

## PA10) 준 실시간 측정시스템을 이용한 미세입자 원소성분 농도조사

### Concentrations of Elemental Species in PM<sub>2.5</sub> using Semi-continuous Measurement System

박 승 식 · John M. Ondov<sup>1)</sup>

전남대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>미국 메릴랜드 대학교 화학과

#### 1. 서 론

대기입자 내 중금속과 같은 미량원소성분 분석을 위한 12~24시간 시료채취는 시간단위로 변하는 배출량, 대기 동적거동현상 등에 대한 정보를 제공하는데 한계를 가지고 있다. 이와 같은 방법에 의해 수반되는 배출 오염원 시그널의 균일화는 화학적 질량수지 모델, 인자해석 등과 같은 통계적 방법들로부터 얻을 수 있는 오염원 관리의 해결능력을 상당히 축소시키는 것으로 알려져 있다. 또한 배출 오염원 강도 및 기상조건의 급격한 변화에 따른 단 시간(1~3시간) 동안 대기 에어로졸 입자 내 중금속 조성의 순간적인 급등현상을 관찰하는데 한계를 가지고 있었다. 이것으로 인해 중금속 성분의 순간적인 고농도 현상과 심근경색과 같은 갑작스런 인체의 생물학적 변화가능성을 규명하는데 어려움이 있었다(Peters et al., 2001). 많은 이와 같은 연구들이 필터에 채취된 24시간 에어로졸 시료들로 수행된다. 실제로 미국 환경청은 원소성분 분석을 위한 에어로졸 시료들의 채취를 위하여 약 250여 측정소의 가동을 지원하고 있다. 그러나 시간분해능이 우수한 샘플링 방법을 적용하고 추적자 원소들의 순간적인 농도증가와 풍향 및 알려진 오염원들의 위치를 관련시킴으로서 상당히 향상된 오염원들의 해상도를 얻을 수 있음이 입증되었다 예를 들어, Kidwell and Ondov(2004)는 30분 간격으로 측정된 원소성분 자료로 개별적인 오일연소 화력발전소 배출 플룸을 확인하였다. 따라서 미세입자 중 중금속성분의 단 시간 농도추이 변화를 관찰 할 수 있는 시간 분해도가 우수한 준 실시간 측정 자료의 획득이 필요하다. 본 연구에서는 대기 에어로졸 입자의 준 실시간 측정시스템인 SEAS(Semi-continuous Aerosol Sampler)을 활용하여 미세입자 내 원소성분 농도의 시간별 분포를 제공하고, 배출 오염원 위치와 풍향정보를 활용하여 준 실시간 측정 중금속 성분의 발생원을 규명하고자 한다.

#### 2. 연구 방법

준 실시간 원소성분 농도결정을 위한 대기 에어로졸 시료의 채취는 미국 플로리다 Valrico의 Dover와 Sydney 도로의 교차점에 위치한 Sydney 종합대기측정소(Supersite) (27.9653N, 82.2273W)에서 2002년 5월 23일~27일 사이에 수행되었다. 측정소 주변으로 여러 산업용 점 오염원들이 분포되어 있다. 대기 에어로졸 입자의 준 실시간 원소성분농도 측정을 위한 시료채취는 미국 메릴랜드 대학에서 개발한 30분 시간 분해도를 가진 SEAS(Semi-continuous Aerosol Sampler) 샘플러에 의해 수행되었다. SEAS 샘플러에 대한 설명은 Kidwell and Ondov(2001, 2004)에 상세히 기술되어 있다. 간단하게 설명하면, SEAS 샘플러는 구름의 생성원리와 유사한 입자의 응축성장에 의한 입자의 채취방법을 사용한다. 90L/min의 샘플링 공기유량으로 PM<sub>1.2</sub> 입자를 통해 유입된 대기 에어로졸 입자는 자체 생성한 증기와 혼합한 후 약 0.5°C로 유지되는 냉각관에서 응결과정을 거치면서 약 80nm의 입자를 3~10 $\mu$ m의 크기까지 성장한다. 성장한 슬러리 시료들은 30분 간격으로 X-Y fraction collector에 장착된 폴리프로필렌 바이알에 채취된다. 부가적으로, 동일 장소에서 1분 간격으로 풍향, 풍속, 및 SO<sub>2</sub> 농도를 측정하였다.

