

## 겨울철 서울과 부산지역의 분진 중 이온분포의 특성 연구:

### 미세와 조대영역간의 비교

김기현\* · 강창희 · 최금찬 · 김영준

세종대학교 지구환경과학과, 제주대학교 기초과학연구소, 동아대학교 환경공학과, 광주과학기술원  
(2003. 8. 26 접수, 2003. 12. 5 승인)

### The wintertime distribution of ionic components in Seoul and Busan: Comparative analysis between fine and coarse particles

Ki-Hyun Kim\*, Chang-Hee Kang, Kum Chan Choi and Young J. Kim

<sup>1</sup>Dept. of Earth & Environmental Sciences, Sejong University,

<sup>2</sup>Research Institute for Basic Sciences, Cheju National University,

<sup>3</sup>Dept. of Environmental Eng., Donga University,

<sup>4</sup>Dept. of Environmental Eng., KJIST

(Received Aug. 26, 2003, Accepted Dec. 5, 2003)

**요 약** : 2002년 겨울철 서울과 부산지역에서 채취한 PM2.5와 PM10 입자를 이용하여, 입자를 구성하는 주요 무기성 이온성분의 농도를 입경영역별로 비교하고, 이를 토대로 양 지역 입자의 조성 경로와 관련된 여러 가지 화학적 특성을 비교분석하였다. 특히 이들 결과를 미세와 조대영역으로 구분할 경우, 상당히 뚜렷한 차이를 확인할 수 있었다. 인위적 오염원의 영향이 큰 서울지역의 경우, 미세입자의 절대농도가 조대입자 영역에 비해 약 3배 이상 높은 것으로 나타났다. 반면 부산지역의 경우, 큰 차이가 나타나지 않았다. 서울이나 부산지역 모두 미세영역에서는  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , NSSS와 같은 성분이 양적으로 절대적인 부분을 차지하는 것으로 나타났다. 반면 조대영역의 경우, 양지역 간에는 큰 차이가 뚜렷하게 보였다. 서울의 경우,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 과 같은 양이온과  $\text{NO}_3^-$ , NSSS와 같이 인위적인자의 영향을 반영하는 성분들이 중요한 것으로 나타났다. 반면, 부산의 경우, 음이온의 경우  $\text{NO}_3^-$ 의 양적인 기여도가 여전히 크게 나타났지만, 해양성 기원의 역할을 확인시켜 주는  $\text{Cl}^-$ 와  $\text{Na}^+$ 의 기여도가 절대적으로 중요한 것으로 나타났다. 이러한 입경영역별 조성의 특성은 여러 가지 통계적인 분석에서도 일관성있게 확인되었다.

**Abstract** : Using our PM2.5 and PM10 concentration data obtained from Seoul and Busan during winter 2002, we conducted comparative analysis on the role of inorganic ions in constituting airborne particles in two distinctive urban areas. Whereas the mass concentration of fine particle was more significant in Seoul, no such pattern was found in Busan. In addition, when the major components were compared between different particle fractions and between different sites, clear pattern was apparent between those. Although the major components of fine particles were generally compatible each other ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)2-3408-3233 Fax : +82+(0)2-499-2354

E-mail : khkim@sejong.ac.kr

and NSSS), those of coarse fractions were clearly distinguished. Although anthropogenic signatures were still important in Seoul, the influence of oceanic sources was clear in coarse fraction of Busan ( $Cl^-$  and  $Na^+$ ). Detailed statistical analysis of our data consistently supports the importance of different source processes between particle modes and source processes.

**Key words** : sea-salt, non-sea-salt sulfate (NSSS), sea-salt sulfate (SSS), ion, inorganic, particle

## 1. 서 론

대기 중에 산재한 분진의 농도는 대기환경의 오염을 민감하게 반영하는 인자로 대단히 중요하다. 이들 분진에는 인위적 및 자연적 경로를 통해 발생한 대단히 다양한 유형의 성분들이 복합적으로 존재한다. 그런데, 이들의 일반적인 화학적 특성은 이들과 결합되어 있지만, 쉽게 음이온과 양이온의 형태로 용출될 수 있는 여러 가지 이온성 성분들의 절대적 및 상대적 농도분포에 크게 조절을 받게 된다. 이와 같은 특성은 대기 분진에 결합된 이들 수용성 성분의 농도가 양적인 규모에서 분진을 구성하는 가장 중요한 성분으로 역할하기 때문이다. 역으로 이들에 대한 절대적 및 상대적 조성 특성을 규명할 수 있다면, 그러한 정보는 분진의 발생원이나 조성과정을 설명할 수 있는 가장 기본적인 단초를 제공하는데 활용될 수 있을 것이다.<sup>1</sup> 그런데 실제로 분진에 내재된 각 이온성분들은 각자의 고유한 물리화학적 특성이 입자의 입자의 생성/성장/변형 등에 직간접적으로 영향을 행사하게 되고, 궁극적으로는 입경영역별 분포 특성에서 뚜렷한 차이를 유도하게 작용한다.

분진과 결합된 이온의 농도분포를 설명하기 위해 시도된 기존의 연구들은 대체로 인위적 오염원의 영향이 비교적 제한된 조건에서 다양한 배출원들의 상대적 또는 절대적 관계를 이해할 수 있는 기초를 제공하는데 주력하였다. 그런데 이러한 분야의 연구들은 총분진 (또는 PM10) 영역을 중심으로 연구가 시도되는 추이에서 점차 벗어나고 있다. 이러한 추세를 반영하듯, 최근에는 초미세분진 영역 (또는 PM1 또는 PM2.5)에 대한 연구분야로까지 넓게 확장되어 이루어지고 있다.<sup>2,3,4</sup> 비록 이러한 특성을 규명하기 위해 현재까지 많은 연구들이 이루어졌고 또 수행되고 있다. 그렇지만, 아직까지 상이한 입경영역별로 이들 성분의 조성차이를 설명할 수 있는 연구결과는 상대적으로 빈약한 실정이다.

본 연구에서는 비교적 다양한 유형의 발생원들에 직

접적으로 영향을 받는 상이한 환경하에서 발생하는 에어로졸의 조성 특성을 규명하기 위해 다음과 같은 연구를 수행하였다. 2002년 겨울철 기간동안 한반도에 가장 큰 두 개의 도시인 서울과 부산 지역에 위치한 각각의 관측점을 대상으로 PM2.5와 PM10시료를 채취분석하였다. 서울지역의 경우 인위적 오염원의 영향이 두드러진 도심지역을 대표하는 반면, 부산지역의 경우 해안가에 인접한 지역으로서 해염의 발생과 같은 자연적 배출원의 영향을 반영할 수 있는 지역으로 간주할 수 있다. 특히 연구가 겨울 기간에 시도된 점을 감안하면, 양 쪽 관측점에서 확보한 분진의 농도분포 자료는 비교적 고농도의 분진들이 빈번하게 발생하는 특성을 이해하는데 여러 가지 도움을 줄 것으로 기대된다. 지금까지 행해진 다수의 연구 결과들에서 미세 및 조대입자 영역에 대한 겨울철 분포특성을 비교적 상세하게 제시한 자료가 거의 존재하지 않고 있다. 이러한 점을 감안하여, 이들 분석자료를 활용하여 상이한 환경권역에 발생하는 에어로졸의 화학적 조성과 이들의 배출원에 대한 지화학적 특성을 다양한 관점에서 비교하고 해석하고자 하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1. 2개 연구대상지역의 입지 및 환경조건

