

준 실시간 측정시스템을 이용한 미세입자 원소성분 배출특성 조사

Emission Characteristics of Elemental Constituents in Fine Particulate Matter Using a Semi-continuous Measurement System

박 승 식* · John M. Ondov¹⁾

전남대학교 환경공학과, ¹⁾미국 메릴랜드 주립대학교 화학과
(2010년 1월 22일 접수, 2010년 3월 2일 수정, 2010년 4월 15일 채택)

Seung Shik Park* and John M. Ondov¹⁾

Department of Environmental Engineering, Chonnam National University

¹⁾*Department of Chemistry, University of Maryland, MD 20742, USA*

(Received 22 January 2010, revised 2 March 2010, accepted 15 April 2010)

Abstract

Fine particulate matter $< 1.8 \mu\text{m}$ was collected as a slurry using the Semicontinuous Elements in Aerosol Sampler with time resolution of 30-min between May 23 and 27, 2002 at the Sydney Supersite, Florida, USA. Concentrations of 11 elements, i.e., Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, and Zn, in the collected slurry samples were determined off-line by simultaneous multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry. Temporal profiles of SO_2 and elemental concentrations combined with meteorological parameters such as wind direction and wind speed indicate that some transient events in their concentrations are highly correlated with the periods when the plume from an animal feed supplement processing facility influenced the Sydney sampling site. The peaking concentrations of the elemental species during the transient events varied clearly as the plume intensity varied, but the relative concentrations for As, Cr, Pb, and Zn with respect to Cd showed almost consistent values. During the transient events, metal concentrations increased by factors of $> 10 \sim 100$ due to the influence of consistent plumes from an individual stationary source. Also the multi-variate air dispersion receptor model, which was previously developed by Park *et al.* (2005), was applied to ambient SO_2 and 8 elements (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, and Zn) measurements between 20:00 May 23 and 09:30 May 24 when winds blew from between 70 and 85° , in which animal feed processing plant is situated, to determine emission and ambient source contributions rates of SO_2 and elements from one animal feed processing plant. Agreement between observed and predicted SO_2 concentrations was excellent (R of 0.99; and their ratio, 1.09 ± 0.35) when one emission source was used in the model. Average ratios of observed and predicted concentrations for As, Cd, Cr, Pb, and Zn varied from 0.83 ± 0.26 for Pb to 1.12 ± 0.53 for Cd.

Key words : Semi-continuous aerosol sampler, Elemental constituents, Temporal behavior, Multivariate air dispersion receptor model

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)62-530-1863, E-mail : park8162@chonnam.ac.kr

1. 서 론

최근 역학조사에 의하면 2.5 μm보다 작은 직경을 가진 에어로졸 입자들(PM_{2.5})이 조대입자(2.5~10 μm)보다 일별 사망자 수 및 사망률과 더 밀접하게 관련되어 있음이 밝혀졌다(Laden *et al.*, 2000; Schwartz *et al.*, 1996). 하나의 일시적인 가설은 호흡 계를 통하여 인체에 유입된 금속성분들, 특히 V, Zn, Fe, Cu 및 Hg와 같은 반응성 전이금속들이 폐의 시토킴(cytokine)의 유전자 단백질 합성과정을 조절하는 것이다(Mitcus, 2004; Wichmann *et al.*, 2000; Carter *et al.*, 1997). 또 다른 가설은 Fe²⁺ 또는 Fe³⁺와 같은 산화 환원 금속성분들은 펜톤 반응에 의하여 H₂O₂로부터 OH·을 생성하여 치료 불가능한 세포의 손상을 가져 온다고 암시하고 있다(Mitcus, 2004; Kennedy *et al.*, 1998). As, Hg, Sb, Pb, Cd, Cr 및 Be를 포함한 여러 금속성분들은 신진대사에 해롭고 발암 물질과 같은 독성 때문에 “독성 대기오염물질”로 미국 환경보호청에 의해 지정되어 관리를 하고 있다(Baird, 1995). 대기입자 내 원소성분의 특성은 대기 배출 오염원을 규명하고 오염원 기여도를 정량화할 수 있는 기초 자료로서 사용되어왔다(Gordon, 1988). 이와 같은 이유들 때문에 대기 에어로졸 입자의 원소성분 조성에 대한 정확한 측정에 상당한 관심을 가져왔다.

대기입자 내 중금속과 같은 미량원소성분 분석을 위한 12~24시간 시료채취는 시간단위로 변하는 배출량과 대기 동적거동현상 등에 대한 정보를 제공하는데 한계를 가지고 있다(Choi and Song, 2000; Kang *et al.*, 2000). 이와 같은 방법에 의해 수반되는 배출 오염원 시그널의 균일화는 화학적 질량수지 모델, 인자 해석 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. 이런 이유로 중금속 성분의 순간적인 고농도 현상과 심근경색과 같은 갑작스런 인체의 생물학적 변화가능성을 규명하는데 어려움이 있었다(Peters *et al.*, 2001). 위에서 지적한 필터방식의 시료채취문제점을 해결하기 위하여 시간 분해도가 우수한 대기입자 내 원소성분들의

측정이 이루어졌다(Park *et al.*, 2006, 2005; Kidwell and Ondov, 2004, 2001; Rheingrover and Gordon, 1988). 예를 들어, Kidwell and Ondov (2004)는 30분 간격으로 측정된 원소성분 및 기상자료를 활용하여 오일 및 석탄연소 화력발전소 배출 plumes의 영향을 평가하였다.

본 연구에서는 대기 에어로졸 입자의 준 실시간 측정시스템인 SEAS(Semicontinuous Aerosol Sampler)을 사용하여 미세입자 내 원소성분 농도의 시간별 거동 특성을 평가하고, 배출 오염원 위치와 풍향정보를 활용하여 준 실시간 측정 중금속 성분의 발생원 기여율을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 대기 슬러리 입자 측정

준 실시간 원소성분 농도결정을 위한 대기 에어로졸 시료채취는 미국 플로리다 Sydney 대기오염종합 측정소(Supersite) (27.9653N, 82.2273W)에서 2002년 5월 23일~27일 사이에 수행되었다. 측정소 주변에는 여러 산업용 점 오염원들이 분포되어 있다. 그림 1은 Sydney 대기측정소와 인접한 주요 산업설비들을 보여주는 Tampa Bay 지역의 지도를 나타낸다(Park *et al.*, 2005). 측정소로부터 북북동과 동남동 방향에 미국에서 가장 큰 인산염 생산 공장들이 위치해 있으며, 서쪽방향으로는 대규모 납 재생공장, 소각로, 건전지 재생공장, 대규모 화력발전소 등의 점 오염원들이 위치해 있다. 그리고 동쪽으로 17 km 지점에 동물사료를 생산하는 Coronet 공장(80°)이 위치해 있으며 북동쪽으로 36 km, 31 km 지점에는 각각 Macintosh 석탄 화력발전소와 Larson 가스 화력발전소가 가동 중에 있다. 측정소로부터 북동쪽에 위치한 인산염 비료생산 설비(22°), 비철금속 산업설비(65°), Macintosh 발전소(68°), Larson 발전소(74°), Lawson 금속제조 공장(75°), 동물사료 생산설비(80°) 등에서 PM(Particulate Matter) 또는 SO₂를 대기 중으로 배출하는 것으로 알려져 있다.

