

# 대기 분진의 무기 화학적 조성 분석과 Chemical Mass Balance에 의한 오염원 기여도 산출

## Characterization of Inorganic Chemicals in Total Suspended Particulates and a Source Apportionment by Chemical Mass Balance Model

서 영 화 · 구 자 공

한국과학기술원 토목공학과 환경시스템연구소  
(원고접수: 1992. 4. 17)

Young-Hwa Seo and Ja-Kong Koo

Dept. of Civil Engineering Korea Advanced Institute of Science and Technology  
(Received 17 April 1992)

### Abstract

Twenty four metal, nonmetal elements and 4 major anions in total suspended particulates (TSP) collected at two sites in Daejeon city from October to December in 1991 by a Hi-vol sampler were thoroughly analyzed by Inductively Coupled Plasma/ Atomic Emission Spectrometry (ICP/AES) and Ion Chromatography (IC). These analyzed data were used to perform a receptor modeling using the Chemical Mass Balance (CMB) for the source apportionment of TSP sample. Approximately 60% TSP weight in industrial complex area was influenced by potential industrial sources and 25% was by heating fuels and automobile emissions, whereas a half of TSP in residential area was influenced by surrounding environment and more than 35% of TSP was influenced by heating fuels. The CMB model provided source apportionment results reasonably and scientifically with a minor limitation.

### 1. 서 론

대기 분진의 물리, 화학적 특성을 과학적으로 규명하려는 연구가 19세기초에 시작된 이후로 대기 분진의 물리 화학적 특성과 오염원 규명에 관한 연구는 맑은 대기 환경을 보존하자는 국내외적인 경향아래 1980년대에 들어와 급격한 연구 성장을 가져왔다.

국내에서는 서울시 대기 분진의 입자 크기별 미량 원소 측정을 시도한 이용근 등(1988, 1989)과, 황사 현상시 분진 입자의 특성을 연구한 이민희 등(1990)에 이어서 부산시 대기 분진의 오염원 추적을 시도한 김태오 등(1990)의 연구에서 우리 나라

대기 분진의 특성을 찾을 수 있다.

수용 모델 (receptor model)과 같은 대기 분진의 구성 입자들의 오염원 추적에 관한 연구는 대기 분진의 규제가 입자 크기가 작은 미세 입자로 바뀌는 경향에 따라 미세입자의 물리 화학적 조성 분석에 따른 오염 배출원 기여도 산출에 많은 보고가 발표되고 있다 (Dodd et al., 1991; Glover et al., 1991; 김동술, 1990). 대기 분진 입자들의 배출원 기여도를 산출하는 방법으로 가장 많이 응용되는 Chemical Mass Balance (CMB) 모델은 대기 분진의 화학적 조성 분석 결과의 합은 각각의 모든 오염원이 기여한 질량의 합과 같다는 가정에서 최소 자승법 등의 방법을 이용하여 각 오염원의 기여도를 산출

한다 (Watson, 1984). 이러한 방법론에서 필수적으로 필요한 각각의 모든 오염 배출원 자료는 대기 오염을 관측하는 지역에서의 대기 오염 영향에 기여하는 가능한 오염 배출원들을 직접 조사, 측정된 배출원 자료를 CMB 모델에 투입하거나 미국 환경청의 배출원 자료(US EPA, 1984)를 이용하기도 하는데 여기에는 많은 제약이 따르기도 한다.

대기 분진 구성 성분 원소들의 측정은 주사형 전자 현미경 (Hopke, 1985)이나 형광 X선 분석법 (이용근 등, 1989)을 이용한 비파괴적 측정에 의하여 많이 이루어 지고 있다. 이러한 비파괴적 측정 방법은 짧은 시간안에 분진 구성 입자의 크기, 조성, 형태 등에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있어서 대기 오염 물질을 관리하는 면에서 상당한 장점을 갖고 있으나 대기 분진 시료의 불균일도에서 오는 측정값의 부정확도는 배제할 수 없는 단점이다.

유도결합 플라즈마 방출 분광법(ICP/AES: Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectrometry)과 같은 분진 시료의 파괴적 측정 방법 (Broekaert et al., 1983)은 시료의 전처리에 많은 시간과 노력이 요구되지만 30여개 이상의 화학적 원소를 동시에 측정 할 수 있으며, 기기의 검출 한계가 매우 낮아 극미량으로 존재하는 희귀성 원소들도 측정이 가능하고, 측정값의 재현성과 신뢰성 면에서 어느 측정 기기와 비교 할수 없을 만큼 안정한 측정값을 제공하는 면에서 이러한 측정 방법의 유용성은 크다.