입자상 물질 및 이들과 결합된 원소성 성분과 중금속 성분들을 관측하기 위한 목적으로 서울, 부산을 포함하는 2개 지역에서 PM2.5와 PM10분진시료를 2002년 12월 기간 중 채취를 실시하였다. 관측이 이루어진 2개 측정점에 대한 설명은 다음과 같다. 서울시의 중동부지역에 위치한 광진구 군자동의 세종대학교 내 5층 건물 영실관 옥상에서 이루어졌다. 연구대상지역인 세종대학교는 동쪽으로 어린이대공원, 서쪽과 북쪽은 주거지역, 남쪽에는 상업지역이 위치해 있다. 학교 밖에는 큰 규모의 도로가 어느 정도 인접한 거리에 있어 대중교통을 위시한 여러 가지 인위적 배출원의 영향에 어느 정도

노출되어 있을 것으로 예상된다. 부산시의 시료채취는 2002년 12월 10일 부터 2002년 12월 23일 (13개 시료) 까지 비오는날은 제외하고 채취하였다. 시료채취지점은 비교적 교통이 혼잡하지 않은 지역으로 부산광역시 사하구 하단동 소재 동아대학교 공과대학교 2호관 (좌표 ; N35° 7' 01" , E128° 58' 03")의 옥상 (지상 약 15 m)이며, 이 지점은 해발 100 m 정도의 높이의 산중턱의 녹지 지역에 위치하고, 신평/장림 공단지역이 인접해 있으며, 강과 바다가 교차하는 하구언이 접하는 지점이며, 해염입자의 영향을 많이 받을 수 있는 곳에 위치해 있다. 시료 채취기간 중의 주 풍향은 북서풍이고 예년에 비해 비가 많이 내려 대기중의 미세먼지 농도가 낮을 것이라고 사료된다.

시료의 채취는 12월 9일부터 25일까지 17일의 기간 동안 매일 24시간 단위로 연속 채취하는 것을 목표로 하였다. 그러나 실제 본 연구사업의 수행에 있어, 2개 측정점들 간의 채취일정에는 미세한 차이가 발생하게 되었다. 참고로 서울지역의 경우, 전체 17일의 관측 기간동안 총 17회 관측이 이루어졌다. 그러나 부산의 경우, (12/16일을 제외한) 12/10 ~ 12/23일까지 13회 측정이 이루어졌다. 본 연구기간 동안 2개 지점에서 관측한 기상조건의 지역별로 일정한 수준의 차이를 유지하였다. 12월 겨울철의 평균기온은 서울에서 1.03, 부산에서는 6.47 °C로 나타났다. 평균풍속과 평균일사량은 부산 지역에서 각각 4.34 m s<sup>-1</sup>과 84.8 MJ m<sup>-2</sup>로 가장 높게 나타났다. 특히 기온의 경우, 부산, 서울로 위도가 증가하는 경향과 유사하게, 기온의 감소양상이 대단히 뚜렷하다. 서울의 경우, 일반적인 겨울철의 기온조건에 근접하게 평균온도가 영상 0도를 조금 넘는 수준으로 나타났다. 전반적으로 본 연구기간 중에는 일반적인 겨울철에 관측되는 것보다 조금 더 양호한 기상조건이 유지된 것으로 나타났다.

## 2.2. 시료의 채취 및 분석

본 연구의 주요 분석 대상인 PM2.5와 PM10시료의 채취와 관련된 기본적인 내용은 본 연구진이 금속성분을 분석하기 위해 선행연구<sup>5</sup>에서 활용한 기법을 상당 수준 준용하였다. 이를 간략하게 기술하면 다음과 같다. 본 연구 기간 중 서울과 부산지역에서 URG에 의해 제작된 각 입경별 PM 시료채취기를 이용하여, 1 m<sup>3</sup>/h (또는 16.67 L/min)의 유속으로 1일 24시간 주기로 연속 채취하는 것을 원칙으로 하였다. 시료채취에 사용된

필터는 비교적 금속의 불순물이 적고, 여과효율이 99.95%로 알려진 0.5 μm pore size 테플론 필터 (Advantec MFS, Inc., Japan)를 사용하였다. 시료채취 전후에 필터는 데시케이터 내에 48시간 이상 보관하여 항량이 되도록 한 다음, 사용 전과 후에 각각 무게를 달아 사용하였다. 이렇게 측정된 질량차이로부터 분진의 질량농도를 결정하였다.

분진 시료를 채취한 PM2.5와 PM10 필터는 분석 전까지 패트리 디쉬에 밀봉하여 -20 °C 로 냉동고에 보관하였고, 모든 시료를 동시에 분석하였다. 분진이 채취된 PM2.5 PTFE 필터는 전체를, PM10 필터는 2등분하여 1/2을 수용성 성분 분석에 사용하였다 (나머지 1/2은 금속 성분 분석 등에 이용). 수용성 성분의 분석을 위한 전처리용 필터는 1차로 에탄올 0.2 mL에 침적시키고, 여기에 초순수 30 mL를 가하여 먼저 초음파세척기에서 30분간 수용성 성분을 용출시켰다. 이를 다시 진탕기 (shaker)에서 1시간 동안 진탕시켜 수용성 성분들을 추가적으로 용출시켰다. 이 때 용기는 125 mL 용량의 HDPE병을 사용하였고, 용출액은 0.45 μm 필터 (Whatman, PVDF syringe filter, 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후, 여액을 양이온 및 음이온 분석용 시료로 이용하였다. 이와 같이 전처리를 거친 시료용액은 4 °C 냉장실에 보관한 상태로 사용하였다.

모든 양이온과 음이온은 ion chromatography (IC)법으로 동시에 분석하였다. IC 시스템은 2개의 Metrohm Modula IC와 autosampler를 동시에 연결시킨 시스템으로 시료를 1회 주입하여 양이온과 음이온을 동시에 분석할 수 있도록 구성되어 있다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 양이온 성분은 Metrohm Modula IC (907 IC Pump, 732 IC Detector, and Metrohm Metrosep Cation 1-2-6 column)를 사용하여 flow rate=1.0 mL/min, injection volume=20 μL, eluent=4.0 mM tartaric acid/1.0 mM pyridine-2, 6-dicarboxylic acid의 조건으로 분석하였다. 또 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> 음이온 성분들은 Metrohm Modula IC (907 IC Pump, 732 IC Detector, and Metrohm Metrosep A-SUPP-4 column)를 사용하여 flow rate = 1.0 mL/min, injection volume = 100 μL, eluent = 1.8 mM NaHCO<sub>3</sub>/1.7 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, suppressor solution = 0.1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 조건으로 분석하였다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1. 양 관측점의 입자크기 영역별 이온성분의 농도비교

본 연구기간 동안 2개 지점에서 관측한 분진 및 이온성분의 분석결과에 대한 기본적인 통계량을 Table 1에 간략하게 제시하였다. 분진의 농도는 PM10 영역에서 서울지역은  $79.1 \mu\text{g m}^{-3}$ 로 부산지역의  $34.2 \mu\text{g m}^{-3}$  보다 2배를 약간 초과하는 수준으로 나타났다. 이에 반해, PM2.5의 경우는 각각 58.0과  $19.2 \mu\text{g m}^{-3}$ 수준으로 3배를 초과하는 것으로 확인된다. 다시 미세와 조대영역으로 분리해서 보면, 조대영역의 경우 서울지역이 미세하게 높은 것으로 나타난다. 결과적으로 양 지역 분진의 농도차이는 미세영역의 농도차이가 거의 결정적인 역할을 하는 것으로 결론지을 수 있다. 그리고 동일한 지역을 기준으로 입경간 분진의 농도를 비교해 보면, 서울의 경우 미세영역이 조대영역에 비해 과다하게 많은데 반해, 부산의 경우 큰 차이를 발견하기 어렵다. 비교적 오염이 적은 덕적도와 같은 곳에서 영역간 농도를 비교한 결과에서도, 부산지역과 마찬가지로 양 입경영역간 뚜렷한 차이를 발견하지 않은 것으로 보고되고 있다.<sup>6</sup> 이러한 결과를 감안하면, 미세영역의 농도가 증가하는 것은 서울과 같이 인위적 오염원의 영향에 민감한 지역에서 두드러진 현상으로 이해할 수 있을 것이다.