대기 에어로졸 입자의 준 실시간 원소성분농도 측정을 위한 시료채취는 미국 Maryland 대학에서 개발한 30분 시간 분해도를 가진 SEAS(Semi-continuous Aerosol Sampler)에 의해 수행되었다. SEAS 장비에

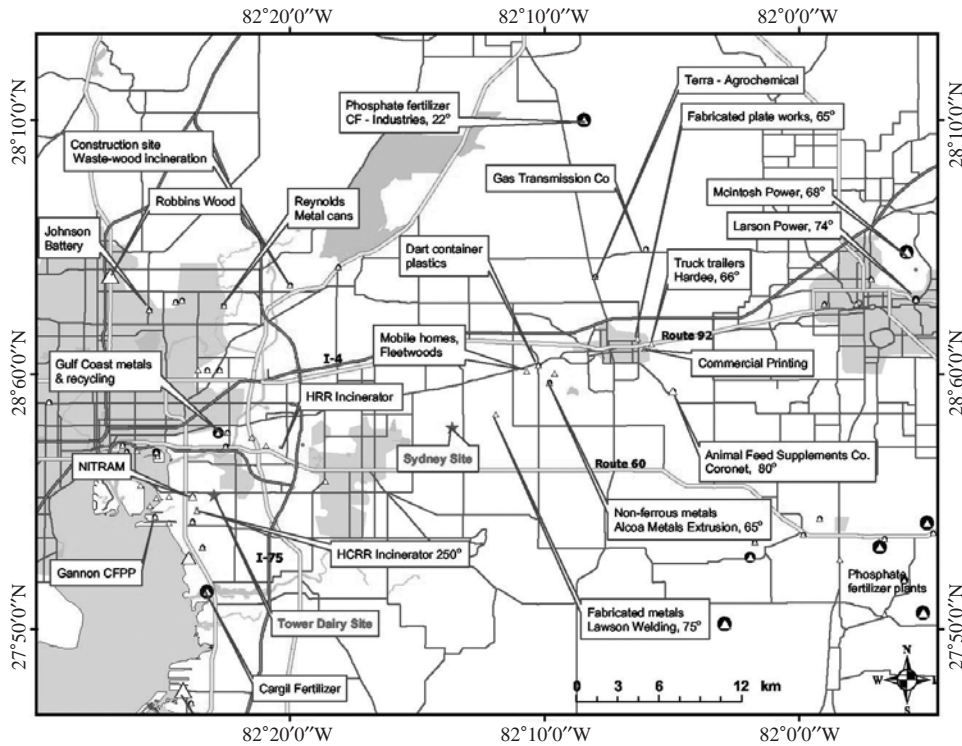


Fig. 1. A map showing major industrial emission sources around Sydney sampling site.

대한 설명은 Kidwell and Ondov (2004, 2001)에 상세히 기술되어 있다. 간단하게 설명하면, SEAS 장비는 구름의 생성원리와 유사한 입자의 응축성장에 의한 입자의 채취방법을 사용한다. 90 L/min의 샘플링 공기유량으로 PM_{1,2} 임팩터를 통해 유입된 대기 에어로졸 입자는 자체 생성한 증기와 혼합한 후 약 0.5°C로 유지되는 냉각관에서 응결과정을 거치면서 약 80 nm의 입자를 3~10 μm의 크기까지 성장한다. 성장한 슬러리 시료들은 30분 간격으로 X-Y fraction collector에 장착된 폴리프로필렌 바이얼에 채취한다. 시료채취 및 분석에 사용된 모든 바이얼, 피펫 팁 등은 10% 질산용액으로 1차 세척한 후 3차 초 순수로 여러 번 씻어내고 사용하였다. 바이얼에 채취한 시료들은 마개를 덮고 -10°C의 냉동실에 보관하였다.

부가적으로, 동일 장소에서 1분 간격으로 풍향, 풍속 및 SO₂ 농도를 측정하였다. 그림 2와 3은 SEAS 측정기간(5월 23일~27일) 중 얻어진 30분 평균 SO₂, 풍속, 및 풍향의 시간별 변화추이를 나타내었다. 과거

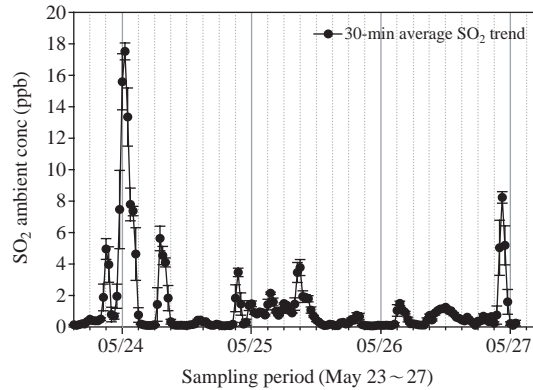


Fig. 2. Temporal profiles of SO₂ for the sampling period.

의 SEAS 측정 원소성분 분석 결과에 의하면, 풍향이 배출 오염원의 위치와 상당히 일치할 때 원소성분 농도의 순간적인 급증현상이 자주 관측되었다(Kidwell and Ondov, 2004, 2001). 그림 2의 SO₂ 농도분포를 보

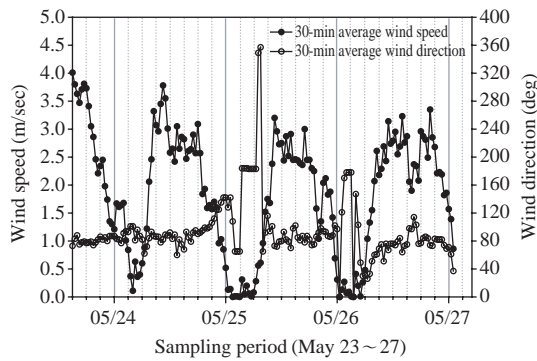


Fig. 3. Variations of wind speed and wind direction for the sampling period.

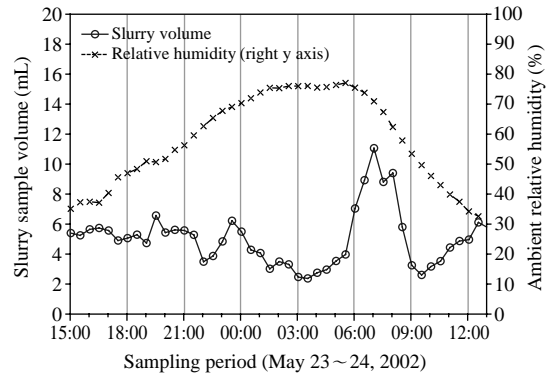


Fig. 4. Variation of slurry volume with variation of ambient relative humidity for the selected sampling period.

