



춘천시 대기 중 PM_{2.5} 및 금속성분의 장기간 농도 특성

Long-term Characteristics of PM_{2.5} and Its Metallic Components in Chuncheon, Korea

변진여 · 조성환[†] · 김현웅^{††} · 한영지^{1)*}

강원대학교 환경학과, ¹⁾강원대학교 농업생명과학대학 환경융합학부

(2018년 3월 5일 접수, 2018년 4월 3일 수정, 2018년 4월 13일 채택)

Jin-Yeo Byun, Sung-Hwan Cho[†], Hyun-Woong Kim^{††} and Young-Ji Han^{1)*}

Department of Environmental Science, College of Natural Science, Kangwon National University

¹⁾*Department of Environmental Science, College of Agriculture and Life Sciences,*

Kangwon National University

(Received 5 March 2018, revised 3 April 2018, accepted 13 April 2018)

Abstract

In this study, PM_{2.5} samples were collected during approximately 3 years in Chuncheon, a small residential and tourist city, in Korea. The average PM_{2.5} concentration was 26.9 µg/m³, exceeding the annual national air quality standard. PM_{2.5} showed typical seasonal variation, having higher concentration in winter and lower concentration in summer. Sixteen metallic elements in PM_{2.5} were also analyzed, and K was the highest contributor especially in late fall and winter. In addition, K considerably increased for the top 10% of PM_{2.5} samples and showed the highest correlation coefficient with PM_{2.5} among all other metallic elements. These results suggest that the combustion of agricultural residue and other biomass, the major source of K was likely to be important to high PM_{2.5} concentration events in this city. Crustal elements including Al, Fe, Si, Ti, Mg showed high concentration in spring while Cr, Cu and Ni were relatively consistent throughout a year. Principal component analysis was used to trace the sources, and soil re-suspension, combustion of biomass and fossil fuels, and asphalt concrete production were identified as the main sources of PM_{2.5}.

Key words : PM_{2.5}, Metallic elements, Potassium, Biomass burning, Chuncheon

1. 서 론

초미세먼지(PM_{2.5})란 공기역학적 직경이 2.5 µm 이

하인 입자를 말하며, 자연적 또는 오염원으로부터 배출되어 가시거리를 감소시키고 인간의 호흡기 및 심혈관계 질환을 유발시킨다. PM_{2.5}는 대기 중 제거가 어려우며, 질량대비 비표면적이 높아 입자 표면에 각종 유해가스와 중금속 등의 흡착이 용이하기 때문에 공기역학적 직경이 10 µm 이하인 PM₁₀보다 인체에 미치는 영향이 크다(Lim *et al.*, 2015). 특히 PM_{2.5} 내 Cu, Zn,

[†]Current address: Singhaeng Company

^{††}Current address: Department Air Quality Research Division, Climate and Air Quality Research, National Institute of Environmental Research

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)33-250-8579, E-mail : youngji@kangwon.ac.kr

Cd, Pb, Cr과 같은 독성 중금속 성분들은 인체 건강에 유해한 영향을 줄 수 있다(Gavett *et al.*, 2003).

화학 성분 연구는 미세먼지에서 무기성분과 유기성분 오염물질의 조성과 함량을 평가하는 것으로 구성된다(Dong *et al.*, 2012; Callén *et al.*, 2009). PM_{2.5}를 구성하는 성분에는 Al, K, Ca, Si, Pb 등과 같은 금속성분, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 등과 같은 이온성분, 그리고 유기탄소(organic carbon, OC)와 무기탄소(elemental carbon, EC)와 같은 탄소성분이 있다. PM_{2.5}를 구성하고 있는 화학물질의 성분과 농도에 따라 인체에 미치는 영향이 다르다고 알려져 있다(Shin, 2007). 금속성분은 배출원에 따라 구분할 수도 있는데, 크게 자연적 기원 배출원으로부터 배출되는 Al, Mg, Si, K, Ca 등과 인위적 기원 배출원으로부터 배출되는 Cu, Zn, Ni, Pb 등이 있다. 그러나 항상 원소들을 자연적 혹은 인위적 배출원에 따라 명확하게 구분할 수 있는 것은 아니다. 닭고기와 오리고기구이와 같은 육류구이와 같은 연소에서 배출되는 주요 성분으로 K과 Cl이 있으며(Kang *et al.*, 2014), 인위적 배출기원의 K의 경우, 바이오매스 연소, 목재 연소, 육류구이 등이 주요 배출원으로 알려져 있다(Park and Kim, 2005).

환경부 대기환경 연·월보의 2016년 PM₁₀과 PM_{2.5}의 연평균 농도를 확인해보면 대도시인 서울의 경우 PM₁₀과 PM_{2.5}의 농도가 각각 48 µg/m³, 26 µg/m³이며, 공업지역인 인천의 PM₁₀과 PM_{2.5} 농도는 각각 49 µg/m³, 26 µg/m³이다. 본 연구가 이루어진 춘천은 우리나라의 다른 주요 도시에 비해 인위적 배출원이 적은 곳임에도 불구하고, PM₁₀과 PM_{2.5} 농도는 각각 53 µg/m³, 26 µg/m³로, 다른 대도시나 산업도시에 비해 PM₁₀와 PM_{2.5}가 오히려 높거나 비슷한 농도를 보였다. 따라서 춘천시의 PM_{2.5} 농도는 우리나라의 대도시나 산업도시와는 다른 양상을 보일 것으로 판단된다. 춘천시는 태백산맥의 서쪽에, 수도권과 중국의 동쪽에 위치하며, 영서 지방의 거점 도시이다. 또한, 해발고도 1,000 m 이상의 태백산맥 지맥에 둘러싸인 분지형태이기 때문에 바람의 순환이 더디며, 소양호, 춘천호, 의암호와 같이 여러 호수가 존재하기 때문에 안개가 빈번하게 발생한다.

본 연구에서는 중소도시인 춘천에서 약 3년간에 걸쳐 PM_{2.5}의 질량농도 및 PM_{2.5}를 구성하는 금속성분의 농도를 측정하였다. 이를 통해, 춘천시 PM_{2.5}의 배출원을 추정하고 이에 대한 향후 관리방안을 마련하기 위

한 정보를 제공하고자 한다.