대기 분진 시료에서 상당한 양을 차지하고 있는 음이온은 주로 황산염이온, 질산염이온, 염소이온등으로 이루어져 있는데, 근래에 들어 이들 음이온의 측정은 고감도의 전기 화학적 검출기에 의한 이온 크로마토그래피를 이용하는데 중류수에 용해된 음이온의 parts per billion (ppb)농도까지 측정이 가능하다.

본 연구에서는 대전시 대화동 공업 단지과 대전시의 주 거주 지역인 문화동 변두리 지역 대기 분진의 입자 조성 분석을 에너지 분산형 주사 전자 현미경과 ICP/AES를 이용하여 실시하였고 음이온 크로마토그래피에 의하여 황산염이온등 주 네가지 음이온의 측정을 하였으며, 미국 환경청 배출원 자료를 참고하여 채취한 대기 분진의 배출원 기여도를 CMB 모델을 응용하여 산출하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시약및 측정기기

본 실험의 정성및 정량 분석을 위하여 사용된 시

약은 Aldrich사 (미국)와 Merck사(독일)의 제품을 정제하지 않고 Standard Method (Clesceri et al., 1989)에서 지시한 대로 건조만 시켜서 사용하였다. 각종 금속, 비금속, 음이온 표준 용액은 Millipore 초순수 제조기를 거친 순수를 사용하여 제조 하였으며 폴리에틸렌 용기에 넣어 보관하였다.

대기 분진 샘플러는 Wedding사의 Critical Flow High-Volume TSP sampler(미국)를 사용하였고, 시료 채취시에 유기성 오염물질의 채취 효율이 높은 유리 섬유 여과지(Gelman AE/G)와 무기성 불순물이 거의 함유되지 않은 셀룰로즈 여과지(Whatman #41)를 사용하였다. 측정기기로써 유도 결합 플라즈마 방출 분광기는 Labtam ICP/AES (호주)를 이용하고, 이온 크로마토그래프는 Dionex 4000i(미국)에 펄스형 전기화학 검출기(Pulsed Amperometric Detector)를 사용하였고 크로마토그래피 컬럼은 AS4A 음이온 컬럼을 사용하였다.

에너지 분산형 주사 전자 현미경은 Akashi DS-130C(일본)Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray spectrometer(SEM-EDX)를 이용하여 조성 분석을 실시하였다.

### 2.2 대기 분진 시료의 포집

대기 분진 시료의 포집은 100여 중소 기업체가 위치한 대전시 대화동 (대전 공업 단지내 공단 관리 사무소 4층 건물 옥상)과 문화동 (주거 지역의 2층 건물 옥상)에서 하이볼륨 분진 샘플러 (Critical Flow High Vol TSP sampler, Wedding & Associates, 미국)를 설치하여 사용하여 이루어졌다. 포집 기간은 1년중 대기 오염도가 가장 높은 늦 가을에서 겨울 (1991년 10월에서 12월)에 걸쳐서 각 지역당 5-7일간, 24시간을 주기로 여과지 한장 (25cm×20cm)씩 시료를 채취하였다. 하이볼륨 분진 샘플러의 유속 변화에 따른 공기 흡입량은 시료를 채취하기 시작했을 때와 24시간후에 여과지에 걸리는 압력을 재어 보정하였으며 분진을 채취한 여과지는 무게를 잰 후 폴리에틸렌 필름으로 싸아 시료 분석전까지 어둡고 건조한 장소에 보관하였다.

### 2.3 시료의 전처리

에너지 분산형 주사 전자 현미경에 의한 대기 분진 시료 분석은 어떤 전처리도 거치지 않고 유리 섬유 여과지 시료를 정사각형 (0.6cm×0.6cm)모양으로 잘라서 샘플러위에 여섯개씩 장착한 후 시료 주위를 진공으로 만든 후 분진 시료의 표면 분석을 실시하였다.

음이온 분석은 셀룰로즈 여과지 시료만 시행하였

는데 반쪽의 셀룰로즈 여과지 시료를 짧게 잘라서 초순수에 담근후 초음파 세척기에 넣어 30분간 추출해 낸 후 0.45  $\mu\text{m}$  테프론 필터를 사용하여 진공 여과시킨 다음에 여과액의 부피를 100mL로 보정하였다. 반쪽의 셀룰로즈 여과지 분진 시료는 유기화합물 분석을 위하여 보관하였다. 이온 크로마토그래피 전기화학적 검출기에 적당한 검출 범위를 갖기 위하여 부피를 보정한 여과액 100mL 용액에서 0.5mL를 피펫으로 취하여 20배 희석 시킨후 분당 2mL 유속의 혼합 용매 (1.8mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /1.7mM  $\text{NaHCO}_3$ )로 음이온을 분리하였고 세점 검량선을 작성하여 각 이온을 정량하였다.