면, 최고농도수준의 차이는 있으나 여덟 번의 증가현상(excursion)이 관측되었다(① 5월 23일 20:00~22:00, ② 5월 23일 23:00~5월 24일 02:30, ③ 5월 24일 06:30~08:30, ④ 5월 24일 21:00~22:00, ⑤ 5월 25일 05:00~11:00, ⑥ 5월 26일 03:00~04:00, ⑦ 5월 26일 10:00~13:30, ⑧ 5월 26일 20:00~5월 27일 01:00). 이와 같은 정보를 바탕으로 SEAS 시료의 효과적인 원소성분 분석을 위하여 약 4일 동안 채취한 190개의 시료에서 다음 기간에 해당하는 약 82개의 시료를 선정하였다; 5월 23일 02:00~08:00, 5월 23일 15:00~5월 24일 13:00, 5월 25일 05:00~11:00, 및 5월 26일 20:00~5월 27일 01:00.

2.2 대기 슬러리 입자의 원소성분 분석

채취한 슬러리 시료는 전기가열흡연로 원자흡광분석기(Perkin-Elmer, SIMAA™ 6000 GF-AAS, USA)를 사용하여 11종의 원소성분(Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se 및 Zn)을 분석하였다. 채취한 슬러리 시료에 산 농도가 0.2% (v/v)가 되도록 HNO₃를 가하여 초음파 장치(Branson Ultrasonic Co., Branson 2510, USA)에서 15분 동안 추출하였다. 원자흡광분석기의 검출한계는 바탕시료(reagent blank)를 9회 반복 측정 한 값의 표준편차에 3을 곱하여 계산하였다. 이 때 Al, Cr, Mn, Cu, Fe, Cd, Zn, Se, As, Pb, Ni의 기기검출한계(IDL)는 각각 4.4, 1.8, 1.8, 2.2, 13.4, 1.3, 1.5, 12.1, 8.2, 12.8, 16.1 pg이었다. 그리고 SEAS 측정기의 검출한계(MDL)는 현장바탕시료(field blanks)에서 측정된 금속성분 농도의 표준편차에 3을 곱한 값으로

계산하였다. 이렇게 구한 Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Zn의 검출한계는 각각 3.80, 0.03, 0.04, 0.05, 1.07, 0.72, 0.14, 0.18, 0.31, 0.02, 7.15 ng/m³이다. 또한 원소성분 농도의 측정 정밀도는 표준편차 또는 상대표준편차(% RSD)를 구하여 평가하였다. 상대표준편차는 원소성분들의 농도에 따라 큰 차이를 보였으며, 대체적으로 20% 이하의 값을 보였다. 그리고 AAS 분석법에서의 회수율은 NIST SRM 1640(자연수 미량원소)을 사용하여 측정하였고, Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Zn 원소들을 3회 분석한 회수율은 각각 94.7, 101.1, 93.9, 104.1, 102.2, 99.7, 98.8, 103.3, 102.2, 95.4, 97.4%이었다. 이러한 분석방법 및 정도관리에 대한 자세한 설명은 Pancras *et al.* (2005)에 상세히 기술되어 있다.

그림 4는 전체 측정기간 중 SO₂ 농도가 가장 높게 관측된 5월 23일 15시~24일 13시 사이에 30분 간격으로 채취한 미세입자 슬러리 시료의 시간별 질량변화(부피변화)를 상대습도와 같이 나타내었다. 채취된 슬러리 시료의 부피는 2.4 (5월 24일 03:30)~11.1 mL (5월 24일 07:00)이었다. 시간변화(대기조건 변화)에 따른 슬러리 부피는 일정하지 않았다. 그러나 상대습도와 슬러리 부피와는 어떤 상관성을 확인할 수 없었다.

2.3 고정오염원 발생 원소성분 배출량 예측모델

고정오염원을 통해 배출되는 기체상 또는 입자상 오염물질의 배출량 및 수용체(receptor)에서 오염물

질들의 정량적인 기여율에 대한 정보는 배출오염원의 제어전략을 수립하는 데 매우 중요하다. 배출오염원의 평가는 오염원(또는 수용체) 기준 모델에 의해 수행이 되지만, 배출오염원을 기준으로 하는 모델("대기확산모델")의 적용은 종종 배출량 자료의 부족으로 인하여 제약을 받아왔다.

최근 Kidwell and Ondov (2004)는 원소성분을 30분 간격으로 측정하는 시스템을 개발하여 변동이 심한 풍향조건에서 오염원 분석을 향상시킬 수 있었다. 그러나 여러 연구의 진전에도 불구하고 시간 분해도가 우수한 측정 자료에 의해 제공된 정보는 수용 모델링에서 완전하게 사용되지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 기존의 연구(Kidwell and Ondov, 2004)에서 확인된 사실과 준 실시간 금속속 농도 및 미 기상자료를 활용하여 고정오염원으로부터 배출되는 1차 에어로졸 금속속 성분의 배출속도를 평가하였다. 준 실시간 금속속분 자료를 활용하여 고정오염원 배출 금속속 성분의 배출속도를 평가하기 위하여 Park *et al.* (2006, 2005)이 개발한 다변량 가상대기확산 수용모델을 활용하였다. 모델은 수용지역에서 관측한 대기 오염물질의 배경수준 이상의 급격한 증가현상을 발생시키는 고정오염원 배출 plume의 기여율을 평가하기 위하여 개발된 모형이다. 모델에 대해 간단히 요약하면 다음과 같다. 모델의 기본방정식은 시료채취 기간 동안 각 화학종에 대한 각 오염원들의 대기농도 기여도는 배출속도와 기상확산계수의 곱으로서 표현되는 질량수지방정식이며 다음과 같이 표현된다.

$$[E]_t = \sum_{j=1}^n ER_{i,j} \cdot (\chi/Q)_{j,t} \quad (1)$$

여기서 $[E]_t$ 는 샘플시간 t 에서 측정된 에어로졸 내 금속속분 i 의 대기농도(ng/m^3)이며, $ER_{i,j}$ 는 고정오염원 j 에서 배출되는 금속속분 i 의 배출속도를 나타낸다. $(\chi/Q)_{j,t}$ 는 Gaussian plume 확산모델로부터 평가된다.

$$(\chi/Q)_{j,t} = \frac{1}{2\pi\sigma_y\sigma_z u} \exp\left[-\frac{1}{2}\frac{y^2}{\sigma_y^2}\right] \left\{ \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z-h}{\sigma_z}\right)^2\right] + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z+h}{\sigma_z}\right)^2\right] \right\} \quad (2)$$

여기서 χ 는 대기농도(g/m^3), Q : 연속적인 오염물질

배출속도(g/s), u : plume의 이동속도(m/s), 확산계수 σ_y , σ_z : y 및 z 방향의 농도분포 표준편차를 나타낸다. 본 모델의 지배 방정식(1)은 MATLAB (MathWorks, Inc)에서 제공하는 "비선형 최소자승법" 라이브러리를 이용하였다. 사용 라이브러리에서 Gaussian plume 대기확산 방정식(2)은 방정식(1)을 어느 범위 내에서 구속시키기 위하여 사용된다. MATLAB 프로그램은 다음의 목적함수, "OBJ"을 최소화하는 해를 구한다.