2. 연구 방법

2.1 시료 채취 및 기간

본 연구는 강원도 춘천시 강원대학교 자연과학대학 2호관 옥상(37.52°N, 127.44°E)에서 진행하였으며, 시료 채취기간은 2012년 4월부터 2015년 1월까지, 2015년 7월부터 12월까지로, 주로 3일에 한 번씩 24시간 동안(00:00~00:00) 채취하였다. 채취된 시료의 개수는 총 331개이다. 시료 채취 장소인 춘천은 중소도시로서 중대규모 인위적 배출원이 존재하지 않아 국립환경과학원의 대기정책지원시스템(Clean Air Policy Support System, CAPSS)에 따르면 2014년 연간 PM_{2.5} 배출량은 80,166 kg에 불과하다. 그러나 수도권의 동쪽에 위치해 있어 서풍이 불 때 오염물질의 중장거리 이동의 영향을 받을 수 있으며, 산으로 둘러싸인 분지지대이기 때문에 풍속이 낮고 공기가 정체되어 있다는 특징이 있다. 본 연구에서의 시료 채취 방법은 미국 환경청의 대기 중 미세입자의 측정 방법(U.S. EPA, 1999. Compendium Method IO-4.2)을 따랐다. 대기 중 PM_{2.5} 채취에 사용된 기기는 PMS-103 (APM Engineering, Korea)으로 16.7 L/min의 채취 유량을 가지며 Teflon 필터(Whatman, 47 mm, 공극: 2 µm)를 장착하여 사용하였다. 시료 채취 전·후로 필터는 24시간 동안 데시케이터에 보관하여 항량·건조시킨 후, 검출한계 10⁻⁵ g인 화학저울(Sartorius CP225D)을 이용하여 정량하였다. 기상 자료는 춘천기상대에서 측정된 자료를 이용하였다.

2.2 시료 추출 및 분석

2012년 4월부터 2014년 7월까지의 시료는 ED-X-ray 형광기(Energy Dispersive X-ray Fluorescence)를 사용하여 분석하였으며, 2014년 8월부터는 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS)로 분석하였다. 총 16개 항목(Al, As, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Ti, Zn, Ca, K, Mg, Na, Si)에 대하여 분석하였다. XRF는 시료의 전처리가 불필요한 비파괴 분석법으로 형광을 이용하여 시료 속에 있는 미지의 원소를 정성, 정량 분석하는데 사용하는 기기이며, ICP-MS는 유도플라즈마에 의해 이온화

Table 1. Summarized QA/QC results for metallic elements.

Element	Al	As	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	Ti	Zn	Ca	K	Mg	Na	Si	
XRF	MDL (ng/m ³)	2.0	0.2	0.5	1.0	27.5	1.8	0.6	4.8	0.3	0.9	4.9	35.0	3.8	20.2	15.2	19.0
	Percent BDL ^a	0.5	13.0	24.7	46.9	9.6	3.4	38.4	14.9	0.0	11.2	8.7	11.5	2.6	4.9	3.5	0.5
	RPD (%)	3.4	38.3	12.1	8.1	1.5	9.4	8.5	16.0	47.8	11.4	7.6	15.3	5.6	8.5	8.4	6.8
ICP-MS	MDL (ng/m ³)	17.5	0.5	0.5	1.0	22.0	0.5	0.6	3.2	0.4	0.9	8.7	31.8	3.5	10.7	8.9	8.0
	Percent BDL ^a	6.1	4.8	8.9	10.4	6.1	4.3	20.6	20.9	23.2	8.7	8.0	15.0	8.0	18.2	14.0	0.0
	RPD (%)	3.0	9.2	1.7	6.3	2.9	1.9	10.9	0.9	26.0	2.8	2.3	0.6	0.4	8.3	0.6	1.4

^aBDL indicates the percentage of the number of below detection limit observations.

된 조사대상물질의 이온을 질량분리기를 이용하여 분리한 후 검출기로 정량하는 방법이다. ICP-MS로 분석하기 위해서 Teflon 필터를 네 조각으로 자른 후, 마이크로웨이브용 테플론 용기에 넣고 혼합산 (5.55% HNO₃ + 16.75% HCl) 10 mL을 가하여 마이크로웨이브를 사용하여 20분간 시료를 용출하였다. 마이크로파 조사가 끝나면 압력을 낮추고 용기를 상온으로 냉각시킨 후 테플론 주사기와 PTFE 주사기 필터(공극: 0.45 μm)를 사용하여 여과하였다. 그 후 혼합산(3% HNO₃ + 8% HCl) 5 mL로 주사기 필터를 린스한 후 앞의 여액에 합치고 초순수 5 mL를 가하여 최종적으로 총 20 mL의 분석용 시료로 만들었다.

2.3 QA/QC

시료 채취 및 분석에 사용한 모든 도구는 Alconox 세제와 초순수로 세척 후 사용하였고 실험 준비는 나이트로 니트릴 장갑(Microflex® Supreno™ powder-free nitrile gloves)을 장착 후 무균대에서 실행하였다. PM_{2.5} 중량농도는 무게를 측정하기 전·후로 데시케이터에서 항온항습 후, 화학 저울을 이용하여 필터마다 각각 3번씩 측정하여 그 평균값을 이용하였다. 데시케이터에 이상이 없는지 확인하기 위해 비교 Teflon 필터를 데시케이터에 항상 보관하고 매 실험마다 함께 측정하였다. PM_{2.5} 중량농도와 금속성분에 대한 현장 공시료(field blank)는 6개 시료 채취마다 한 번씩 채취하여 실제 시료의 농도를 보정하였다. PM_{2.5} 농도에 대한 현장 공시료 값은 1.4 μg/m³로 나타났다.

본 연구에서는 전체 시료개수의 약 2/3는 ED-XRF로 분석하고 나머지 1/3의 시료에 대해서는 ICP-MS를 이용하여 분석하였기 때문에, 두 기기의 감도 차이로 인한 일부 성분의 농도 차이가 야기될 수 있을 것으로 판단된다. 두 분석기기의 검출한계(method detection limit:

MDL), 이중시료(duplicates)의 상대백분율편차(relative percent difference: RPD), 그리고 검출한계 미만의 시료개수를 표 1에 각각 나타내었다. 모든 성분의 검출한계는 현장 공시료의 표준편차의 3배로 계산하였고, 이중시료 분석의 개수는 총 23 set이었다. 본 논문에서 보여주는 모든 자료는 공시료를 보정한 값이며, MDL 이하 값은 MDL의 20%로 대체하였다. 표 1에 나타난 바와 같이, XRF와 ICP-MS의 MDL은 대부분의 성분에서 유사한 수준으로 나타났으나, Mn, Mg, Si 등의 지각성분은 대체로 XRF의 MDL이 높게 나타났다. 그러나 시료 내 지각성분의 농도가 상대적으로 높기 때문에 MDL 이하로 나타나는 시료 개수는 큰 차이를 보이지 않았다. Cr, Cu, Ni은 XRF로 분석한 시료 중 MDL 이하로 농도 값이 나타난 시료의 개수가 ICP-MS로 분석한 시료보다 상당히 높게 나타나, 두 기기의 분석 조건 및 상태의 차이로 인한 것일 수 있다고 판단되며 세 성분의 농도 결과를 해석할 때 주의하여야 한다. 또한 Si의 경우 일반적으로 산추출 효율이 높지 않아 제시된 ICP-MS의 결과는 신뢰성이 낮다고 볼 수 있다.

2.4 통계분석

PM_{2.5} 내 금속성분의 상관관계 분석 및 주성분 분석(principal component analysis, PCA) 등 통계분석은 SPSS Statistics 23 통계분석 프로그램을 이용하였다. 자료가 정규분포를 따르지 않았기 때문에 비모수 상관분석을 실시하였다.

