & Waste Manage.*, 50, 2034-2044.
- Kim, K. Y., 2006, The distribution of atmospheric sea-salt concentration Jeju Island, Cheju National University Master's thesis, 62pp.
- Kunzli, N., Kaiser, R., Medina, S., Studnicka, M., Chanel, O., Filliger, P., Herry, M., Horak, F., 2000, Public impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment *Lancet*, 356, 795-801.
- Lee, B. K., Jun, N. Y., Lee, H. K., 2005, Analysis of impacts on urban air quality by restricting the operation of passenger vehicles during Asian game events in Busan, Korea, *Atmos. Environ.*, 39, 2323-2338.
- Lee, Y. L., Sequerira, R., 2002, Water-soluble aerosol and visibility degradation in Hong Kong during Autumn and early Winter, 1998, *Environ. Pollut.*, 116, 225-233.
- Logan, J. A., 1983, Nitrogen oxides in the troposphere : global and regional budgets, *Geophys. Res.*, 88, 10785-10807.
- Millero, F. J., Sohn, M. L., 1992, *Chemical Oceanography*, CRC Press, Boca Raton FL, 531pp.
- Morawska, L., Jayaratne, E. R., Mergensten, M., Jamriska, M., Thomas, S., 2002, Difference in airborne particle and gaseous concentration in urban air between weekdays and weekend, *Atmos. Environ.*, 36, 4375-4383.
- Motallebi, N., Tran, H., Croes, B. E., Larsen, L. C., 2003, Day-of-week patterns of particulate matter and its chemical components at selected sites in California, *Air & Waste Manage.*, 53, 876-888.
- 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, 627-641.
- Pope, C. A., Burnett, R., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewskik, D., Ito, K., Thurston, G. D., 2002, Lung cancer, cardio-pulmonary mortality, and long term exposure to fine particulate air pollution, *American Medi. Asso.*, 287, 1132-1141.
- Qin, Y., Tonnesen, G. S., Wang, Z., 2004, Weekend/weekday differences of ozone, NO<sub>x</sub>, CO, VOCs, PM<sub>10</sub> and the light scatter during ozone season in southern California, *Atmos. Environ.*, 38, 3067-3087.
- Sabbak, O. A., 1995, Metal concentration of atmospheric inhalable particles in Jeddah, *Environ. Manage. & Health*, 6, 7-13.
- Sloane, C. S., Watson, J. G., Chow, J. C., Pritchett, L. C., Richards, L. W., 1991, Size-segregated fine particle measurements by chemical species and their Impact on visibility impairment in Denver, *Atmos. Environ.*, 25, 1013-1024.
- Willison, M. J., Clarke A. G., Zeki E. M., 1989, Chloride aerosols in central northern England, *Atmos. Environ.*, 23, 2231-2239.
- Yao, X., Chan, C. K., Fang, M., Cadle, T. C., Mulawa, P., He, K., Ye, B., 2002, The water-soluble ionic composition of PM<sub>2.5</sub> in Shanghai and Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 36, 4223-4234.
- Zhang, Y. F., Xu, H., Tian, Y. Z., Shi, G. L., Zeng, F., Wu, J. H., Zhang, X. Y., Lia, X., Zhu, T., Feng, Y. C., 2011, The study on vertical variability of PM<sub>10</sub> and the possible sources on a 220m tower, in Tianjin, China, *Atmos. Environ.*, 45, 6133-6140.