$$OBJ = \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^m \sum_{t=1}^n \{ER_{i,j} \cdot (\chi/Q)_{j,t} - [E]_{i,t}\}^2 \quad (3)$$

(3) 식은 확산 파라미터 (χ/Q) 가 다음의 구속조건을 만족하도록 되어있다.

$$LB (\chi/Q)_{j,t}^{Met} \leq (\chi/Q)_{j,t} \leq UB (\chi/Q)_{j,t}^{Met} \quad (4)$$

여기서 $(\chi/Q)_{j,t}^{Met}$ 는 미 기상자료(micro-meteorological parameters)를 이용하여 계산된 확산 파라미터이며, LB 및 UB는 Gaussian plume 모델의 불확도를 반영하는 상위 및 하위 범위를 나타내며 본 연구에서는 0.1~2.0의 값을 이용하였다(Park *et al.*, 2005). 그리고 모델에서 사용되는 화학종들의 농도 값은 각 금속속성분들의 실측농도 자료에서 배경농도를 뺀 값들이 이용되었다. 또한 모델링에 필요한 미기상정보와 대기확산에 관련된 변수들의 계산방법 등은 Park *et al.* (2005)에 구체적으로 언급되어 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 준 실시간 측정 SO₂ 및 금속속분 농도특성

그림 5는 5월 23일 15:00~24일 13:00 사이의 30분 평균 SO₂ 농도와 11종의 원소성분들(Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se 및 Zn)의 농도추이를 보여준다. 30분 평균 SO₂ 농도는 5월 23일 20:00~23:00(event I), 5월 23일 23:00~5월 24일 02:30(event II) 및 5월 24일 06:30~08:30(event III) 사이에 급격한 증가현상을 나타내었으며, 최고농도는 각각 5.0, 17.5, 5.6 ppb에 이르렀다. 세 번의 SO₂ 농도 이벤트 기간 중 주 풍향은 각각 78~85°, 77~90°, 72~87°이었으며, 각각의 풍속은 2.0~2.5, 1.6~1.7, 0.9~3.3 m/s이었다.

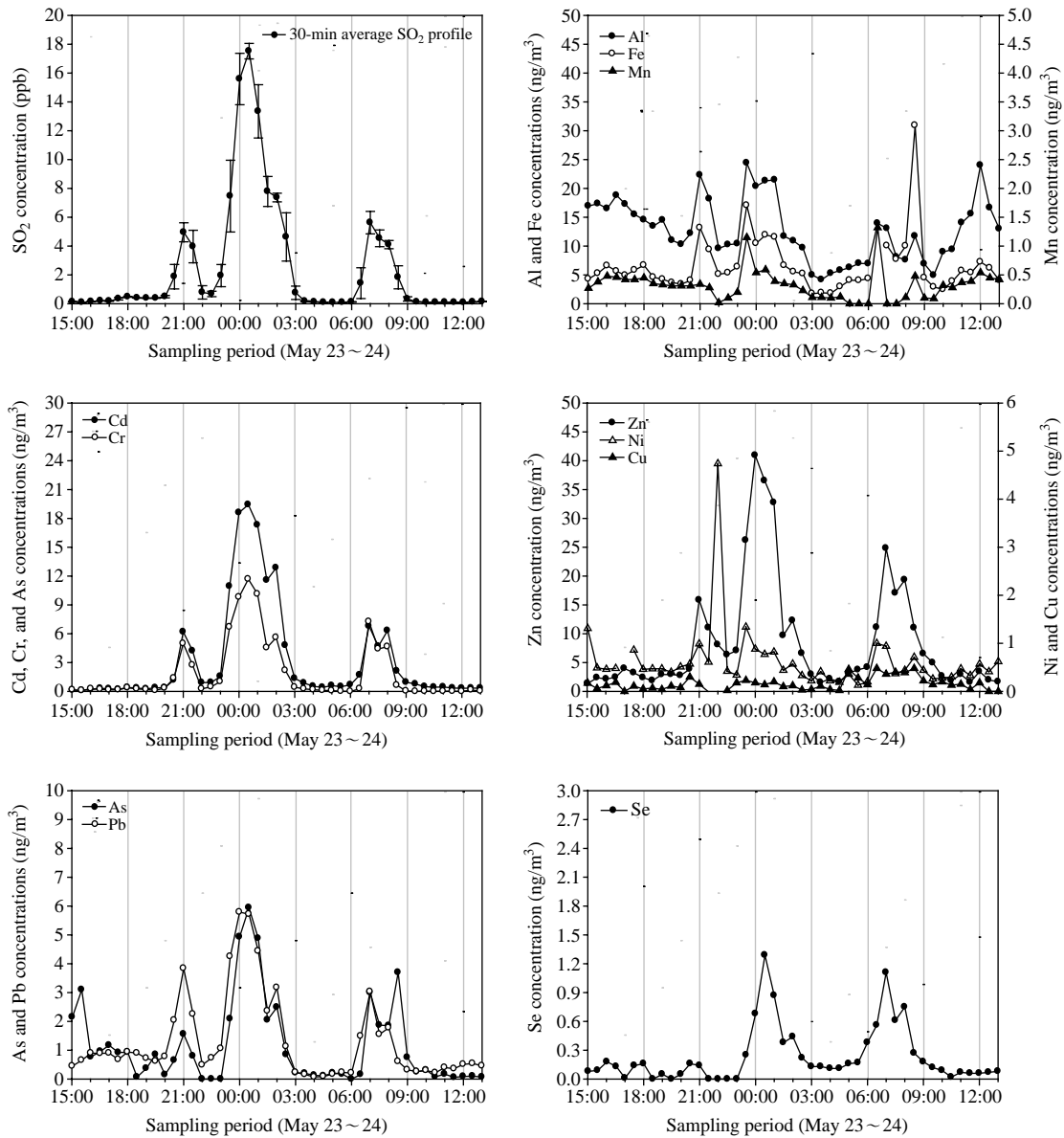


Fig. 5. Temporal variations of SO₂ and metal constituents concentrations for the selected sampling period.

그림 2와 5에서 나타난 SO₂ 농도의 급증현상은 그림 1의 오염원 위치와 그림 3의 풍향 및 풍속 자료에 의하면 동물사료를 생산하는 Coronet 공장(80°)과 밀접하게 관련이 되었을 것으로 추정된다.

첫 번째 이벤트가 발생하기 약 1.5시간 이전의 평균풍향 및 풍속은 $77.0 \pm 3^\circ$, 2.75 m/s 로 측정지점으로

부터 약 17km, 80° 방향에 위치한 동물사료 생산 공장의 위치에 해당한다. 이와 같은 기상정보(1.5시간 동안 plume의 이동거리: 약 15.0km)는 SO₂와 다른 금속성분들의 농도가 증가하기 시작하는 5월 23일 20:00시와 거의 일치하고 있다. 또한 두 번째 및 세 번째 이벤트의 발생시점도 기상정보의 분석에 의하

Table 1. Regression relationship between Cd and various elements (units in ng/m³).