Table 1에는 각 지역에서 관측한 결과를 양 영역에서 관측된 이온의 절대 농도를 미세입자 영역 (fine particle fraction: PM2.5), 조대입자 영역 (coarse particle fraction: PM10 - PM2.5), 전체 입자 영역 (PM10)으로 구분하여, 각 영역별 절대 농도를 제시하였다. 그리고 이에 덧붙여, 미세/조대 영역간의 농도비인 f/c ratio도 동시에 제시하였다. 이온성분 중 황산염의 경우, 해수 중  $\text{Na}^+$ 대  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도비를 기준으로 해양성 황산염 (sea salt sulfate: SSS)과 비해양성 황산이온 (non-sea salt sulfate: NSSS)으로 구분해 주었다. 이와 같이 입경영역별 개별 성분의 농도비교에서 유의하여야 할 것은 PM10 - PM2.5의 농도차이로 정의되는 조대영역의 농도수치이다. 조대영역의 농도값은 성분에 따라 조금씩 차이가 있지만,  $\text{Na}^+$ , SSS 등과 같은 성분을 제외하면 거의 대부분의 성분에서 발생한다. 이러한 영향의 여파로 서울지역의 경우  $\text{NH}_4^+$ 가 5차례,  $\text{K}^+$ 이 3 차례 정도 결측치로 처리가 되었다. 이에 반해 부산의 경우,  $\text{K}^+$ 과 NSSS가 모두 7회씩 음의 농도로 계산되어, 결측치가 가장 많은 것으로

나타났다. 이와 같이 양 영역의 차이값으로 조대영역의 농도를 정의할 때, 음의 농도가 발생하는 현상은 과거의 선행연구들에서도 흔하게 발견된다. Li and Winchester<sup>7</sup> 등은 이러한 현상의 원인을 블랭크 측정과 관련된 오차 등의 요인으로 결부한 바 있다.

Table 1에 제시된 결과 중에서 PM10농도를 이용하여, 두 비교 대상지역에서 관측한 주요 성분의 농도를 비교하면, 성분별로 다양한 특성이 나타난다. 우선 양 지역에서 PM10 농도차이가 약 2배 정도가 날 정도로 서울 지역에 분진농도가 높은 현상은 여타 성분들에서도 뚜렷하게 확인이 된다. 실제 그러한 지역별 농도 차이는 일부 성분을 제외하고는 PM10의 지역간 농도차이 보다 더 현저하게 나타난다. 예를 들어, 바닷가에 인접한 부산지역의 경우, 그러한 지역적 특성을 쉽게 보여 줄 수 있는  $\text{Na}^+$ 과 SSS 같은 성분의 농도가 서울보다 두 배 가까이 높게 나타나는 현상을 제외하고는 거의 예외없이 서울지역에 비해 낮게 나타난다. 서울지역의 고농도가 뚜렷한 경향은 다수의 성분에서 거의 일관성있게 확인된다. 예를 들어, 암모니아의 경우 254 대 88  $\text{nequiv m}^{-3}$ 로 약 3배의 차이로 벌어지고,  $\text{K}^+$ 의 경우 9.7대 1.35  $\text{nequiv m}^{-3}$ 로 7배 정도의 차이를 보인다. 일부 예외적인 경우를 제외하고, 서울지역의 농도가 부산지역에 비해 현저하게 높게 나타나는 현상은 기본적으로 서울지역의 분진에 미세입자의 농도가 높고 또한 그에 따른 기여도의 차이가 상당 수준 반영된 것으로 볼 수 있다.

이와 같이 양 지역간 현저한 분포특성의 차이는 실제로 f/c 비값을 이용해서 비교해 보면, 대단히 뚜렷하게 나타난다. 예를 들어, 양 지역을 망라하고 대부분의 성분에서 f/c 비가 1.0을 초과하는 성분이 절대적으로 다수를 차지한다. 즉, 단순히 질량농도 뿐 아니라, 대부분의 성분들이 미세입자 영역에서 훨씬 고농도로 존재한다는 것을 알 수 있다. 이러한 차이에도 불구하고, f/c 비가 1.0 이하인 성분들은 상대적으로 드물게 나타나지만, 거의 일관성을 유지하고 있다는 점에 유의할 필요가 있다. 앞서 주로 해양의 영향을 반영하는 성분인  $\text{Na}^+$ 과 SSS와 함께,  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{Mg}^{2+}$  같이 지각성분의 영향을 반영하는 인자들에서 이러한 경향이 강하게 나타난다. 부산의 경우,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , SSS 등의 비값이 1.0보다 현저하게 낮고, 총음이온의 합을 이용한 비값도 1.0에 못 미치는 수준이다. 반면 서울에서는  $\text{Ca}^{2+}$ 가 0.48로 현저하게 낮고,  $\text{Mg}^{2+}$ 도 1에 못 미치는 수준으로 나타난 것이 유일하다.

Table 1. The concentrations of ionic species and relevant ratios measured from two study sites during Dec. 2002 (All concentrations except PM are neqiv m<sup>-3</sup>)

	Seoul				Busan			
	Mean±SD (Median)							
	Min-Max (N)							
	Fine	Coarse	PM 10	F/C ratio	Fine	Coarse	PM 10	F/C ratio
PM (mg m <sup>-3</sup> )	61.0±57.6 (44.1)	19.2±11.3 (18.5)	79.1±60.2 (66.7)	5.02±9.09 (2.60)	19.2±10.4 (17.3)	16.9±12.6 (14.3)	34.2±14.3 (28.5)	2.64±4.13 (1.29)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	229±146 (187)	53.5±63.0 (38.5)	254±179 (174)	12.1±15.4 (5.16)	57.4±57.8 (39.2)	40.9±29.1 (33.2)	88.0±51.8 (74.2)	3.17±4.16 (1.62)
Na <sup>+</sup>	8.14±5.11 (8.74)	10.9±8.91 (8.78)	19.1±11.1 (15.9)	1.38±1.79 (0.89)	11.3±11.2 (7.95)	24.0±20.6 (15.9)	35.3±31.0 (25.4)	0.48±0.37 (0.45)
K <sup>+</sup>	6.87±4.41 (6.31)	3.56±3.57 (2.59)	9.72±6.94 (7.92)	5.94±10.9 (2.30)	1.57±2.07 (0.83)	0.37±0.40 (0.20)	1.35±1.80 (0.92)	8.94±15.8 (1.66)
Ca <sup>2+</sup>	12.3±9.17 (10.6)	26.6±17.5 (22.3)	36.2±22.3 (32.7)	0.48±0.38 (0.37)	1.70±1.65 (1.33)	7.18±3.87 (6.63)	8.88±5.14 (7.70)	0.25±0.19 (0.17)
Mg <sup>2+</sup>	4.05±3.14 (3.24)	4.96±3.23 (4.74)	8.18±4.84 (7.74)	0.93±0.85 (0.69)	2.15±1.17 (1.43)	4.20±2.82 (3.57)	5.95±3.74 (4.57)	0.64±0.46 (0.53)
NSSS <sup>(1)</sup>	98.5±69.2 (74.2)	25.4±23.8 (17.4)	122±90.1 (95.7)	5.75±3.71 (4.59)	48.0±33.6 (44.0)	17.8±14.3 (14.1)	51.9±29.6 (42.3)	5.09±9.20 (1.30)
SSS <sup>(2)</sup>	0.98±0.61 (1.05)	1.32±1.07 (1.05)	2.29±1.33 (1.91)	1.38±1.79 (0.89)	1.35±1.35 (0.96)	2.89±2.47 (1.91)	4.24±3.73 (3.05)	0.48±0.37 (0.45)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	114±72.4 (81.8)	49.2±47.6 (34.9)	154±106 (113)	4.91±6.47 (2.53)	18.4±20.9 (16.9)	26.3±17.9 (31.7)	40.4±27.1 (34.1)	5.02±13.7 (0.46)
Cl <sup>-</sup>	46.0±37.2 (38.4)	13.6±14.0 (11.1)	57.9±48.3 (47.6)	12.8±29.1 (3.20)	20.0±17.8 (14.0)	22.6±17.6 (18.3)	40.3±26.0 (26.5)	1.29±1.28 (0.55)
∑(Cation)	261±154 (209)	108±90.1 (70.2)	327±211 (262)	3.26±1.65 (2.84)	74.1±65.2 (62.6)	75.8±39.9 (77.3)	139±67.3 (110)	1.15±1.45 (0.69)
∑(Anion)	259±149 (213)	93.8±79.9 (57.3)	336±211 (272)	3.73±1.80 (3.14)	87.8±66.7 (70.7)	74.6±37.9 (68.3)	137±67.3 (111)	0.97±1.33 (0.44)