3. 결 과

3.1 전체 기간에 대한 PM_{2.5} 질량농도

전체 연구 기간 동안 측정된 PM_{2.5} 평균농도는 26.9

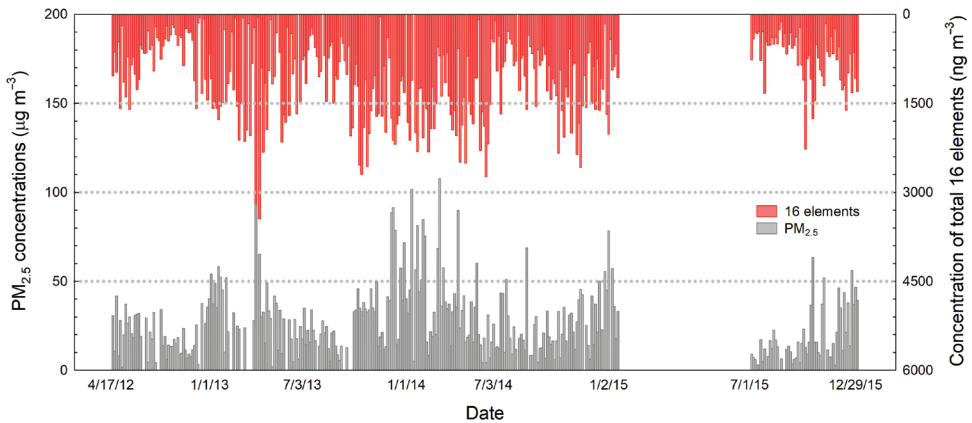


Fig. 1. Daily concentrations of PM_{2.5} and Σ16 metallic elements.

Table 2. Seasonal PM_{2.5} concentrations in Chuncheon and other cities in Korea.

Site	Chuncheon	Seoul	Incheon	Chungju	YongIn	Gwangju
Reference	This study	Jeon <i>et al.</i> , 2015	Jeon <i>et al.</i> , 2015	Kang <i>et al.</i> , 2015	Lim <i>et al.</i> , 2015	Yu <i>et al.</i> , 2015
Spring	31.6	28.6	25.1	47.7	54.2	40.8
Summer	17.4	21.2	16.7	47.6	29.8	33.7
Autumn	19.1	20.5	17.5	52.6	41.3	23.0
Winter	39.5	40.5	25.8	44.8	50.4	41.3
Summer/Winter ratio	0.44	0.52	0.65	1.06	0.59	0.82

µg/m³로 나타나 우리나라의 연평균 대기환경기준치 (25 µg/m³)를 초과하였다. 2012년, 2013년, 2014년, 2015년의 PM_{2.5} 농도는 각각 평균 19.8 µg/m³, 31.0 µg/m³, 30.3 µg/m³, 20.1 µg/m³로 나타났는데, 2012년의 경우 4월부터 12월까지만 시료를 채취하였으며 (n=76) 2015년은 1월과 7~12월 동안 시료를 채취하였기 때문에 (n=63) 봄과 겨울의 자료가 누락되어 연평균 농도가 2013년과 2014년에 비해 다소 낮게 나타났다. PM_{2.5}의 농도는 2013년~2014년 겨울철이 특히 높게 관측되었고(그림 1), 이 기간 동안의 평균 PM_{2.5} 농도는 51.6 µg/m³로 2012~2013년 겨울의 평균 농도(37.3 µg/m³) 및 2014~2015년 겨울의 평균 농도(35.9 µg/m³)에 비해 유의하게 높았다(*p*<0.1). 본 연구에서 채취한 전체 시료의 11%가 우리나라의 일평균 환경기준치(50 µg/m³)를 초과하였으며, 미국 NAAQS (national ambient air quality standard) 일평균 기준치인 35 µg/m³를 초과하는 시료는 전체의 32%로, 춘천의 PM_{2.5} 농도는 상당히 높은 수치를 나타냈다. 또한, 우리나라의

일평균 기준치를 초과한 시료 중 87.1%가 겨울(12~2월)과 봄(3~5월)에 나타나 계절적 편차가 큼을 알 수 있었으며, 특히 2013년~2014년 겨울철에는 기준치를 초과하는 시료의 빈도수가 매우 높았다.

연구 기간 동안의 봄, 여름, 가을, 겨울의 PM_{2.5} 농도는 각각 31.6 µg/m³, 17.4 µg/m³, 19.1 µg/m³, 39.5 µg/m³로 나타나(표 2), 전형적으로 여름철 저농도 및 겨울철 고농도를 보였다. 비슷한 시기에 측정된 우리나라 타 도시의 PM_{2.5} 농도와 비교해볼 때, 충주를 제외한 타 도시도 마찬가지로 여름철 저농도 및 겨울철 고농도를 나타냈다. 이는 우리나라 특성상 여름철에 집중적인 강우가 발생하고 다른 계절에 비해 남풍 및 동남풍의 빈도수가 높아 중국으로부터의 장거리 이동 영향이 감소하기 때문으로 판단된다(NIER, 2013). 겨울철에는 난방연료의 연소 등이 활발하고 잦은 편서풍으로 인한 중국 배출원의 영향, 그리고 낮은 대기혼합고도로 인해 높은 농도가 나타나는 것이 일반적이다(NIER, 2013). 그러나 춘천은 여름철과 겨울철의 PM_{2.5} 농도 비율이

0.44로, 타 도시에 비해 두 계절 간 농도 차이가 더 뚜렷하게 나타났다(표 2). 이러한 결과는 춘천의 경우 국지 배출원이 타 도시에 비해 PM_{2.5} 농도에 미치는 영향이 적고 중장거리 이동 등 계절별 변이가 큰 요인에 의한 영향이 상대적으로 크기 때문으로 판단된다.

3.2 대기 중 금속성분의 검출

측정기간 중 PM_{2.5}의 금속성분은 PM_{2.5}의 4.6%로 나타났다으며, 16개 전체성분의 총 농도의 변화는 PM_{2.5}의 질량농도와 마찬가지로 여름에 주로 낮은 농도를 나타냈으나 나머지 세 계절에 대해서는 변화가 크게 두드러지지 않았다(그림 1). 분석된 금속성분 중 Al, Fe, Si, K는 모든 연도에서 가장 높은 값을 나타냈다(표 3). Si의 경우 질산 및 염산에 의한 추출률이 높지 않다고 알려져 있기 때문에, ICP-MS로 분석한 2014년 8월 이후의 농도는 과소평가되었을 가능성이 높다.