Species	SEAS measurement		Modeling result (Coronet plant)				
	Regression relationship	R	Observed	Predicted	R ²	Emission rate (g/s)	ER_ratio ³⁾
SO ₂	SO ₂ ¹⁾ =(2.12±0.08)***Cd+(-0.31±0.60)	0.98	10.2±12.8	10.1±12.8	0.99	174.0	2.16 ⁴⁾
Al	Al=(0.73±0.13)***Cd+(7.81±1.03)***	0.73	11.4±5.9	6.9±8.3	0.74	0.1140	1.41
As	As=(0.24±0.03)***Cd+(0.25±0.24)	0.88	1.7±1.7	1.3±1.6	0.90	0.0219	0.27
Cd	—	—	5.0±6.0	4.8±5.9	0.96	0.0806	1.00
Cr	Cr=(0.56±0.04)***Cd+(0.13±0.30)	0.95	3.1±3.6	2.8±3.4	0.96	0.0469	0.58
Cu	Cu=(0.02±0.01)*Cd+(0.45±0.07)	0.51	0.6±0.3	0.3±0.4	0.51	0.0054	0.06
Fe	Fe=(0.46±0.09)***Cd+(4.20±0.75)***	0.71	6.6±4.0	5.1±5.8	0.71	0.0780	0.97
Pb	Pb=(0.27±0.02)***Cd+(0.38±0.17)*	0.92	1.7±1.7	1.5±1.8	0.94	0.0252	0.31
Zn	Zn=(1.65±0.17)***Cd+(3.74±1.26)**	0.89	11.9±11.0	10.1±11.9	0.93	0.1622	2.01

Note) *: p<0.05; **: p<0.01; ***: p<0.0001.

¹⁾Unit is in µg/m³; ²⁾R indicates correlation coefficient between observed and model-predicted chemical species concentrations; ³⁾ER_ratio means ratio of emission rate for each species to emission rate of Cd; ⁴⁾ratio divided by 1000

면 80° 방향에 위치한 동물사료 생산 공장의 영향으로 판단된다. 즉, 바람이 적당한 속도로 약 70~90° 방향에서 측정지점으로 유입될 때 SO₂, Cd, Cr, As, Pb, Se 및 Zn 성분들의 농도가 동일시간에 급격한 증가를 보여주고 있어 (그림 3과 5 참조), 각 성분들 사이에 매우 높은 상관성이 있음을 짐작할 수 있다. Al 및 Fe 성분의 경우에는 앞에서 언급한 금속성분들의 농도와 강한 상관성을 보이지는 않았지만 어느 정도 유사한 거동특성을 따른다고 볼 수 있다. 그림 5에 의하면 SO₂와 금속성분들의 평균 최고농도는 오염원 배출 plume의 강도, 풍향, 풍속 등의 변화에 따라 변하지만 각 이벤트 발생 기간 중 금속성분들 사이의 평균농도비는 큰 변화가 없었다. 이것은 측정지점에서 측정된 금속성분들의 농도는 하나의 배출오염원에 의한 영향으로 추정된다.

표 1은 Cd 성분과 다른 금속성분들 사이의 회귀분석결과를 보여준다. 위에서 언급한 세 번의 이벤트 기간에서 Cd 성분에 대한 각 성분들의 농도비는 As, Cr, Pb 및 Zn에 대하여 각각 0.25±0.03, 0.56±0.04, 0.27±0.02, 1.65±0.17로 조사되었다. Al, Cu, Fe 및 Se 성분과 Cd와의 회귀분석에서 금속성분에 따라 차이는 있으나 0.51~0.74의 비교적 좋은 상관계수를 보였다. 이것은 해당 금속성분들이 Cd 성분과 동일한 배출원에 의하여 대기 중으로 배출되어 측정지점에 영향을 주었을 것으로 추정한다. 그러나 Mn 및 Ni의 경우는 Cd 성분과 상관성이 전혀 확인되지 않았다 (R=0.00). 성분들 간의 상관성이 없는 이유는 아마도 각 성분들의 배출오염원이 다르기 때문으로 추정된다.

석탄화력발전소 plume의 추적자로 광범위하게 활용되는 Se 성분의 농도는 두 번째와 세 번째 이벤트 기간 중 약한 증가현상을 나타내고 있으며 최고농도는 5월 24일 00:30시와 07:00에 각각 1.3, 1.1 ng/m³를 보였다. 두 번째 및 세 번째 이벤트 기간 중 약간 증가한 Se 농도에 대한 Macintosh 석탄화력발전소 (68°, 약 36 km 위치) plume의 영향을 판단하기 위하여 여러 금속성분들 사이의 농도비를 조사하였다. Chow *et al.* (2004)의 석탄화력발전소 배출오염원 분류표 조사에 의하면 미세입자 내 Se/Cd, Se/Cr, Se/As 및 Se/Pb 농도비는 각각 1.4~1500, 0.5~108, >1.3, 0.3~209의 범위에 속한다. 그러나 본 연구의 두 번째 및 세 번째 이벤트 기간 중 조사된 Se/Cd, Se/Cr, Se/As 및 Se/Pb의 농도비는 매우 낮게 조사되었다. 관측된 Se 농도는 각 농도 비가 너무 낮아서 석탄화력발전소 배출 plume에 의한 영향으로 단정하기에는 한계가 있다. 이와 같은 이유 때문에 두 번째 및 세 번째 이벤트 동안에 약간 향상된 Se 농도 추이는 Cd, Cr, As, Pb 및 Zn 성분의 농도추이와 매우 일치하므로 (Cd vs. Se 사이의 상관계수=0.74) Se 성분의 농도증가는 Macintosh 석탄화력발전소 plume에 의해 나타난 영향으로 볼 수 없을 것이다.

3.2 준 실시간 측정 11종 금속성분의 배출 오염원 종류 평가

약 4일 동안 30분 단위로 측정된 미세입자 내 11종의 금속성분의 배출 오염원을 조사하기 위하여 82시료 (82×11 행렬)에 대하여 주성분 해석 (principal com-

Table 2. Results of principal component analysis (three factors model).

Variable	Component		
	PC1	PC2	PC3
Al	0.231	0.810	0.302
As	0.937	0.17	0.116
Cd	0.910	0.256	-0.017
Cr	0.946	0.214	0.043
Cu	0.030	0.201	0.712
Fe	<u>0.463</u>	<u>0.489</u>	<u>0.415</u>
Mn	0.075	0.840	-0.150
Ni	0.233	-0.159	0.818
Pb	0.747	0.221	<u>0.428</u>
Se	0.751	-0.135	0.167
Zn	0.899	0.217	0.291
Variance	4.86	1.92	1.77
% Var.	44.17	17.47	16.12

Note) Loadings >0.6 are in bold, and >0.4 are in underline.

ponent analysis)을 수행하였다(SPSS software version 14.0). 주성분 수를 결정하기 위하여 varimax 회전 후 각 성분의 분산(variance)과 함께 1보다 큰 eigenvalue를 이용하였다. 주성분 해석결과는 표 2에 나타내었다.