이와 같은 차이의 영향을 일부 반영하듯이 양 지역의 총양이온 대 총음이온의 관계도 특이한 경향을 보여 준다. 예를 들어, 서울이나 부산지역 모두에서 영역별 양이온과 음이온의 농도합은 비슷한 수준을 보인다. 그런데 이들 각각에 대해 미세영역과 조대영역의 농도합을 비교하면, 완전히 또 다른 양상이 확인된다. 부산의 경우, 미세영역과 조대영역의 양이온들 또는 음이온들의 농도합에서 크다란 차이점을 발견하기가 쉽지 않다. 그 결과 부산에서는 양이온 합이나 음이온 합 모두에서 f/c 비가 1.0 부근에 근접하는 결과가 나타나는 것을 알 수 있다. 반면 서울의 경우, 양/음을 떠나 모두 f/c 비가 3.0을 초과할 정도로 큰 수치가 나타남을 알 수 있다. 이와 같은 결과의 차이는 음/양이온의 농도합에 대한 화학적 균형과 달리 미세/조대영역 간의 농도조성에는 그러한 균형이 반드시 유지되지 않을 수 있다는 것을 시사하는 것으로 사료된다. 그리고 이와 같은 물리적 일탈은 서울과 같이 인위적 오염원의 영향이 큰 지역에서 보다 더

강하게 일어날 가능성이 큰 것으로 추정된다.

### 3.2. 입자 조성에 대한 이온성분의 절대적 기여도에 대한 고찰

Table 2에는 개별 이온 성분들이 입자의 조성에 미치는 절대적인 영향을 파악하기 위하여, 앞서 언급한 성분들의 절대적 함량을 이용한 농도비를 %단위로 제시하였다. 이러한 비교를 위하여, 모든 개별 성분들에 대한 질량농도를 분진의 질량으로 나눈 후 %값으로 제시하였다. Table 2의 결과를 이용하여 양 지역간 그리고 입경영역간 조성특성을 비교하면, 여러 가지 차이점을 발견할 수 있다. 그러나 이런 차이점들에도 불구하고, 양 지역 모두 그리고 양 입경영역 모두에서 공통적으로 확인되는 점들도 몇 가지 뚜렷하게 나타난다. 예를 들어, 본 연구에서 관측된 주요 이온성분들의 농도는 모든 입경영역에서 상당 수준으로 분진의 질량을 구성하는 것으로 확인되었다. 단순히 Table 2에 제시된 평균 질량농도비 값을

Table 2. The PM-normalized mass-to-mass concentration ratios (in percent value) of all ionic species and their sums\*

	Seoul			Busan		
	Mean±SD (Median) Min-Max (N)					
	Fine	Coarse	PM10	Fine	Coarse	PM10
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10.7±6.59 (10.0) 0.44-30.1 (17)	4.61±6.41 (2.68) 0.11-21.9 (11)	6.65±3.30 (6.78) 0.72-14.0 (17)	5.73±4.09 (5.32) 0.32-14.2 (13)	5.42±4.95 (4.48) 0.30-14.4 (10)	4.86±2.20 (4.57) 2.45-9.10 (13)
Na <sup>+</sup>	0.43±0.26 (0.42) 0.08-0.96 (17)	1.84±2.48 (1.19) 0.22-10.5 (16)	0.67±0.30 (0.64) 0.10-1.21 (17)	1.82±2.55 (0.77) 0.02-8.89 (13)	9.00±13.3 (3.78) 0.09-46.5 (12)	3.15±3.27 (1.59) 0.15-10.6 (13)
K <sup>+</sup>	0.64±0.54 (0.48) 0.04-2.35 (17)	0.70±0.78 (0.44) 0.02-2.37 (13)	0.50±0.26 (0.55) 0.01-1.11 (17)	0.26±0.22 (0.19) 0.01-0.71 (13)	0.12±0.12 (0.11) 0.00-0.26 (7)	0.14±0.14 (0.10) 0.02-0.46 (13)
Ca <sup>2+</sup>	0.55±0.28 (0.48) 0.18-1.02 (17)	4.58±7.91 (2.85) 0.72-32.9 (15)	1.10±0.50 (1.01) 0.20-2.06 (17)	0.16±0.09 (0.15) 0.04-0.30 (13)	1.47±1.20 (0.94) 0.26-3.96 (12)	0.53±0.21 (0.49) 0.27-0.87 (13)
Mg <sup>2+</sup>	0.10±0.05 (0.09) 0.03-0.22 (17)	0.45±0.62 (0.29) 0.06-2.64 (15)	0.14±0.05 (0.16) 0.02-0.24 (17)	0.17±0.13 (0.13) 0.04-0.44 (13)	0.67±0.74 (0.32) 0.03-2.40 (11)	0.26±0.23 (0.16) 0.06-0.76 (13)
NSSS <sup>(1)</sup>	13.7±13.3 (9.84) 0.82-55.9 (17)	8.79±10.1 (5.29) 1.12-38.1 (15)	9.00±5.01 (7.76) 0.96-18.3 (17)	13.9±8.30 (14.4) 2.33-28.9 (13)	5.31±5.93 (2.81) 0.25-14.9 (6)	7.92±3.89 (8.24) 1.61-17.1 (13)
SSS <sup>(2)</sup>	0.11±0.07 (0.11) 0.02-0.24 (17)	0.46±0.62 (0.30) 0.06-2.65 (16)	0.17±0.08 (0.16) 0.02-0.30 (17)	0.46±0.64 (0.19) 0.01-2.23 (13)	2.26±3.33 (0.95) 0.02-11.7 (12)	0.79±0.82 (0.40) 0.04-2.66 (13)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	18.2±10.4 (16.9) 0.90-41.6 (17)	15.3±17.1 (11.2) 1.79-62.4 (14)	14.3±8.60 (13.6) 1.44-34.0 (17)	6.38±6.91 (4.40) 0.63-26.3 (13)	12.3±10.7 (8.81) 0.82-30.4 (10)	7.58±4.17 (5.84) 3.17-14.7 (13)
Cl <sup>-</sup>	3.51±1.91 (3.52) 0.38-8.42 (17)	2.35±1.89 (1.61) 0.35-5.87 (15)	2.78±1.47 (2.62) 0.46-5.91 (17)	4.17±3.20 (3.72) 0.29-9.27 (13)	7.71±8.03 (4.34) 0.45-21.8 (11)	5.05±4.08 (2.59) 1.25-12.0 (13)
Σ(Cation)	12.5±7.18 (12.1) 1.03-34.1 (17)	10.1±9.01 (7.05) 2.52-30.9 (9)	9.07±3.81 (8.91) 1.21-17.1 (17)	8.14±5.28 (8.84) 0.63-16.1 (13)	15.7±15.5 (10.5) 0.83-52.9 (12)	8.94±4.70 (8.21) 3.44-14.9 (13)
Σ(Anion)	35.6±21.4 (30.8) 2.15-97.4 (17)	25.4±24.2 (19.0) 4.33-89.9 (13)	26.3±12.1 (24.6) 3.02-48.2 (17)	24.9±15.8 (25.0) 3.25-61.9 (13)	22.3±18.9 (17.1) 0.72-56.8 (12)	21.3±9.41 (25.0) 6.99-37.0 (13)