인위적 배출원의 영향을 판단하기 위해 입자 내 성분의 농축 인자(Enrichment Factors, EFs)를 식(1)을 사용하여 계산하였다(Chen *et al.*, 2008; Zheng *et al.*, 2004).

$$EF = \frac{(C_i/C_R)_{sample}}{(C_i/C_R)_{crust}} \quad (1)$$

C_i와 C_R은 각각 해당성분의 질량농도와 기준성분의 질량농도를 나타내며, (C_i/C_R)_{crust}는 Mason and Moore (1982)가 제시한 평균 지각 함량값으로 사용하였다. 본 연구에서는 상대적으로 함량 변화 및 편차가 작은 Al을 기준성분으로 두었다. 일반적으로 EF 값이 1보다 낮으면 지각으로부터의 배출에 기반을 둔 원소이며, EF 값이 10보다 크면 인위적 기원으로부터의 배출되는 기여도가 상당한 부분을 차지한다는 것을 나타낸다. 가장 낮은 EF 값은 Si 0.7로 지각으로부터 나왔다는 것을 확인하였다. 낮은 EF 값을 가진 성분은 Ti (1.7), Mg (1.7), Fe (2.2), Ca (2.6), Na (2.8)로 확인되어 지각으로부터 기원한 성분이라고 판단되었으며, K의 경우 EF 값이 8.2로, 지각성분과 인위적 성분 기준인 10에 가까워 지각에 기반을 둔 성분이지만 인위적 기원으로부터도 배출될 수 있다는 것을 보여주었다. Cr, Cu, Ni, Zn의 경우, 높은 EF (>30)를 가져, 인위적 기원으로부터 배출되는 성분이라 판단하였다. 자동차 등 인위적 배출원이 주요 원인인 성분 중 가장 높게 나타나는 성분들은 Zn (46.6 ng/m³)과 Pb (27.2 ng/m³)으로 나타났다(표 3).

계절별로 분석된 16개 금속성분의 총합은 봄 1347.1 ng/m³, 여름(6~8월) 749.4 ng/m³, 가을(9~11월) 1067.5 ng/m³, 겨울(12~2월) 1247.2 ng/m³로 봄에 가장 높은

Table 3. Yearly averaged concentration of metallic components in PM_{2.5} in Chuncheon. (unit: ng/m³)

N	2012.4~12		2013		2014		2015.1 & 7~12		Total	
	Mean ± S.D.	Mean ± S.D.	Mean ± S.D.	Mean ± S.D.	Mean ± S.D.	Mean ± S.D.	Mean ± S.D.	Mean ± S.D.	Mean ± S.D.	
Al	303	88.1 ± 77.9	134.9 ± 113.2	94.6 ± 72.3	69.6 ± 75.7	99.7 ± 90.2				
As	313	0.6 ± 0.7	6.8 ± 11.6	13.8 ± 14.7	2.4 ± 2.1	7.3 ± 11.9				
Cr	298	0.7 ± 0.5	1.3 ± 1.0	17.8 ± 32.3	10.1 ± 8.2	8.6 ± 20.4				
Cu	324	2.7 ± 3.1	2.4 ± 3.5	6.5 ± 9.1	6.2 ± 3.9	4.5 ± 6.3				
Fe	302	75.8 ± 61.4	137.7 ± 107.1	189.1 ± 171.3	82.4 ± 52.4	133.0 ± 128.7				
Mn	319	4.8 ± 3.3	18.7 ± 20.4	15.0 ± 15.8	4.8 ± 3.7	12.4 ± 15.8				
Ni	305	1.0 ± 1.1	1.8 ± 2.1	4.3 ± 7.2	4.5 ± 7.1	3.1 ± 5.6				
Pb	317	8.2 ± 8.3	34.2 ± 34.0	39.1 ± 39.3	12.4 ± 11.6	27.2 ± 32.6				
Se	222	0.8 ± 0.4	1.4 ± 0.8	1.9 ± 2.1	1.5 ± 1.1	1.4 ± 1.3				
Ti	321	7.0 ± 5.5	14.6 ± 16.1	8.1 ± 7.0	3.1 ± 2.6	8.9 ± 11.0				
Zn	320	14.4 ± 10.9	61.0 ± 35.1	53.0 ± 41.2	39.8 ± 42.3	46.6 ± 39.5				
Ca	313	58.7 ± 56.1	123.2 ± 106.2	138.1 ± 128.7	108.8 ± 104.7	114.3 ± 110.6				
K	307	116.1 ± 80.5	271.7 ± 209.0	367.5 ± 237.5	199.8 ± 165.7	260.7 ± 213.9				
Mg	291	37.0 ± 27.3	62.0 ± 47.8	30.5 ± 44.0	37.5 ± 18.7	43.3 ± 42.0				
Na	314	52.9 ± 38.9	101.7 ± 63.2	103.5 ± 101.1	107.5 ± 132.6	95.2 ± 92.8				
Si	299	191.1 ± 144.7	379.7 ± 292.8	233.1 ± 185.5*	48.6 ± 27.0*	234.0 ± 233.1				

*Since Si is considered to be not effectively extracted by HNO₃ and HCl the reported Si concentrations are likely to be underestimated since August, 2014.

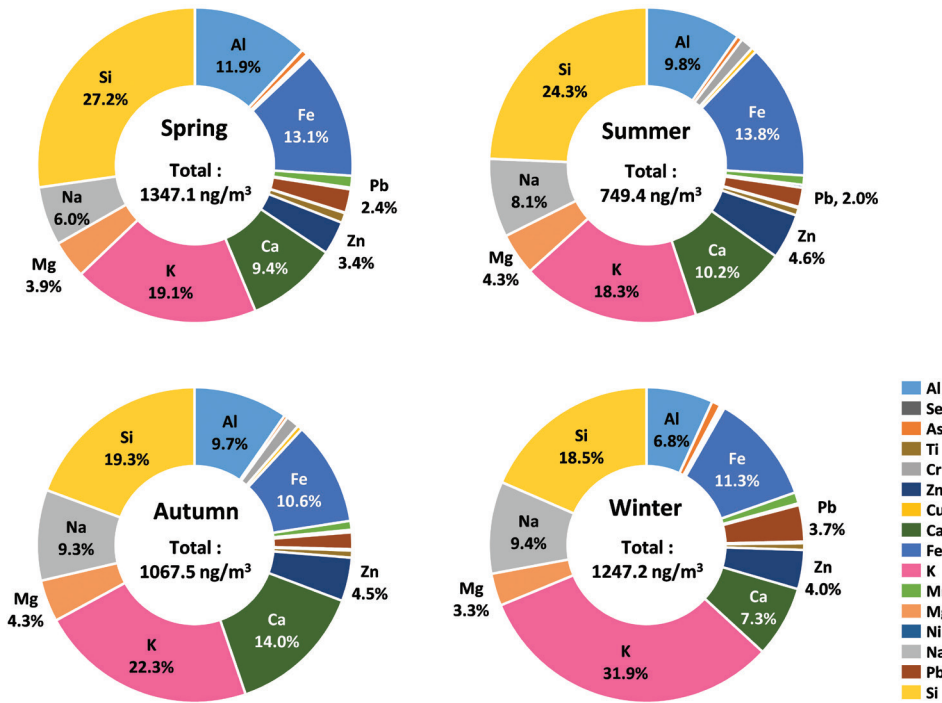


Fig. 2. Seasonal mass fraction (%) of metallic components in PM_{2.5}.