주성분해석에 사용한 측정 자료의 약 78%의 분산이 세 가지 주성분에 의하여 설명되어지는 것으로 조사되었다. 첫 번째 주성분(PC1)은 총 분산의 44.2%를 차지하였으며 대부분 As, Cd, Cr, Pb, Se 및 Zn 성분과 밀접하게 관련이 되어있으며 동물사료 생산설비 배출원에 해당된다고 할 수 있다. 총 분산의 17.5%를 차지하는 두 번째 주성분(PC2)은 Al과 Mn에 대한 높은 부하(loadings, 0.81~0.84)와 Fe에 대한 중간정도의 부하(0.49)를 가지고 있으며 전형적인 토양관련 오염원으로 추정할 수 있다. 또한 PC2 주성분에 0.2~0.3사이의 약한 부하를 나타내는 Cd, Cr, Cu, Pb, Zn 성분들이 포함되어 있는 것으로 판단할 때 PC2 주성분은 엄밀하게는 인위적 금속성분들로 오염된 도시 먼지에 해당된다고 할 수 있다. 주성분 PC3은 Cu, Ni 성분에 대하여 큰 부하 값을 가지며 Fe, Pb, Al, Zn 성분들에 대해서는 중간정도의 부하를 나타내는 것으로 보아 측정지점으로부터 65°와 75°의 방향에 위치하고 있는 비철금속설비 또는 Larson 금속제조설비의 영향으로 추정할 수 있을 것이다.

또한 30분 간격으로 측정된 금속성분들의 인위적(anthropogenic) vs. 토양(crustal) 오염원의 기여도를

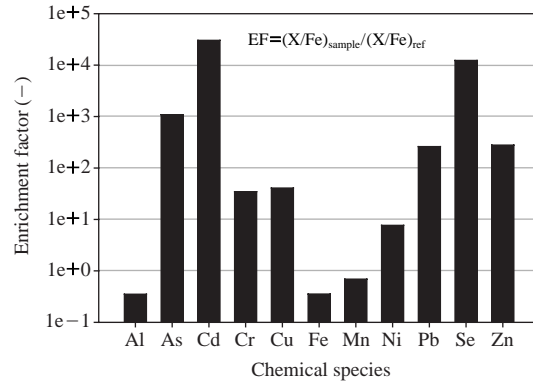


Fig. 6. Enrichment factors of 11 metal species.

평가하기 위하여 농축계수(enrichment factor, EF)를 적용하였다. EF 계산에 필요한 기준원소로서 Fe를 사용하였다. 그림 6은 11종의 금속성분들에 대한 농축계수를 나타낸다. Al, Fe 및 Mn 성분은 1 이하의 EF 값들로 자연적인 토양오염원을 의미한다. 반면에 Cr, Cu, Ni, Pb 및 Zn 성분의 EF 값들은 7~300사이에 존재하여 인위적 배출원(비철금속 또는 금속제조 설비)에 의한 원소들로 간주할 수 있다. 그리고 As, Cd 및 Se 원소들은 1000보다 훨씬 높은 EF 값들이 산출되었는데 이것은 다른 인위적 오염원인 동물사료 생산설비와 직접적으로 관련된 성분들로 판단된다. 각 금속성분들에 대한 농축계수의 평가결과는 주성분해석의 결과와 매우 일치하였다.

3.3 준 실시간 측정 미세입자 금속성분의 배출특성

다 변량 대기확산 수용모델링에 사용된 30분 간격의 측정 자료는 5월 23일 20:00~5월 24일 09:30 사이에 해당하는 28개의 SO₂ 및 8종의 금속성분 자료가 사용되었다. 5월 23일 15:00~20:00과 5월 24일 10:00~13:00사이의 측정 자료는 각 성분들의 농도가 거의 배경농도 값을 유지하였기 때문에 논의에서 배제하였다. 앞에서 언급한 바와 같이 그림 3의 기상 정보(풍향, 풍속)에 의하면 해당 측정기간 중 대부분의 바람 방향이 수용지점에서 약 80°에 위치한 “동물사료 생산설비”로부터 유입되었기 때문에 오염원 배출 plume의 금속성분의 배출속도를 평가하기 위하여 모델링에 사용된 고정오염원의 배출원 수는 하나

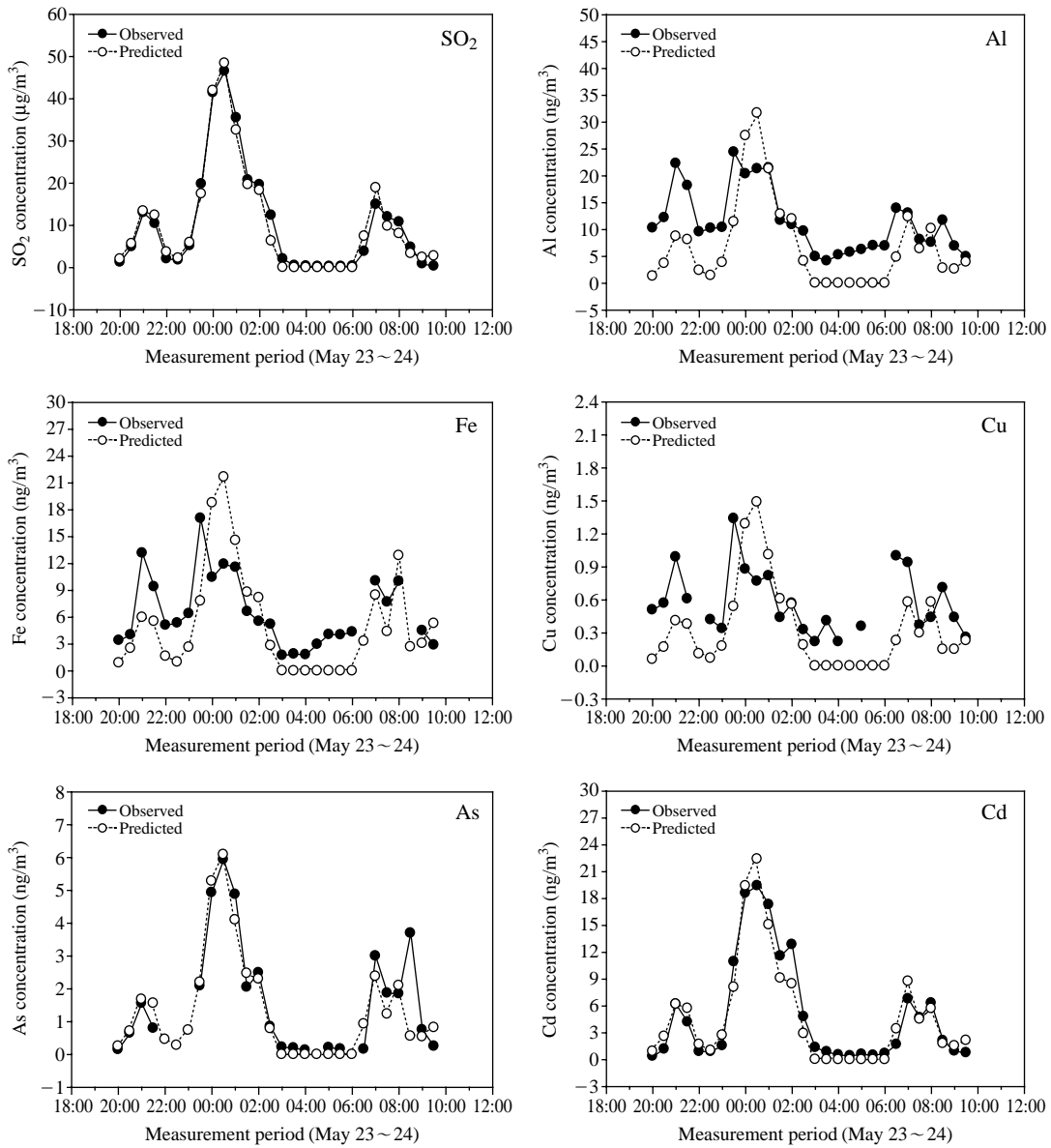


Fig. 7. Comparison of observed and model-predicted concentrations of SO₂ and metal constituents.