이용하여 비교하면, 미세 (fine), 조대 (coarse), PM10 영역 질량 농도의 30 ~ 50% 수준까지 수용성 이온이 차지하는 것을 알 수 있다. 특히 서울과 같이 인위적 오염원의 영향이 큰 곳에서는 상대적으로 미세영역에서 수용성이온의 구성비가 크고 (양이온과 음이온의 합이 분진 질량의 절반에 가까운 총 48%를 설명), 반대로 부산의 경우 조대입자 영역 (37%)이 미세 영역 (33%) 보다 일정 수준 더 큰 것으로 나타난다. 과거에 Choi et al.<sup>8</sup>는 서울지역에서 황사와 비황사시에 분진의 조성을 PM10에 결합된 수용성 이온성분의 질량농도로 분석한 바 있다. 이들의 결과도 본 연구의 대상이 되는 서울은 물론 부산지역의 연구결과와도 상당 수준 유사성을 보인다는 것을 알 수 있다. 이들은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>등을 위시한 5 가지 양이온 성분과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 포함하는 두 가지 이온 성분의 농도를 정량하였다. 이들의 결과에 의하면 비황사시에 수용성 이온이 분진의 질량농도에 37.4%, 황사시에는 이 보다 조금 더 상승한 44.2% 를 차지하는 것으로 발표하였다. (그러나 이들의 연구결과에서 특이한 점은, 아주 강하게 황사가 발현할 때는 이러한 구성비

가 17.5% 수준으로 현저하게 떨어진다고 하였다.)

PM10을 기준으로 양 지역의 조성 기여도에 대한 경향성을 비교하면, 이러한 차이들을 보다 총괄적으로 구분할 수 있다. Table 2에서 양 지역의 관측결과에 대한 일관성은 또 다른 관점에서 다시 확인할 수 있다. 모든 입경영역에서 양이온의 경우 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 가장 큰 포션을 차지한다는 것을 확인할 수 있었다. 반대로 대부분의 비교에서, 음이온의 경우에는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 NSSS가 양적으로 가장 중요한 성분임을 확인할 수 있다. 양측 지역 모두에서 이들 다음으로는 Cl<sup>-</sup>가 가장 두드러진 성분으로 나타났다. 특히 부산지역의 경우, 조대영역에 국한지어 비교할 경우 해염의 주성분인 Cl<sup>-</sup>가 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 다음으로 비중이 크게 나타났다. 이러한 비교는 양적인 관점에서 분진을 구성하는 성분들간에 기여도의 차이가 상당히 크게 나타날 수 있다는 것을 뚜렷하게 확인시켜 준다. 미세와 조대 영역에 대한 구분없이 단순히 PM10을 기준으로 양이온이나 음이온의 포션을 비교하면, 양 지역 모두 거의 유사한 경향성이 나타난다. 서울이나 부산 모두에서 양이온의 합은 전체 PM10의 9%를 차지하는

수준이고, 음이온의 합은 20%를 상회하는 수준으로 나타났다. 그러나 이들 자료를 다시 입경영역별로 구분하여 비교하면, 양 지역간에는 확연한 차이가 나타난다. 서울지역의 경우, 양이온이나 음이온 모두 다 분진농도에 대비한 수용성 성분의 기여도가 미세영역에서 조대영역보다 큰 것으로 나타난다. 반면 부산지역의 경우, 이온성분별로 미세한 차이를 보인다. 양이온의 경우, 조대영역 (15.7%)이 미세영역 (8.14%)보다 두 배 가까이 기여도가 크다는 것을 알 수 있다. 반면 음이온의 경우, 미세영역 (24.9%)이 근소하게 조대영역 (22.3%)보다 우위를 차지하는 것으로 나타난다. 서울과 같이 인위적 오염원이 산재한 지역에서 나타나는 질량기여도의 특성은 일반적으로 미세입자 영역에 인위적 오염원의 영향이 크게 나타나는 경향을 잘 반영하는 결과로 사료된다. 반면, 부산과 같이 바닷가 지역에 인접한 경우, 양이온의 경우 해염의 조성과 같이 해수성 기원의 영향이 뚜렷하게 나타나지만, 음이온 성분의 경우 그러한 영향이 상대적으로 불확실하게 나타났다.

### 3.3. 입자의 조성에 대한 이온성분의 상대적 기여도에 대한 고찰

이온성분들 간에 대한 상대적인 농도비값은 최초에 이들 성분이 발생할 당시의 환경조건을 일정 수준 설명할 수 있는 증거가 함유되기도 한다. 특히 바닷가에 인접한 지역의 경우, 해수로부터 기원하는 분진이 상당수준 포함될 수 있기 때문에 이와 같이 성분들간의 상대적 관계는 여러 가지 의미를 내재할 수 있다. Table 3에는 입경영역별로 주요 이온성분들의 농도비를 계산하고, 그 결과를 해수의 이온조성비와 함께 요약정리하였다. 해수의 조성비와의 일치 여부 및 일탈 여부를 기준으로 여러 가지 발생원의 역할 등을 간접적으로 추정할 수 있다.

Table 3에 제시된 결과를 토대로 이론적인 해수중 이온의 농도비에 대하여 본연구에서 관측한 분진중 이온성분간의 농도비 간의 일치도를 비교해 보았다. 임의로 전자의 농도비에 대비한 차이가 50% 수준 이내로 근접하는 경우의 수를 비교하면, 부산지역과 서울지역간에는 큰 차이를 발견할 수 있다. 부산의 PM10 영역에서는 총 6개의 농도비 (Na/Cl, Na/Mg, Na/K, Mg/K, Cl/Mg, Cl/K)가 해수의 농도비에 근접하는 것으로 나타났다. 반면 동일한 기준을 서울 지역의 PM10에 적용하면, 총 3개의 농도비 (Na/Cl, Na/Mg, Cl/Mg)에서 해수의 결과와 유사

한 것으로 나타났다. 이와 같은 경향은 미세와 조대영역으로 구분할 경우, 훨씬 더 경감되는 것을 확인할 수 있다. 예를 들어, 부산지역의 경우 조대영역에서 4회로 줄어 들고 (Na/Cl, Na/Mg, Cl/Mg, Cl/SSS), 미세영역에서는 전무하다. 반면 서울지역의 경우 조대영역에서 단 한 차례 나타나는 것이 유일하다 (Cl/SSS). 이와 같은 비교에 의하면, 해수와 같은 발생원의 이온조성비는 미세나 조대영역과 같이 입자의 영역별로 구분되기 보다는 PM10과 같이 전체 영역에 포괄적으로 반영된다는 것을 알 수 있다. 또한 이처럼 성분들간에 대한 농도비의 비교에 대한 의미부여는 ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 을 제외한) 대부분의 양이온 성분들 그리고  $\text{Cl}^-$ 와 같은 음이온 성분들을 포함하는 몇몇 성분들에 국한되어 나타나는 것으로 확인된다. 이와 같은 현상은  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  등과 같은 성분들은 해수가 주요 발생원으로 기능하는 데 반해,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  등의 성분은 해수로부터도 발생하는 부분들 보다는 육상환경에서 추가적으로 작용하는 여타 배출원들의 영향에 보다 민감하게 종속되는 영향을 반영하는 것으로 사료된다.