농도를 나타냈으나, PM_{2.5}에 대한 16개 금속성분의 전체 기여율은 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 4.3%, 4.3%, 5.6%, 3.2%로 가을에 가장 높은 비율을 나타내었다. 16개 금속성분 전체에 대한 각 성분의 비율을 계절별로 살펴보면, 봄에는 3가지 지각성분, Si, Al, Fe이 전체의 50% 이상을 차지했으나 겨울철에는 전체의 36.6%까지 감소하였다(그림 2). 반면, 겨울철에는 K가 31.9%까지 크게 증가하였고 가을철 역시 높은 비율(22.3%)을 나타내었다. PM_{2.5} 농도에 대한 K의 기여율도 봄과 여름에는 약 0.8%에 불과하였으나 가을철에는 1.2%, 겨울철에는 1.0%로 증가하여, 가을과 겨울에 K를 배출하는 배출원의 영향을 크게 받는 것으로 판단된다.

계절별로 각 성분의 농도 특징을 살펴보면 지각성분인 Si, Fe, Mg, Ti, Mn, Al은 봄에 가장 높은 농도를 나타내(그림 3)겨우내 얼어있던 토양이 녹으면서 발생하는 비산 먼지나 중국으로부터의 황사의 영향이 큰 것으로 생각된다. 반면 PM_{2.5}의 질량농도와 마찬가지로 겨울철에 가장 높은 농도를 나타낸 성분은 주로 인

위적 기원을 나타내는 Se, As, K, Pb였으며, 이 네 가지 성분은 국외 또는 수도권 배출원으로부터의 중장거리 이동의 영향을 크게 받았거나 춘천 국지 배출원 중 겨울철에 배출량이 크게 증가하는 배출원의 영향을 받은 것으로 생각된다. 특히 K은 측정된 16개 성분 중 가장 큰 기여율을 차지하면서 겨울철의 농도가 여름철의 농도에 비해 약 3배나 증가하였다(그림 3). Cu, Ni, Cr은 독특하게 가을에 가장 높은 농도를 나타내었는데, 이는 2014년 11월에 PM_{2.5} 농도가 급격히 증가한 시기에 매우 높은 농도를 나타냈기 때문이다. 다른 금속성분들의 농도도 이 시기에 유의하게 증가하였으나, Cu, Ni, Cr의 경우 연평균 농도에 비해 3~5배 가량 높게 증가하였다. 이 세 성분은 여름철과 겨울철의 농도 차이가 크게 나타나지 않아(그림 3) 연중 일정하게 배출되는 국지 배출원의 영향을 받은 것으로 판단된다.

춘천 지역의 금속성분 농도 특징을 살펴보기 위해 다른 지역과 비교해보았다. 성분 간 상대적 농도 분포를 파악하기 위해, 각 성분의 농도를 지각성분을 대표하는 Al 농도로 나누어서 특성을 비교하였다(표 4). 춘

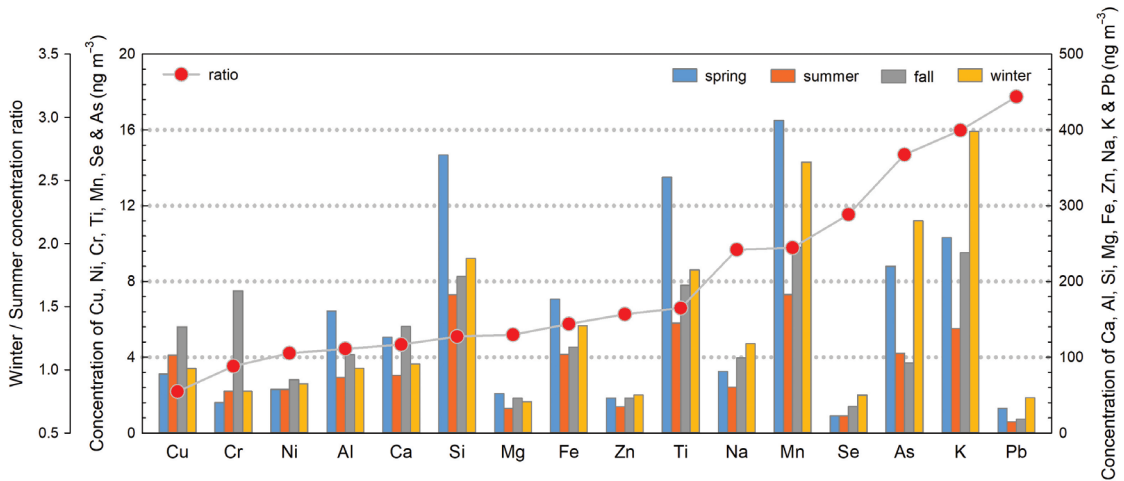


Fig. 3. Seasonally averaged concentration and winter/summer concentration ratio of each element.

Table 4. Comparison of normalized concentrations of metallic components by aluminium (Al) with other studies in different cities of Korea.

	This study	Reference			
		Jeon <i>et al.</i> , 2015	Kang <i>et al.</i> , 2015	Yu <i>et al.</i> , 2015	Park <i>et al.</i> , 2010
Period	2012.4~2015.1, 2015.7~12	2008.5~2010	2013.10.28.~11.4, 2014.1.6.~1.13	2013.12~2014.10	2009.1~10, 2010.3~10
Site	Chuncheon	Seoul	Chungju	Gwangju	Busan
Al	-	-	-	-	-
As	7%	2%	1%	2%	3%
Cr	9%	1%	1%	1%	1%
Cu	5%	8%	5%	3%	5%
Fe	133%	150%	156%	147%	135%
Mn	12%	11%	9%	9%	13%
Ni	3%	2%		1%	3%
Pb	27%	23%	27%	18%	23%
Se	1%	1%	1%	1%	1%
Ti	9%	36%	9%	9%	
Zn	47%	49%	57%	41%	38%
Ca	115%	152%	79%	76%	
K	261%	119%	205%	253%	
Mg	43%		32%		
Na	95%		133%		
Si	235%	132%	173%	282%	

천은 다른 지역에 비해 발암성 및 독성성분으로 알려져 있는 As, Cr 및 Ni의 정규화된 농도가 다른 지역에 비해 뚜렷하게 높은 것으로 나타났다. 또한, 춘천에서 가장 높은 농도를 보인 K도 서울, 충주, 광주보다 모두 높은 값을 나타내었다. K의 주요 배출원은 생체소각으

로 알려져 있으며, 기존연구에 의하면 농업잔재물 소각에 의해 많은 농도의 차이를 볼 수 있다(Jeon *et al.*, 2005). Ca도 충주나 광주에 비해 뚜렷하게 높은 정규화 농도가 나타나, 토양 먼지 외의 다른 배출원이 영향을 미쳤다고 판단된다.

