

A-6

청주지역 미세입자(PM_{2.5})에 포함된 원소 특성

Elemental Characteristics of Fine Particles(PM_{2.5}) in Chongju area

강 병 욱, 이 학 성*, 김 회 강**

청주전문대학 환경공업과

*서원대학교 환경과학과

**전국대학교 환경공학과

I. 서론

미세입자의 화학적성분에 관한 연구는 입자상물질이 인체에 미치는 영향과 관련하여 실질적인 자료를 제공할 뿐만 아니라 주요한 배출원을 규명하는데 유용하게 이용될 수 있다. 인체에 치명적인 영향을 주는 유해한 금속등을 포함한 원소의 분석은 분석기기의 분석감도 등이 미치지 못하는 이유 등으로 인하여 상대적으로 경시되어 왔다. 더구나 미세입자의 원소를 분석하기 위해서는 시료의 포집량이 매우 미량이기 때문에 고감도의 장비를 사용하여야 검출이 가능하다. 대기입자상물질 중 원소의 분석에 최근에 주로 사용되는 분석방법순으로 나열하면 NAA(Neutron Activation Analysis), PIXE(Proton Induced X-ray Emission), XRF(X-Ray Fluorescence), ICP-MS(Inductively Coupled Plasma spectrometry) 및 ICP 등이 있다.

지금까지의 연구는 TSP중의 원소농도를 측정하였거나 그나마 이루어진 미세입자의 연구도 적절한 미세입자 포집장치를 이용한 연구사례는 미미한 실정이며 측정의 회수나 분석원소의 수가 매우 제한적으로 이루어지고 있기 때문에 원소성분에 대한 폭넓은 이해를 얻기가 힘든 실정이다. 본 연구에서는 대기입자상물질 중 미세입자의 원소농도를 효율적으로 분석하기 위하여 PIXE를 사용하였으며, Dichotomous sampler를 이용하여 포집한 미세입자($d_p < 2.5 \mu m$)중 원소의 농도, 배출원특성과 계절별 변동특성에 대하여 고찰하고자 한다.

II. 실험방법

본 연구는 1995년 10월 9일 부터 1996년 8월 25일 까지 1년간에 걸쳐서 수행하였으며, 기상조건을 고려하여 각 계절의 대표적인 기간을 선택하여 측정하였다. 측정은 가을(95년 10월 9일부터 11월 18일까지), 겨울(96년 1월 6일부터 2월 14일까지), 봄철(96년 4월 1일부터 5월 22일까지)과 여름철(96년 7월 24일부터 8월 25일까지)로 구분하여 계절별로 총 58회에 걸쳐서 Dichotomous sampler(Graseby andersen 사제, Model 241)를 이용하여 $d_p < 2.5 \mu m$ 의 미세먼지 시료를 포집하였으며, 가을, 겨울 및 봄철은 각각 15회씩, 여름철은 대표적인 기상조건이 짧고 잦은 강우관계로 13회 측정하였다. 측정장소는 주위에 장애물이 없고, 주위에 주택과 상가들이 밀집되어 있어서 청주시의 대기질을 대표할 수 있는 위치인 청주전문대학 옥상(지상에서 약 15m 높이)에 측정기를 설치하여 측정을 실시하였다. 측정시간은 측정 당일 오전 8시부터 다음날 8시까지 24시간 동안 포집하였다. PIXE 분석법의 원리는 고에너지의 양성자 빔(proton beam)을 시료에 조사시켜 시료 내 원자들을 여기시켜 내각전자를 방출시키고, 이완과정에서 빈 내각전자궤도를 외각전자들이 채울 때 발생하는 원소의 특성 X-선의 세기를 Si(Li)검출기에 의해 검출하여 정성, 정량분석하는 일종의 X-선 형광분광법이다. 특성 X-선은 각 원소마다 고유의 에너지를 지니고 있으며, 나트륨부터 우라늄까지 72개 원소를 동시에 측정할 수 있다.

PIXE 분석을 위한 시료는 테프론 여과지($1 \mu m$ pore size, Gelman Science)에 의하여 포집하였고 동일한 필터 3장을 공시료로 이용하여 시료와 동시에 분석하여 실시료값에 대하여 보정하였다.