이러한 인자들의 작용으로 인하여 해수중 이온비로부터 멀어지는 현상은 양 지역 모두 규칙적으로 나타난다. 일단 부산지역의 PM10결과에서 해수비로부터의 일탈은 거의 과다한  $\text{Ca}^{2+}$ 이온에 의해 설명할 수 있다. 예를 들어, 과다한  $\text{Ca}^{2+}$ 로 인해, (1) Na/Ca는 해수비 22.8에 비해 4배 작은 이온비 5.0, (2) Mg/Ca는 해수비 5.17에 비해 7배 가량 작은 이온비 0.77, (3) Ca/K는 해수비 2.02에 비해 7배 가량 큰 이온비 14가 나타났다. 그런데 흥미로운 사실은 이와 같은 일탈현상을 입자영역별로 비교해 보면, 완전히 정반대의 양상을 보인다는 점이다. 조대영역의 경우, PM10의 결과와 마찬가지로 과다한  $\text{Ca}^{2+}$ 으로 인한 영향이 확인한데, 반대로 미세영역의 경우 오히려  $\text{Ca}^{2+}$ 이 극단적으로 결핍된 현상이 뚜렷하다. 예를 들어, 위 3가지 예 중에서 Ca/K의 농도비는 미세영역에서 0.07을 보인 반면, 조대영역에서는 65.8로서 1000배 가까운 차이를 보인다. 이처럼 부산지역에서 나타나는  $\text{Ca}^{2+}$  관련 비의 일탈은 주로 조대영역의 과포화 와 미세영역의 결핍으로 설명할 수 있을 것으로 보인다.

서울지역의 자료에서도 어느 정도 이와 유사한 경향을 발견할 수 있다. 그러나 세부적인 경향은 부산에 비해 훨씬 더 복잡하게 나타난다. 예를 들어, 부산자료에서 확인한 바와 같이 과다한  $\text{Ca}^{2+}$ 으로 인해 비정상적 상태 (anomaly)가 나타나는데, 이러한 현상은  $\text{Ca}^{2+}$ 과 관

Table 3. The concentration ratios of ionic species measured from two study sites during Dec. 2002 (Refer to Table 2 for the original concentration units)

Item	Reference	Ionic concentration ratios in each particle size fraction of PM					
		1. Seoul			2. Busan		
		Fine	Coarse	PM10	Fine	Coarse	PM10
Na <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	0.86	0.26±0.24 (0.16) 0.05-0.78 (17)	2.26±3.57 (0.90) 0.25-14.1 (16)	0.50±0.41 (0.34) 0.14-1.80 (17)	0.61±0.62 (0.33) 0.03-1.70 (13)	1.16±0.64 (1.13) 0.26-2.19 (12)	0.84±0.45 (0.88) 0.14-1.73 (13)
Na <sup>+</sup> /Ca <sup>2+</sup>	22.8	0.76±0.44 (0.72) 0.18-1.67 (17)	0.49±0.40 (0.36) 0.13-1.52 (16)	0.65±0.54 (0.49) 0.28-2.37 (17)	11.5±16.7 (4.18) 0.09-59.2 (13)	3.73±3.90 (2.78) 0.19-14.7 (12)	5.0±5.26 (3.75) 0.37-19.0 (13)
Na <sup>+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	4.41	2.54±1.70 (1.86) 0.75-5.82 (17)	2.56±1.73 (2.10) 0.50-7.24 (16)	2.86±2.45 (2.11) 1.32-11.9 (17)	0.68±0.65 (0.56) 0.02-1.96 (13)	5.43±2.64 (5.07) 1.79-9.05 (11)	5.52±2.96 (5.39) 1.21-10.6 (13)
Na <sup>+</sup> /K <sup>+</sup>	45.9	3.24±6.90 (0.92) 0.17-29.4 (17)	7.15±9.22 (3.39) 0.74-27.4 (12)	2.51±2.09 (1.71) 1.04-9.69 (16)	0.04±0.03 (0.03) 0.01-0.09 (13)	113±112 (65.9) 34.8-335 (7)	51.5±44.7 (38.8) 4.25-131 (13)
Mg <sup>2+</sup> /Ca <sup>2+</sup>	5.17	0.35±0.20 (0.31) 0.13-0.87 (17)	0.21±0.13 (0.17) 0.03-0.53 (16)	0.24±0.12 (0.21) 0.10-0.63 (17)	14.6±22.7 (2.3) 0.75-68.2 (13)	0.63±0.56 (0.42) 0.11-2.08 (11)	0.77±0.60 (0.57) 0.30-2.41 (13)
Mg <sup>2+</sup> /K <sup>+</sup>	10.4	0.98±1.46 (0.54) 0.23-6.44 (17)	2.65±3.09 (1.62) 0.43-9.43 (16)	0.96±0.53 (0.91) 0.26-2.73 (17)	5.81±7.56 (3.95) 1.0-29.9 (13)	26.8±27.5 (19.4) 4.61-83.1 (7)	8.54±5.46 (7.4) 1.16-17.2 (13)
Ca <sup>2+</sup> /K <sup>+</sup>	2.02	3.17±4.02 (1.70) 0.58-17.6 (17)	18.4±25.8 (7.75) 0.25-14.1 (16)	4.82±4.09 (3.92) 1.11-18.9 (16)	0.07±0.07 (0.04) 0.004-0.20 (13)	65.8±69.0 (32.6) 5.11-179 (7)	14±11.4 (9.5) 3.51-35.4 (13)
Cl <sup>-</sup> /Mg <sup>2+</sup>	5.13	14.8±12.2 (10.9) 2.39-53.2 (17)	2.68±1.67 (2.72) 0.15-5.18 (16)	7.07±3.69 (6.0) 2.62-15.6 (17)	9.46±8.79 (7.03) 1.48-33.6 (13)	5.96±1.71 (5.35) 4.43-9.69 (10)	6.88±2.12 (7.22) 3.67-10.8 (13)
Cl <sup>-</sup> /K <sup>+</sup>	53.5	9.70±10.2 (7.94) 2.12-45.8 (17)	10.8±18.1 (3.60) 0.87-65.6 (13)	6.58±3.56 (6.43) 1.69-13.7 (16)	55.2±74.8 (17.7) 1.87-226 (13)	117±94.3 (83.9) 21.7-249 (6)	56.3±38.1 (56.4) 9.45-137 (13)
Cl <sup>-</sup> /SSS	9.67	59.5±41.6 (50.7) 10.7-166 (17)	12.2±10.1 (9.21) 0.59-32.7 (16)	27.0±17.5 (24.5) 4.61-59.9 (17)	61.5±79.3 (25.1) 4.89-263 (13)	11.7±9.2 (9.23) 4.34-31.5 (11)	15.6±14.9 (9.48) 4.81-58.2 (13)
Cl <sup>-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.17x10 <sup>5</sup>	0.44±0.30 (0.34) 0.11-1.11 (17)	0.82±1.28 (0.35) 0.03-4.58 (14)	0.41±0.23 (0.36) 0.14-0.80 (17)	2.33±3.69 (0.82) 0.27-14.0 (13)	1.50±1.72 (0.92) 0.16-5.34 (10)	1.56±1.79 (0.85) 0.22-6.45 (13)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.71	2.06±0.52 (2.23) 1.23-3.12 (17)	1.12±1.18 (0.90) 0.11-4.63 (12)	1.69±0.35 (1.71) 0.96-2.61 (17)	4.74±5.01 (2.68) 1.12-20.4 (13)	1.79±1.21 (1.66) 0.55-4.72 (10)	2.41±0.68 (2.27) 1.07-3.53 (13)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /SSS	5.9x10 <sup>5</sup>	427±478 (267) 24.5-1684 (17)	37.6±33.9 (25.7) 5.21-121 (12)	116±59.3 (106) 35.8-225 (17)	216±309 (60.0) 7.92-1089 (13)	26.5±25.2 (20.5) 0.72-82.7 (11)	47.9±54.4 (23.8) 2.91-206 (13)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NSSS	-	2.50±0.97 (2.52) 1.42-5.00 (17)	1.49±0.86 (1.39) 0.23-2.80 (11)	2.22±0.93 (2.01) 1.04-4.28 (17)	1.01±0.39 (1.13) 0.36-1.57 (13)	4.03±3.36 (2.69) 2.10-11.6 (7)	1.82±0.84 (1.63) 0.94-4.39 (13)
NSSS/NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	0.97±0.52 (0.92) 0.34-2.20 (17)	1.19±1.93 (0.50) 0.15-7.49 (14)	0.93±0.50 (0.86) 0.29-1.90 (17)	5.81±7.56 (3.95) 1.00-29.9 (13)	0.79±0.61 (0.58) 0.20-1.87 (6)	1.53±0.76 (1.56) 0.52-3.36 (13)
NSSS/SSS	-	208±280 (83.7) 17.0-1051 (17)	20.7±13.3 (19.0) 5.56-48.4 (16)	57.3±29.9 (54.3) 12-122 (17)	222±292 (46.0) 11.6-966 (13)	11.8±8.75 (9.73) 5.14-30.8 (7)	28.4±38.9 (15.4) 3.1-149 (13)
Σ(Cat.)/Σ(Ani.)	-	1.00±0.07 (0.98) 0.90-1.20 (17)	1.02±0.22 (0.96) 0.80-1.46 (10)	0.97±0.09 (0.97) 0.81-1.16 (17)	0.77±0.16 (0.81) 0.46-0.94 (13)	1.37±0.47 (1.22) 1.00-2.05 (4)	1.03±0.17 (1.01) 0.80-1.46 (13)