로 결정하였다.

그림 7은 모델링 수행기간에 대한 SO₂, Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb 및 Zn 성분의 실측 농도추이와 모델링을 통하여 예측한 해당 성분들의 농도추이를 비교한 그림이다. 또한 다 변량 대기확산수용 모델링을 통하여 예측한 고정오염원 배출 plume의 각 오염물질에

대한 배출속도와 Cd 성분에 대한 각 성분들이 배출속도의 비를 표 1에 정리하였다. 해당 기간에 대한 모델링 결과에 의하면 대부분 성분들의 측정치와 예측치의 농도추이는 매우 일치하는 것으로 평가되었다. SO₂ 성분에 대하여, 측정농도 vs. 예측농도사이의 평균농도비는 1.09±0.35로 조사되었다. 그림 7에 나

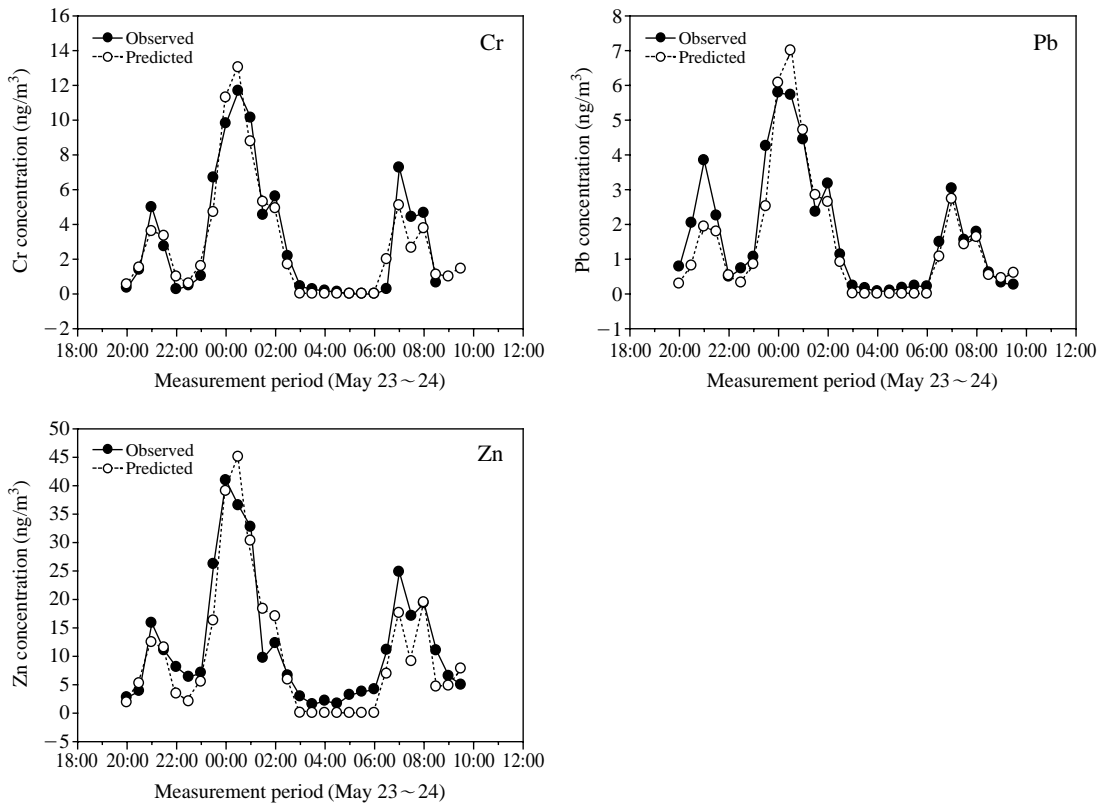


Fig. 7. Continued.

타난 바와 같이 동물사료 생산시설 배출원만을 모델에 적용했을 때 예측된 SO₂ 농도추이는 측정된 SO₂ 농도추이와 매우 잘 일치하였다(R=0.99). SO₂ 농도 분포와 비슷한 시간별 농도추이를 보이는 금속성분들의(예를 들어 As, Cd, Cr, Pb 및 Zn)의 경우에도 측정농도와 예측농도사이의 일치도가 매우 우수한 것으로 확인되었다(R=0.90~0.96). 측정농도와 예측농도사이의 평균농도비는 As, Cd, Cr, Pb 및 Zn에 대해 각각 1.04±0.41, 1.12±0.53, 1.00±0.32, 0.83±0.26 및 0.96±0.38이었다. 그러나 동물사료 생산설비의 대표적인 배출성분인 Cd와 상관성이 비교적 낮게 조사된 Al, Fe 및 Cu의 경우에는 측정농도와 예측농도 사이에 0.51~0.74의 상관계수가 도출되었다. 위에서 언급된 다른 금속성분들에 비하여 비교적 낮게 나타난 상관성은 Al, Fe 및 Cu 성분들이 해당 배출오염원을 통해서도 일부 배출 가능하지만 다른 오염원(토

양먼지, 도시먼지) 또는 측정기 시료채취 오차에 의해 나타난 원인으로 추정할 수 있다(Park *et al.*, 2005). Al, Fe 및 Cu 성분에 대하여 측정농도와 예측농도사이의 평균농도비는 각각 0.77±0.45, 0.64±0.62, 0.62±0.55이었다. 모델링을 통하여 예측한 동물사료 생산시설 plume의 SO₂, Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb 및 Zn의 배출량은 각각 174.0, 0.114, 0.022, 0.081, 0.047, 0.005, 0.078, 0.025, 0.162 g/s로 평가 되었다(표 1). 동물사료 생산시설 plume의 각 성분들의 배출속도 예측결과에 대한 신뢰성을 입증하기 위해서는 배출오염원에 대한 연돌 모니터링이 수행되어야 하지만 본 연구에서는 배출원 측정이 이루어지지 않았다.