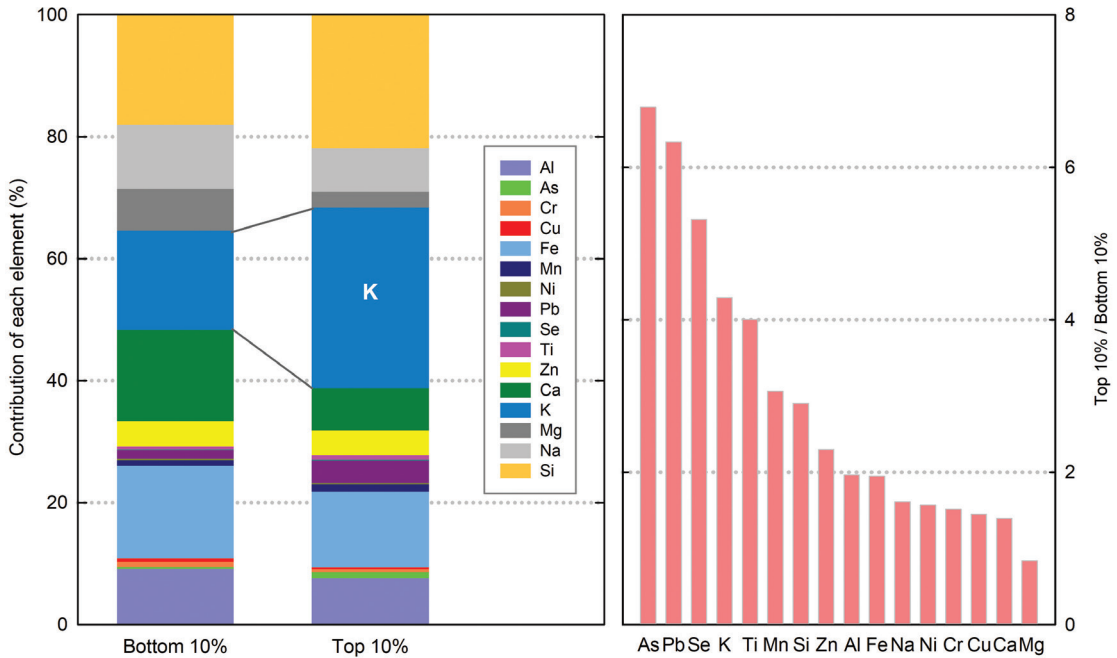


Fig. 4. Contribution of each metallic element to PM_{2.5} mass for the top 10% and the bottom 10% of PM_{2.5} samples (left) and the concentration ratio of each element between the top 10% and the bottom 10% PM_{2.5} samples.

PM_{2.5}의 농도에 따른 금속성분의 농도 특성을 살펴 보기 위해, 상위 10%와 하위 10%에 해당하는 PM_{2.5} 시료를 대상으로 각 성분의 농도비율을 살펴보았다(그림 4). 하위 10% 시료에 대해서는 지각성분인 Fe, Ca, Si와 K가 공통적으로 높은 기여율을 나타낸 반면, 상위 10% 시료에 대해서는 전체 원소 농도에 대한 K의 비율이 급격하게 증가하였다. 상위 10% 시료와 하위 10% 시료에 대한 각 금속성분의 농도 비(그림 4의 오른쪽 패널)를 보면, PM_{2.5}가 고농도로 나타날 때는 지각성분의 증가보다 As, Pb, Se, K와 같은 인위적 배출원으로부터 기인하는 성분의 농도가 크게 증가한다는 것을 알 수 있다. 반면 하위 10%인 PM_{2.5} 시료에 대해서는 16개 성분 중 Si가 가장 높은 비율(2.4%)을 나타내었고 지각성분인 Al, Fe, Ca, Na, Mg의 기여율이 상위 10%의 PM_{2.5} 시료에 비해 최소 7배 이상 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 춘천의 PM_{2.5}가 낮은 농도로 유지될 때에는 인위적인 배출원의 영향이 상대적으로 낮은 반면, 고농도가 나타날 때는 인위적 배출원의 영향이 크게 증가한다는 것을 시사한다. 특히 K의 주요 배출원인 생체소각은 K의 농도뿐만 아니

라 PM_{2.5}의 농도에도 중요한 영향을 미친다는 것을 나타낸다. 더 나아가 고농도 PM_{2.5}를 야기하는 배출원 정보를 파악하기 위해 각 성분의 일별 변화와 PM_{2.5} 농도의 변화를 비교해보았다. PM_{2.5}와 금속성분 농도와 상관관계를 파악한 결과, PM_{2.5}와 K의 상관성이 가장 높게 나타나(Spearman rho, $r=0.587$, $p<0.01$), 다시한 번 K의 배출원이 PM_{2.5}의 농도에 중요한 영향을 미친다는 것을 나타내었다(표 5). 그 외에 Pb, Mn, Se도 PM_{2.5} 농도와 0.5 이상의 상관계수가 보였다. Mn의 경우 주로 지각성분으로 알려져 있으나, 이행정 엔진(two-stroke engine) 이동오염원에서도 배출되는 주요 성분으로 알려져 있으며(Heo *et al.*, 2009) 본 연구에서도 주요 지각성분인 Al 및 Si에 비해 PM_{2.5}와의 상관계수가 유의하게 높아 토양 기원 외의 다른 배출원이 영향을 미쳤다고 판단된다.

3.3 주성분 분석

주성분(principal component analysis: PCA) 분석은 최적인자의 수를 고유값 1 이상으로 정하여, Kaluser 정규화가 있는 베리맥스(Varimax) 회전법으로 산출하

Table 5. Spearman correlation coefficients between PM_{2.5} and each metallic element.

		Al	As	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb
PM _{2.5}	R	.259**	.425**	-.033	.032	.459**	.524**	.150*	.541**
	P-value	.000	.000	.591	.592	.000	.000	.013	.000
	N	276	285	266	291	269	286	272	284
		Se	Ti	Zn	Ca	K	Mg	Na	Si
PM _{2.5}	R	.535**	.405**	.411**	.112	.587**	.083	.284**	.342**
	P-value	.000	.000	.000	.060	.000	.179	.000	.000
	N	194	288	287	283	274	263	281	266

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

*Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

였으며, 아이겐 수치(eigen value)가 1 이상인 3가지 주성분이 도출되었다(표 6). 전체 변수의 총 변동을 설명할 수 있는 분산 비율은 약 70%였다. 전체 분산의 약 28%를 설명하는 첫 번째 주성분(Factor 1)은 0.7 이상의 적재값(loadings)을 갖는 Ti, Al, Si, Mg, Fe와 같은 지각성분이 차지하였다. 두 번째 주성분(Factor 2)은 전체 분산의 26.6%를 설명하며, K, Pb, Se, As, Na, Zn가 높은 값을 보였으며 온도가 낮은 겨울철에 나타났다. K은 앞서 언급하였듯이 생체소각이 주요 배출원으로, Heo *et al.* (2009)에 의하면 생체소각이 일어날 때 Zn와 Pb 역시 높은 농도가 관측되었으며 특히 Pb의 경우 주거용 목재연료 연소에서 뚜렷하게 배출된다고 제시하였다. Se도 화력발전소의 지표물질로 빈번히 제시되어왔다(Heo *et al.*, 2009; Ke *et al.*, 2008). 따라서 두 번째 주성분은 온도가 낮은 가을 및 겨울철에 발생하는 쓰레기 소각을 포함한 생체소각 및 화석연료 연소로 설명할 수 있다. 세 번째 주성분(Factor 3)은 분산 비율이 15.3%로 Cu, Cr, Ni의 세 가지 성분만이 높은 적재값을 가졌다. 춘천의 가장 큰 점오염원은 아스팔트-콘크리트 제조업체로 비철 슬래그가 사용된다. 기존에 춘천지역을 대상으로 한 선행 연구에서도 Ni과 Cu의 높은 적재값을 갖는 주성분이 꾸준히 발견되었다(Han *et al.*, 2015, 2011).