런된 모든 농도비 값을 보면, 미세영역과 조대영역에서 동시에 나타난다. 그리고 이러한 현상은 미세영역보다 조대영역에서 훨씬 더 강하게 일어난다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 K<sup>+</sup>과 연관된 모든 농도비에서도 거의 규칙적으로 동일한 양상으로 나타난다. 반면 이들 성분과 달리 Na<sup>+</sup>이나 Mg<sup>2+</sup>은 일정 수준 결핍된 효과가 농도비에 나타나는데, 여타 성분처럼 입경영역별 차이가 크게 뚜렷하지는 않다. 마지막으로 이와 같은 농도비의 일탈은 단순히 양이온들과 관련된 경우에만 발생하는 것이 아니라, Cl<sup>-</sup>와 같은 주요 음이온 성분에서도

확인할 수가 있다. 이 경우, 미세영역에서는 과잉분포하는 것이 뚜렷한데, 조대영역에서는 결핍되는 현상이 Cl<sup>-</sup>와 관련된 거의 대부분의 이온비에서 일관성있게 나타난다. 참고로 Cl<sup>-</sup>와 관련된 이러한 농도비 특성은 (일탈의 정도가 상대적으로 미미한) 부산지역의 결과에서도 뚜렷하게 확인할 수 있다. 조대입자에서 Na/Cl비가 1.16으로서 미세영역의 0.61에 비해 두 배 정도의 차이를 보이는 것을 알 수 있다 (Table 3). 참고로 앞에서 언급한 Ca<sup>2+</sup>에 비해, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 같은 성분의 경우, (해수 중에서 미량성분상태로 존재하지만) 분진 성분 중에

서는 주요 성분으로 자리잡기 때문에 (앞서 언급한 여타 성분들처럼 단순히 농도비에 대한 분석만으로) 해수의 농도비로부터 일탈되는 현상을 유사한 기준으로 설명하기가 곤란하다.

### 3.4. 통계적 분석에 기초한 이온의 조성에 대한 고찰

앞 절에서 각각의 이온성분별 분포특성을 절대적 및 상대적 관점에서 입경영역별로 비교한 결과는 분진의 발생특성과 관련된 여러 가지 중요한 요인들을 고찰할 수 있는 여러 가지 기초적인 정보를 제공해 주었다. 이들의 분포특성을 보다 세밀하게 고찰하기 위해서 여러 가지 통계적인 상관분석을 시도하였다. 우선 동일한 지역에서 관측된 동일한 입경내의 이온 성분들과 동시에 관측된 환경변수를 이용하여 상관성의 유무를 분석하였다. 그리고 상관성의 유무를 보다 객관적으로 비교할 수 있게끔 임의적으로 상관성의 강도를 상관성이 존재하지 않을 확률  $P < 10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  등의 기준으로 I, II, III 단계로 구분하였다. 이러한 분석결과를 전체적으로 보면, 몇 가지 특성이 나타난다.

어느 지역 또는 어느 입경 영역이든 대체로 유사한 결과가 확인되는 부분들이 있다. 예를 들어, 음이온이나 양이온 중에서 양적으로 가장 중요한 것으로 확인된 성분들 ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , NSSS,  $\text{Cl}^-$ )은 거의 일관성있게 양이온의 합 또는 음이온의 합과 강한 상관성을 보여 준다. 그러나 어떤 개별 이온성분들도 분진의 질량농도 (미세 또는 조대영역 모두에서) 및 주변 환경변수들과 강한 상관성을 보여 주는 예는 각각 없거나 또는 대단히 드물게 나타난다. 개별 성분들간의 관계를 보면, 이미 Table 3에서 농도비로 확인한 여러 성분들간의 관계에 대한 관점의 연장선상에서 유사한 경향성을 확인할 수 있다. 예를 들어, 부산 지역의 조대영역에서는  $\text{Cl}^-$ 는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  와 강한 상관성을 보이는 경향이 확인된다. 또한  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 와 같은 양이온 간의 강한 상관 관계 등도 확인된다. 대체로 강한 상관성을 보이는 경우의 빈도가 부산지역에 비해, 서울지역에서 빈번하게 나타났다. 따라서 서울의 조대영역에서 나타나는 결과는 부산지역의 조대영역에서 발견되는 경향과 어느 정도 유사성을 보이면서도, 상당한 차이가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 앞서서  $\text{Cl}^-$ 와 같은 성분이 일부 양이온 등과 강한 상관성을 보이는 경향이 서울의 조대영역에서도 보인다. 그렇지만, 인위적인 요인에 영향을 받아서

생성된 성분들간에 또는 이들과 기타 이온들과의 상관성이 빈번하게 확인된다. 예를 들어,  $\text{NH}_4^+$ 와 NSSS간에 또는  $\text{NO}_3^-$ 와 NSSS간에 강한 상관성이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 차이는 부산지역이 해수와 같은 자연적 발생원의 영향에 민감하게 조절되는데 반해, 서울은 보다 다양한 인위적 오염원의 영향이 강하고 또한 그러한 작용들이 조대입자의 생성에 영향을 미쳤다는 것을 시사하는 것으로 보인다. 이와 같이 인위적 오염원과 관련된 성분들간의 관계는 미세입자영역 간의 상관성 분석결과에서 보다 더 강하고 뚜렷하게 나타난다. 양 지역 모두에서  $\text{NH}_4^+$ , NSSS,  $\text{NO}_3^-$  간에는 강한 상관성이 동시에 존재하는 것을 확인할 수 있다. 반면 해수성분들과 뚜렷한 차이를 보이는  $\text{Ca}^{2+}$ 의 경우, 이들 성분들과의 관계가 상대적으로 큰 차이를 보인다. 부산지역의 경우,  $\text{Ca}^{2+}$ 이 위 3 성분과 어느 정도 강한 상관성이 확인되지만, 서울지역에서는 강한 상관성을 전혀 확인할 수가 없다. 대체로 미세영역에서는 인위적 발생원의 영향이 크게 나타나는데, 이와 같은 경향의 차이는 양 지역에 작용하는 발생원의 성격이 다르다는 점을 간접적으로 시사하는 결과로 볼 수 있을 듯 하다.