채취된 슬러리 시료의 원소성분 농도의 결정은 다중 원소 전기열적 원자흡수분광기(SIMAA 6000, Perkin-Elmer, Norwalk, CT) 방법에 의하여 먼지 또는 일반적인 고온의 연소 오염원(e.g., 석탄연소, Se; 오일연소, Ni; 소각 또는 Pb 배터리 순환, Zn, Cd, Pb; 먼지, Al, Fe, Mn) 들로부터 배출되는 입자들의 추적자들로써 유용한 11개 원소(Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, 및 Zn)를 분석하는데 사용되었다.

채취된 슬러리 용액 내 원소성분의 질량은 슬러리 샘플의 밀도를 1.0g/ml로 가정하고 원소성분의 농도(AA분석에 의한 정량, i.e., ng/ml)에 슬러리 샘플 질량(g)을 곱함으로써 얻어진다( $\text{ng/ml} \times \text{g}/(\text{g/ml})$ ). 원소 성분 농도의 정량화는 다음과 같은 절차에 의하여 수행하였다: ① 먼저, 슬러리 시료의 최종 산 농도를 ~0.2%(v/v)로 조절하기 위하여 바이얼에 시료 3.5ml마다 70% HNO<sub>3</sub> 10 $\mu\text{l}$ 액을 첨가하였다. ② 그리고 나서 슬러리 시료 바이얼을 15분 동안 초음파 처리하였다. ③ 각 샘플에 대해 초음파 처리된 슬러리 액을 1ml씩 세 번씩 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1과 2는 30분 간격으로 채취한 미세입자 슬러리 시료의 시간별 질량변화 및 GFAAS(Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)에 의해 분석한 원소성분들 중 As 및 Pb의 농도변화를 보여준다. 그림 1에 의하면 대기 상대습도와 슬러리 시료의 부피와는 큰 차이가 없는 것으로 조사되었으며 원소 성분(As, Pb 등) 농도의 급증현상은 바람의 방향이 배출 오염원의 위치와 비슷할 때 주로 나타나는 것으로 확인이 되었다. 다른 기타 중금속 성분의 경우에도 오염원이 위치한 지점으로부터 바람이 불어올 때 증가하는 현상을 보여주어 준 실시간 측정자료의 확보는 배출오염원의 정확한 위치를 판단할 수 있는 중요한 자료로 활용할 수 있음이 입증되었다.

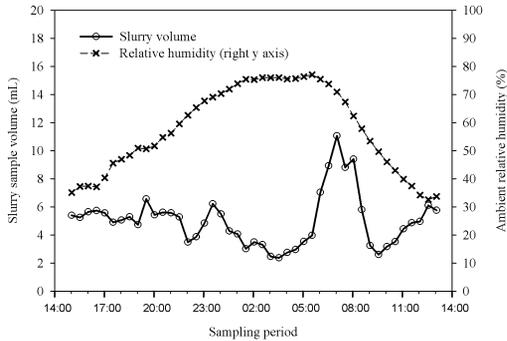


Fig. 1. 상대습도변화에 따른 슬러리 시료부피의 변화.

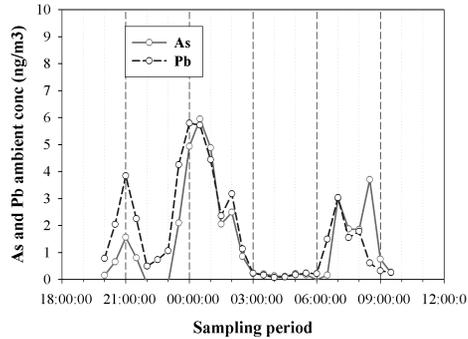


Fig. 2. As 및 Pb 성분의 30분 단위의 농도변화.

### 사 사

이 논문은 2008년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단(KRF-2008-331-D00549)의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임.

### 참 고 문 헌

- Kidwell, C.B. and J.M. Ondov (2001) Development and evaluation of a prototype system for collecting sub-hourly ambient aerosol for chemical analysis. *Aerosol Sci. Technol.*, 35, 596-601.
- Kidwell, C.B. and J.M. Ondov (2004) Elemental analysis of sub-hourly ambient aerosol collections. *Aerosol Sci. Technol.*, 38, 205-218.