PIXE 분석은 EAC(Element Analysis Corporation, Kentucky)에서 분석하였으며, 양성자의 조사량이 수 nA ~ 수십nA를 조사시킬 수 있는 4MV가속기를 이용하여 분석하였다. 측정된 항목중 검출한계 이상으로 측정된 원소들은 Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Pb등 18개 원소들이다.

III. 결과

계절에 따른 농도변화를 통계학적 방법인 일원분산분석(One-way ANOVA)에 의하여 비교한 결과, Fe(p=0.0148), Ca(p=0.0034), Si(p=0.0025), Cu(p=0.0266), K(p=0.001) 그리고 Cl(p=0.0003)은 확실한 계절변동을 나타내었고, Zn(p=0.0901), S(p=0.1987), Al(p=0.3519)과 Pb(p=0.4048)은 통계적으로는 계절변동을 나타내지 않았다.

분석 대상 원소중 농도가 가장 높게 나타난 원소는 S으로 평균 1,135 ng/m³으로 나타났으며, 이는 PM_{2.5}의 2.5%에 해당된다. 그 다음으로 높은 농도를 나타낸 원소는 Cl, Si, K, Al, Fe 순이었으며, 각각의 평균 농도는 459.2, 360.0, 214.3, 183.1, 145.6 ng/m³이었고, PM_{2.5}에 대한 원소의 분율은 각각 1.0, 0.8, 0.5, 0.4, 0.3%를 나타내었다.

표 1은 미국의 Boston (Thurston and Spengler, 1985), 멕시코의 Mexico city(Miranda et al., 1996)와 브라질의 Sao Paulo(Andrade et al., 1994)에서 PM_{2.5}중의 원소 분석 자료를 나타내었다. 청주지역의 PM_{2.5}농도(44.2 μg/m³)는 Boston지역(17.4 μg/m³)과 Sao Paulo지역(37.5 μg/m³)보다 높게 측정되었고, Mexico city(50 μg/m³)보다는 낮게 측정되었다. 청주지역에서 측정된 원소농도중 Si, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Zn는 Boston지역보다 높게 측정되었고, S, V, Cu, Br, Pb의 경우에는 Boston지역보다 낮게 측정되었다. Mexico city에서는 Ti, Mn, Ni를 제외하고는 측정된 모든 원소의 농도가 청주지역보다 높게 측정되었다. Sao Paulo지역에서는 Si, Pb은 청주지역이 높고, S, K, Ca, Fe, Zn은 청주지역이 낮게 나타났다.

Table 1. Comparison of concentrations(ng/m³) in several regions of the world

Element	Concentration (ng/m ³)			
	This study	Boston(1981)	Mexico city(1993)	Sao Paulo(1989)
Na	95.3	-	-	-
Mg	71.3	-	-	-
Al	183.1	-	1250	-
Si	360.0	104.0	1940	288
S	1135.8	1840.0	3770	2010
Cl	459.2	86.2	180	-
K	214.3	76.2	159	433
Ca	97.4	41.9	220	110
Ti	21.1	-	20	-
V	15.0	22.1	21	16
Cr	4.1	-	5	-
Mn	11.4	3.61	9	-
Fe	145.6	74.7	198	277
Ni	8.2	8.57	4	-
Cu	13.1	16.1	14	-
Zn	55.0	26.5	96	111
Br	13.0	85.7	14	-
Pb	62.6	326.0	81	58
PM _{2.5} (μg/m ³)	44.2	17.4	50	37.5

참 고 문 헌

- Huang, X., I. Olmez, N. K. Aras and G. E. Gorden(1994) Emissions of trace elements from motor vehicles:potential marker elements and source composition profile, Atmos. Environ., 28(8), 1385-1391.
- Lee, D. S., J. A. Garland and A. A. Fox(1994) Atmospheric concentrations of trace elements in urban areas of the United Kingdom, Atmos. Environ., 28(16), 2691-2713.
- Spengler, J.D. and G.D. Thurston(1983) Mass and elemental composition of fine and coarse particles in six U. S. cities, JAPCA, 33(12), 1162-1171.
- Thurston, G.D. and J.D. Spengler(1985) A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston, Atmos. Environ., 19(1), 9-25.
- Tripathi, A.(1994) Airborne lead pollution in the city of Varanasi, India, Atmos. Environ., 28(14), 2317-2323.