양 지역의 수용성 이온성분의 농도분포에 대한 조절 인자들의 특성을 보다 심층적으로 고찰하기 위하여, 각각의 지역에 대해 미세입자 영역과 조대입자 영역의 성분들 간에 존재하는 상관성의 유무 및 강도를 조사하였다. 이와 같은 분석결과에 의하면, 거의 정반대적인 상관성의 분포경향이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 예를 들어, 부산지역의 경우, 양 영역간에  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , SSS,  $\text{Ca}^{2+}$  등이 가장 강한 상관성을 보이는 원소들로 나타났다. 주로 해수성 기원의 영향이 강한 성분들이 양 영역들간에 높은 상관성을 보이는 것이 확인되었다. 그러나 서울 지역의 경우, 이들 성분에서는 전혀 강한 상관성의 존재를 확인할 수 없고, 그 대신에  $\text{NH}_4^+$ , NSSS,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ 와 같이 주로 인위적으로 발생하는 성분들에서 강한 상관성의 존재를 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 보면, 결과적으로 특정한 지역의 발생원과 관련된 정보는 양 입자 영역간의 상관성에서 가장 뚜렷하게 나타나는 것으로 유추할 수 있을 듯 하다. 양 지역에 대한 관측이 동일한 시간대에 이루어졌다는 점을 감안하여, 동일한 입경영역에 대해 양 지역간의 상관성의 유무를 비교 분석하였다. 앞서 동일한 지역에 대한 양 입경의 상관성 분석과는 완전히 다르게, 강한 상관성이 존재하는 경우의 발생경향이 완전하게 구분이

된다. 미세영역에서는 NSSS가 양 지역간에 강한 상관성을 보인 반면, 조대영역에서는  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  등에서 양 지역간에 강한 상관성이 확인되었다. 이러한 차이들을 정확하게 설명하기는 쉽지 않지만, 이와 같은 결과는 입자크기별로 중요한 발생원의 특성이 어느 정도 유사하다는 것을 시사하는 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 배출원의 특성이 상이할 것으로 예상되는 서울과 부산의 관측점을 중심으로 2002년 겨울철 기간 동안 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub> 시료를 채취하여, 이들에 결합된 수용성 이온성분의 농도분포를 관측하였다. 이들 분석결과를 다시 미세, 조대영역으로 구분하고, 각 크기 영역별 농도분포의 특성을 다양한 관점에서 비교분석하였다. 이러한 분석의 결과에 의하면, 양 지역의 농도분포에 영향을 미치는 여러 가지 특성의 차이들을 다양한 관점에서 확인할 수 있었다. 이러한 비교분석을 위해 각 이온 성분들이 입경영역별 절대 농도값, 양 입경간 조성비 (F/C ratio)를 기준으로 비교하였다. 이러한 분석 결과에 의하면, 서울지역의 경우,  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{Mg}^{2+}$ 과 같은 경우를 제외하고는 F/C비가 대부분의 성분에서 1.0을 초과하며, 인위적 오염원의 영향을 뚜렷하게 시사하였다. 반면 부산지역의 경우, 해염의 영향을 반영하듯이 F/C비가 1.0이하인 경우도  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , SSS 등에까지 빈번하게 확인되었다. 그러나 분진의 절대적 함량에 대비한 비율을 구하여, 각 성분의 기여도를 비교하였다. 이러한 결과를 보면 이온별로 그리고 입경영역별로 주 성분의 양상이 다양하게 나타난다는 것을 확인시켜 주었다. 예를 들어, 양이온의 경우, 부산지역의 조대입자에서는  $\text{Na}^+$  과  $\text{NH}_4^+$ 의 순으로 나타난 데 반해, 서울의 경우  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{NH}_4^+$ 이 아주 유사한 수준으로 가장 큰 비중을 차지하는 것으로 나타났다. 그리고 음이온의 경우, 부산에서는  $\text{NO}_3^-$  와  $\text{Cl}^-$  가 그리고 서울에서는  $\text{NO}_3^-$ 와 NSSS가 가장 중요한 것으로 나타났다. 그리고 미세입자에서는 양 지역 모두  $\text{NH}_4^+$ 의 비중이 가장 크게 나타났다지만, 지역간에 그 기여도는 큰 차이를 보였다. 그리고 음이온의 경우, 서울에서는  $\text{NO}_3^-$  와 NSSS의 순으로, 부산에서는 반대로 NSSS와  $\text{NO}_3^-$ 의 순으로 나타났다. 개별 성분들의 농도비를 입경영역별로 비교한 결과, 다양한 경향성을 확인할 수 있었다. 주로 부산의 경우, 대부분의 양이온 성분 및 염소이온들 간에 형성되는 농

도비가 해수 중 이온성분들 간의 비와 유사한 경향을 보였다. 그러나 이러한 경향을 벗어나는 사례는  $\text{Ca}^{2+}$ 의 이상분포로 설명할 수 있었는데, 특히 조대입자에서는 과잉인 반면 미세영역에서는 오히려 결핍되는 경향이 뚜렷했다. 반면 서울지역의 경우, 단순히 한 개 성분의 결핍이나 과잉에 의한 것 보다는  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 를 위시한 훨씬 더 다양한 성분들이 이상 분포를 보이는 것으로 설명할 수 있었다. 이러한 경향성은 입경별 자료를 이용한 상관분석결과 등에서도 여러 각도로 확인할 수 있었다. 특히 부산지역과 같이 해염의 영향이 바로 나타나는 지역에서는 조대영역에서 해염을 구성하는 주요 이온성분들간에 강하게 상관성이 형성되는 것으로 나타났다. 반면 부산의 미세영역 및 서울의 모든 영역에서는 이러한 경향성 보다는 주요 인위적 성분으로 볼 수 있는  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , NSSS,  $\text{Ca}^{2+}$  등 간에 복합적인 형태로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구를 후원해 주신 CORE UNIVERSITY PROGRAM에 깊은 사의를 표하는 바이다.

#### 참고 문헌

1. W.K. Modey, Y. Pang, N.L. Eatough, D.J. Eatough, *Atmos. Environ.*, **35**, 6493(2001).
2. F. Raes, R.V. Dingenen, E. Vignati, J. Wilson, J-P Putaud, J.H. Seinfeld, P. Adams, *Atmos. Environ.*, **34**, 4215(2000).
3. A. J. Butler, M.S. Andrew, A.G. Russel, *J. Geophys. Res.*, **108**(D7), 8415(2003).
4. P. Formenti, W. Elbert, W. Maenhaut, J. Haywood, S. Osborne, M.O. Andreae, *J. Geophys. Res.*, **108**(D13), 8488(2003)
5. K.-H. Kim, G.-H. Choi, C.-H. Kang, J.-H. Lee, J Kim, YH Youn, SR Lee, *Atmos. Environ.*, **37**(6), 753(2003).
6. S.-B. Lee, G-N Bae, K-C Moon, Y. P. Kim, *Atmos. Environ.*, **36**, 5427(2002).
7. S.-M. Li, J.W. Winchester, *Atmos. Environ.*, **23**(11), 2387(1989).
8. J.C. Choi, M. Lee, Y. Chun, J. Kim, S. Oh, *J. Geophys. Res.*, **106**(D16), 18067(2001).