PCA로 추정된 배출원을 확인해보기 위해, 각 요인별로 대표하는 원소성분들의 주별 농도분포를 살펴본다(그림 5). 첫 번째 요인으로 설명된 지각원소 중 Si의 농도분포를 보면, 뚜렷하게 봄에 높은 경향을 볼 수 있어 황사 등 토양먼지의 비산으로 판단할 수 있다. 두 번째 요인 중 K의 경우 농업 잔재물 소각이 가장 많이 이루어지는 늦가을에 높은 농도를 보이며 겨울에

Table 6. Factor loadings in metallic elements for PM_{2.5} from PCA.

Components	Factor		
	1	2	3
Ti	.963	.020	-.069
Si	.938	-.046	-.094
Al	.937	.032	-.015
Mg	.787	.376	-.192
Fe	.701	.440	.435
Mn	.636	.561	.042
Ca	.542	.221	.295
K	.234	.860	.197
Pb	.325	.838	-.088
Se	-.010	.788	.258
Temperature	-.015	-.722	.185
As	-.067	.669	.498
Na	.088	.628	.235
Zn	.244	.518	.113
Cu	.094	.113	.888
Cr	-.060	-.068	.796
Ni	-.062	.335	.625
Total	4.742	4.526	2.604
% of Variance	27.9	26.6	15.3

도 꾸준히 높은 농도를 보인다. 세 번째 요인에서 높은 값을 보이는 Ni과 Cu의 경우 앞서 언급하였듯이 2014년 11월 농도가 급격히 상승하였기 때문에, 이 기간을 제외하고 계절별 분포를 파악하였다. 이 두 성분은 계절별 편차가 크지 않고 연중 꾸준한 농도를 보여 계절적 영향을 받지 않는 배출원이라는 것을 시사한다. 중국 및 수도권으로부터 유입되는 중장거리 이동의 경우에도 계절에 따른 주풍향의 영향을 크게 받기 때문에, 세 번째 요인은 중장거리 이동이 아니면서 계절적 편차가 크지 않은 국지 배출원이라고 판단된다.

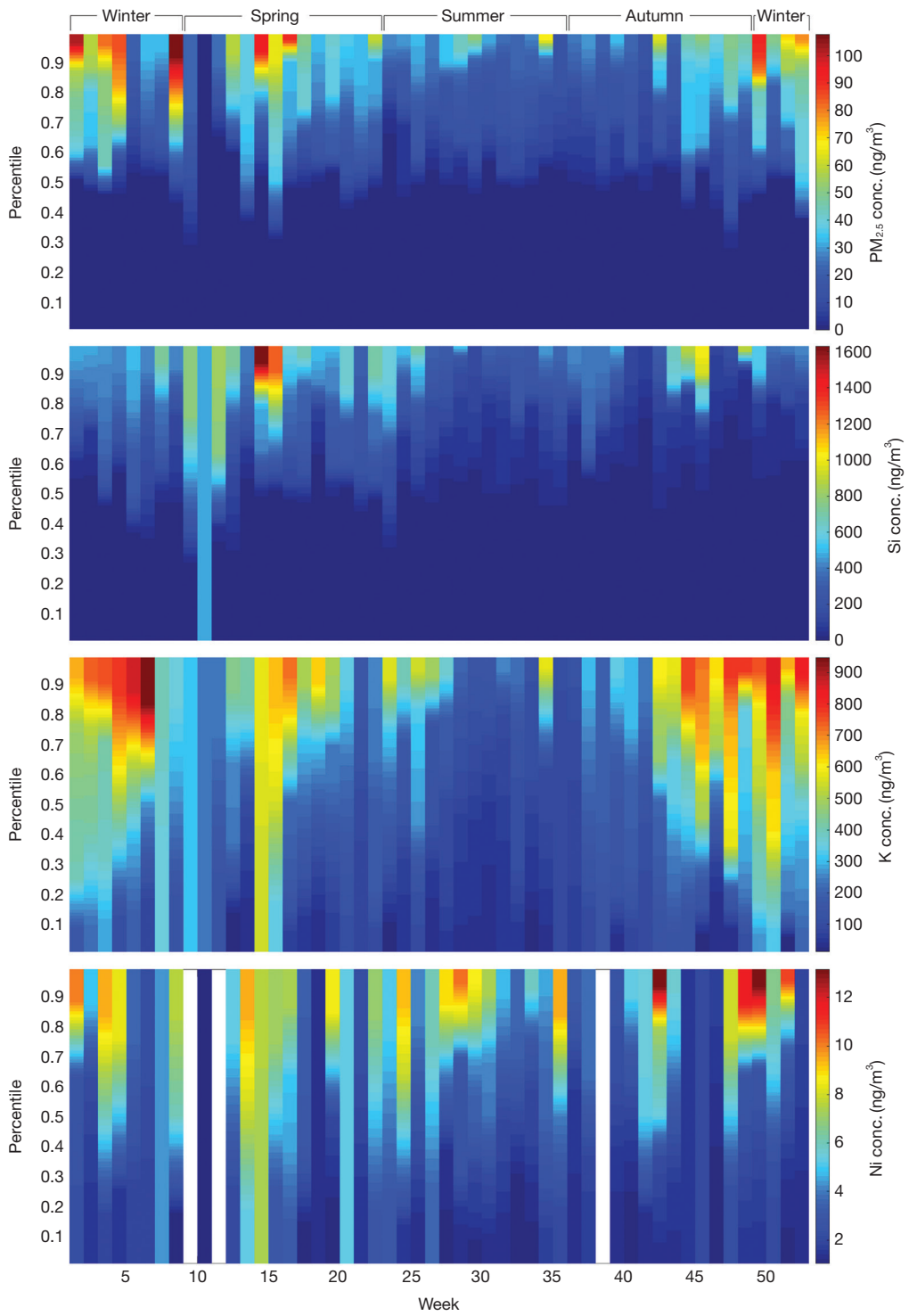


Fig. 5. Percentile of weekly-averaged PM_{2.5} mass concentrations and Si, K and Ni concentrations during whole sampling period.

4. 결 론

본 연구에서는 2012년 4월부터 2015년 12월까지 춘천시에서 채취된 PM_{2.5}의 농도 및 16개 금속성분 농도의 특성을 분석하였다. 연구기간 동안 춘천의 PM_{2.5}의 평균 질량농도는 26.9 µg/m³이었으며, 우리나라의 일평균 대기환경기준을 초과하는 시료는 전체의 11%로 나타났다. 전체 연구 기간의 전형적인 여름철 저농도 및 겨울철 고농도 현상을 보였고, 우리나라의 타 도시에서 수행된 연구와 비교하여도 춘천의 여름철과 겨울철의 농도 차이는 한층 더 뚜렷하게 나타났다. 이러한 결과는 춘천 지역의 국지 배출원의 영향성이 적고 중장거리 이동 등 계절별 변이가 큰 요인에 의한 영향이 상대적으로 크기 때문으로 판단된다.