Park *et al.*(2005)이 수행한 기존의 연구에서는 6종의 고정오염원(stationary sources)과 30분 시간 분해도를 갖는 11종의 금속성분에 대해 대기확산수용모델을 적용하였을 때 각 고정오염원 연돌출구에서 연속

적으로 측정된 SO₂ 배출속도와 모형을 통하여 예측한 SO₂ 배출속도가 상당히 근접하였으며 상관성도 매우 높게 나타났다. 모델링 결과에 대한 고정오염원 배출 plume의 오염물질 배출속도의 신뢰성을 검증하기 위해서는 다양한 대기환경, 계절적 특성, 기상조건 등을 고려한 추가적인 준 실시간 시료측정, 측정시스템의 보완, 대기확산수용모델 프로그램의 성능향상 등의 개량연구가 더 많이 수행되어야 할 것으로 판단된다.

4. 요약 및 결론

미국 플로리다 Sydney 대기오염 집중측정소(super-site)에서 2002년 5월 23일~27일 사이에 준 실시간 측정시스템인 SEAS (Semi-continuous element aerosol sampler)를 사용하여 30분 간격으로 미세입자 슬러리 시료를 채취하였다. 채취한 슬러리 시료는 원자흡수 분광기에 의하여 11종의 금속성분(Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se 및 Zn)을 분석하였다. 화학적 성분 분석 및 기상자료의 분석에 의하면 SO₂와 해당 금속 성분(As, Cd, Cr, Pb, Se 및 Zn)의 농도 급증현상 (excursion)이 시작되는 시간은 측정지점에서 약 17km, 80° 방향에 위치한 동물사료 생산설비 배출 plume의 이동거리와 거의 일치하였다.

SO₂ 및 미세입자 금속성분들의 30분 간격 농도분포에서 세 번의 이벤트가 발생한 기간(5월 23일 20:00~5월 24일 09:30)에 대하여 하나의 고정오염원("동물사료 생산설비") 배출 plume의 영향을 평가하기 위하여 hybrid 대기확산수용모델링을 수행하였다. 모델링 결과에 의하면, SO₂와 금속성분들의 대기 측정치와 예측치의 거동추이가 매우 일치하였다. SO₂, As, Cd, Cr, Pb 및 Zn 성분의 경우, 측정치와 예측치 사이의 농도비는 평균적으로 0.83(Pb)~1.12(Cd), 상관계수는 0.90~0.99를 나타내었다. 그러나 Al, Fe, Cu 성분의 경우에는 측정치와 예측치 사이의 농도비와 상관계수는 각각 0.62~0.77, 0.51~0.74이었다. 결론적으로 측정지점으로부터 약 80° 방향에 위치한 동물사료 생산설비의 배출 plume이 측정지점에서 얻어진 SO₂와 미세입자 내 금속성분의 농도증가에 직접적으로 기여했을 것으로 추정된다.

준 실시간 금속성분 자료의 측정은 각 성분들의 단

기간(short-term) 농도 변동특성을 조사하고 금속성분들의 배출오염원을 파악하는 데 유용함을 알 수 있었다. 또한 준 실시간 측정자료에 풍향 및 풍속자료를 결합하면 고정오염원 배출 plume의 수용지점에 미치는 정량적인 영향 및 고정오염원 배출량을 평가하는데 효과적으로 활용될 수 있을 것으로 보인다. 그리고 인체 역학적 관점에서는 대기오염 에피소드(연무, 황사 등)가 발생하는 극한상황에서 중금속 농도수준에 의한 인체의 생물학적 반응성을 조사하기 위한 목적으로 준 실시간 측정자료를 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2008년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2008-313-D00549)

참고 문헌

- Baird, C. (1995) Environmental Chemistry, 2nd Ed., W.H. Freeman and Co., U.S.A., 347-381.
- Carter, J.D., A.G. Gjop, J.M. Samet, and R.B. Devlin (1997) Cytokine production by human airway epithelial cells after exposure to an air pollution particles is metal-dependent, Toxicol. Appl. Pharmacol, 46, 180-188.
- Choi, S.W. and H.D. Song (2000) Source characteristics of particulate trace metals in Daegu area, Korean J. of Atmos. Environ., 16(5), 469-475. (in Korean with English abstract)
- Chow, J.C., J.G. Watson, H. Kuhns, V. Etyemezian, D.H. Lowenthal, D. Crow, S.D. Kohl, J.P. Engelbrecht, and M.C. Green (2004) Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the big bend regional aerosol visibility and observational study, Chemosphere, 54, 185-208.
- Gordon, G.E. (1988) Receptor models, Environ. Sci. Technol., 22, 1132-1142.
- Kang, B.W., H.S. Lee, and H.K. Kim (2000) Source identification of fine particle (PM_{2.5}) in Chongju using a chemical mass balance model, 16(5), 477-485. (in Korean with English abstract)

- Kennedy, T., A.J. Ghio, W. Reed, J. Samet, J. Zagorski, J. Quay, J. Carter, L. Dailey, J.R. Hoidal, and R.B. Devlin (1998) Copper-dependent inflammation and nuclear factor- κ B activation by particulate air pollution, *American J. Respiratory Cell and Molecular Biology*, 19, 366-378.
- 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.
- Laden, F., L. Neas, D. Dockery, and J. Schwartz (2000) Association of fine particulate matter from different sources with daily mortality in six U.S. cities, *Environ. Health Perspective*, 108, 941-947.
- Mitcus, R. (2004) Analysis of the role of zinc, a major component of ambient Baltimore fine particulate matter, in eliciting cytokine and chemokine release and disrupting cellular tight junctions in vitro, Ph.D. Dissertation, University of Maryland, Baltimore County, MD.
- Pancras, J.P. J.M. Ondov, and R. Zeisler (2005) Multi-element electrothermal AAS determination of 11 marker elements in fine ambient aerosol slurry samples collected with SEAS-II, *Anal. Chim. Acta*, 538, 303-312.
- Park, S.S., J.P. Pancras, J.M. Ondov, and P. Noreen (2005) A new pseudo-deterministic multivariate receptor model for individual source apportionment using highly time-resolved ambient concentration measurements, *J. Geophys. Res.*, 110, D07S15, doi: 10.1029/2004JD004664.
- Park, S.S., J. Patrick Pancras, J.M. Ondov, and A. Robinson (2006) Application of the pseudo-deterministic receptor model to resolve power plant influences on air quality in Pittsburgh, *Aerosol Sci. Technol.*, 40, 883-897.
- Peters, A., D.W. Dockery, J.E. Muller, and M.A. Mittleman (2001) Increased particle air pollution and triggering of myocardial infarction, *Circulation*, 103, 2810-2815.
- Rheingrover, S.W. and G.E. Gordon (1988) Wind-trajectory method for determining compositions of particles from major air pollution sources, *Aerosol Sci. Technol.*, 8, 29-61.
- Schwartz, J., D.W. Dockery, and L.M. Neas (1996) Is daily mortality associated specifically with fine particles?, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 46, 927-939.
- Wichmann, H.E., C. Spix, T. Tuch, G. Wolke, A. Peters, J. Heinrich, W.G. Kreling, and J. Heyder (2000) Daily mortality and fine and ultrafine particles in Erfurt, Germany. Part I: Role of particle number and particle mass, Research Report 98. Health Effects Institute, Cambridge, M.A.