PM_{2.5}에서 16개 금속성분이 차지하는 비율은 4.6%로 나타났으며, 지각성분의 높은 기여로 인해 전체 금속성분은 봄에 가장 높은 농도를 나타냈다. 봄에는 주요 지각성분인 Si, Al, Fe이 전체 농도의 50% 이상을 차지했으나 겨울철에는 전체의 36.6%까지 감소된 반면, K의 겨울철 기여율은 31.9%까지 크게 증가하였다. 또한, PM_{2.5} 농도가 상위 10%인 시료와 하위 10%인 시료를 비교해보았을 때, 상위 10% PM_{2.5} 농도에 대한 K의 비율이 하위 10%에 비해 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 K의 주요 배출원이 PM_{2.5}의 고농도 현상에도 중요한 영향을 미친다는 것을 나타낸다. 또한, 다른 원소에 비해 K이 가장 높은 PM_{2.5}와의 상관계수를 나타낸 것으로도 설명될 수 있다. 향후 연구에서는 생체소각이 주로 일어나는 지점을 추가적으로 선정하여, PM_{2.5} 농도 및 다양한 성분 조사를 통해 생체소각의 정량적 기여도 평가 작업이 이루어져야 할 것이다.

주성분 분석 결과, 전체 변수의 약 28%를 설명하는 첫 번째 요인은 지각성분이 높은 적재값을 가지는 토양면지로 판단되었다. 두 번째 요인은 온도가 낮은 겨울철에 K, Pb, Se, Zn 등이 높은 값을 나타내 폐기물을 포함한 생체소각 및 화석연료 연소라고 판단되었다. K의 주별 농도 경향을 살펴보면, 농업 잔재물 소각이 가장 많이 이루어지는 늦가을과 겨울에 가장 높은 농도를 보였다. 다만 본 연구에서 분석된 K는 수용성 K⁺가 아니기 때문에 생체소각의 지표로 사용되기에 다소의 한계점이 있다는 사실을 밝혀두는 바이다. 세 번째 요

인은 Cu와 Ni, Cr이 높은 적재값을 가졌으며 이 세 성분은 특별한 계절별 농도 변이를 보이지 않아, 춘천시에 위치한 국지 배출원인 아스팔트-콘크리트 제조업체에서 배출된 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2016년도 강원대학교 대학회계 학술연구 조성비(관리번호-520160346)와 강원대학교병원 환경보건센터 및 강원대학교 환경연구소의 연구지원을 받아 수행된 연구입니다.

References

- Callén, M.S., De La Cruz, M.T., López, J.M., Navarro, M.V., Mastral, A.M. (2009) Comparison of receptor models for source apportionment of the PM₁₀ in Zaragoza (Spain), *Chemosphere*, 76(8), 1120-1129.
- Chen, J., Tan, M., Li, Y., Zheng, J., Zhang, Y., Shan, Z., Zhang, G., Li, Y. (2008) Characteristics of trace elements and lead isotope ratios in PM_{2.5} from four sites in Shanghai, *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3), 36-43.
- Dong, X.L., Liu, D.M., Gao, S.P. (2012) Characterization of PM_{2.5}- and PM₁₀-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural areas in Beijing during the winter. *Advanced Materials Research*, 518-523, 1479-1491.
- Gavett, S.H., Haykal-Coates, N., Copeland, L.B., Heinrich, J., Gilmour, M.I. (2003) Metal composition of ambient PM_{2.5} influences severity of allergic airways disease in mice, *Environmental Health Perspectives*, 111(12), 1471.
- Han, Y.J., Kim, S.R., Jung, J.H. (2011) Long-term measurements of atmospheric PM_{2.5} and its chemical composition in rural Korea, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 68(4), 281-298.
- Han, Y.J., Kim, H.W., Cho, S.H., Kim, P.R., Kim, W.J. (2015) Metallic elements in PM_{2.5} in different functional areas of Korea: Concentrations and source identification, *Atmospheric Research*, 153, 416-428.
- Heo, J.B., Hopke, P.K., Yi, S.M. (2009) Source apportionment of PM_{2.5} in Seoul, Korea, *Atmospheric Chemistry*

- and Physics, 9(14), 4957-4971.
- Jeon, B.I., Hwang, Y.S., Lee, H.W., Yang, A.R., Kim, H.J., Seol, J.H., Kang, Y.J., Kim, T.H., Jang, H.S. (2005) Characteristics of Metallic Elements Concentration of Fine Particles (PM₁₀, PM_{2.5}) at Busan in 2004, *Journal of the Korean Earth Science Society*, 26(6), 573-583. (in Korean with English abstract)
- Kang, B.W., Jeon, J.M., Lee, H.S. (2014) A Study on the Source Profile Development for Fine Particles (PM_{2.5}) Emitted from Meat Cooking, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 30(1), 18-25. (in Korean with English abstract)
- Kang, B.W., Lee, H.S. (2015) Source Apportionment of Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) in the Chungju City, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(5), 437-448. (in Korean with English abstract)
- Ke, L., Liu, W., Wang, Y., Russell, A.G., Edgerton, E.S., Zheng, M. (2008) Comparison of PM_{2.5} source apportionment using positive matrix factorization and molecular marker-based chemical mass balance, *Science of the Total Environment*, 394(2-3), 290-302.
- Lim, H., Lee, T.J., Kim, D.S. (2015) Study on Chemical Characterization of PM_{2.5} based on Long-term Database (1990~2012) and Development of Chemical Species Profiles During Haze Days and Asian Dust Days in Yongin-Suwon Area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(3), 223-238. (in Korean with English abstract)
- Mason, B., Moore, C.B. (1982) *Principles of Geochemistry*, John Wiley & Sons Inc, New York, p46.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2013) *Study on the Composition of PM_{2.5} in urban and rural area.*
- Park, G.H., Cho, J.G., Ryu, B.S. (2010) Evaluation of Pollution Characteristics and Chemical Composition of PM_{2.5} in Ambient Air in Busan (II), *The Annual Report of Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment*, 20(1), 154-167. (in Korean with English abstract)
- Park, S.S., Kim, Y.J. (2005) Source contributions to fine particulate matter in an urban atmosphere, *Chemosphere*, 59(2), 217-226.
- Shin, D.C. (2007) Health effects of ambient particulate matter, *Journal of the Korean Medical Association*, 50(2), 175-182. (in Korean with English abstract)
- U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA) (1999) *Compendium Method IO-4.2 Determination of reactive acidic and basic gases and strong acidity of atmospheric fine particles (<2.5 μm)*
- Yu, G.H., Cho, S.Y., Bae, M.S., Lee, K.H., Park, S.S. (2015) Investigation of PM_{2.5} Pollution Episodes in Gwangju, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(3), 269-286. (in Korean with English abstract)
- Zheng, J., Tan, M., Shibata, Y., Tanaka, A., Li, Y., Zhang, G., Zhang, Y., Shan, Z. (2004) Characteristics of lead isotope ratios and elemental concentrations in PM₁₀ fraction of airborne particulate matter in Shanghai after the phase-out of leaded gasoline, *Atmospheric Environment*, 38(8), 1191-1200.