유도 결합 플라즈마 방출 분광기에 의한 금속 비금속 원소의 측정을 위하여는 음이온 분석을 위하여 음이온 추출을 하고 걸러진 대기 분진 필터 시료와 0.5mL를 제외한 음이온 추출 용액을 다시 섞은 후 왕수 100mL를 더 가하여 170-180 $^\circ\text{C}$ 에서 뚜껑을 덮고 2시간 동안 가열하였다. 유리 섬유 여과지 시료는 가열한 용액이 완전히 식은후 2mL의 진한 불소산을 넣어 하루 밤 실온에서 뚜껑을 닫고 방치하여 여과지를 포함한 모든 분진을 용액화한 후에 고순도 고체 시약 붕산 100mg을 넣어 과잉의 불소산을 붕소 화합물로 만들어 quenching 시킨 후 부피 보정을 하여 ICP/AES 분석을 실시하였다. 셀룰로즈 여과지 분진 시료는 왕수에 의하여 추출된 물질이 완전히 식은 후 셀룰로즈 여과지 (Whatman #42)를 사용하여 진공 여과 시킨 다음에 부피를 보정 하여 ICP/AES 분석을 실시하였다. 실험 용기는 테프론으로 만들어진 비이커와 폴리에틸렌 volumetric flask를 사용하였다. ICP/AES에 의한 원소 분석은 24가지로서 시료간의 간섭 현상을 줄이고 감도를 높이기 위하여 준비된 시료를 네번에 나누어 측정하였다. 첫번째 측정에서는 As, Co, Mg, Mn, Ni, Sb, V, Zn를 선택하여 측정하였고, 두번째는 Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe세번째는 Pb, Sn, Ti, K 네번째는 P, S, Na를 측정하였다. 각각의 원소는 세번째 측정하여 평균값을 취하였으며, 세 점 검량선을 작성하여 정량 분석을 실시하였다.

#### 2.4 Chemical Mass Balance 모델에 의한 대기분진 오염원의 기여도 산출

대기 분진 오염원의 기여도를 산출하기 위하여 US EPA CMB model version 6.0을 사용하였다. 배출원 자료의 선택은 채취한 대기 분진 시료에서 농도가 높은 원소를 배출할 수 있는 가능한 배출원을 EPA 자료에서 선택하고, 분진 시료를 채취한 주변 지역의 오염 배출원을 조사하여 서로 상관성있는

합당한 배출원을 선택하여 여기에 맞는 EPA오염 배출원 데이터를 모델에 투입하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 에너지 분산형 주사 전자 현미경(SEM-EDX)에 의한 대기 분진 분석

SEM-EDX에 의한 대기 분진 시료의 분석은 화학 조성 원소들의 균일도를 측정하는데 먼저 시도되었다. 여러 유명한 회사 제품의 TSP Sampler들이 분진 시료가 균일성있게 채취되도록 구성되었다고 하지만 주사형 전자 현미경적 측정용 분진 필터 (25cm $\times$ 20cm)에서 일부분(0.6cm $\times$ 0.6cm)의 부분적 측정이기 때문에 여기에서 야기되는 불균일도는 시료의 대표성 있는 측정 자료의 확보로서는 심각하게 고려되어야 할 점이다.

본 실험에서 사용된 에너지 분산형 주사 전자현미경은 X선 분광 분석시스템과 디지털 전자상 제어 장치와 비데오 시그널 모니터링 장치가 설치된 자동화 시스템을 갖춘 측정기기로서 입자속의 원소의 검출은 검출하려는 원소의 X선 스펙트럼 영역의 비데오 시그널로부터 바탕 강도(I)보다 크면 (I의 3배) 그 원소가 검출되었다고 결정하였으며, 무게 비율은 상대적인 강도로 계산되었다. 상대적인 강도는 자동화 시스템 컴퓨터에서 측정 하고자 하는 원소의 피크 면적을 X선 스펙트럼에 나타난 모든 원소들의 총 피크 면적으로 나누어 줌으로써 결정되었는데 상세한 기기 제어방법은 Germani(1991)를 참고하였다.

한장의 대기 분진 유리 섬유 필터에서 무작위로 다섯 군데의 시료를 잘라서 동시에 SEM-EDX에 의하여 조성 분석을 실시한 결과를 표 1에 정리하였다. 측정된 원소는 Na등 8가지 원소로서 무게 비율이 큰 Na, Al, Si, Ca등은 상대 표준 편차로 나타냈을때 시료간 불균일도가 8.3%, 6.7%, 1.1%, 7.3%로 평균 5.8%이지만 무게 비율이 낮은 Mg, Cl, K, Fe의 경우에는 시료간 불균일도가 24.4%, 11.8%, 7.5%, 18.8%로 평균 15.6%의 높은 수치를 나타내었다.

도시 대기 분진을 채취한 테프론 필터의 SEM-EDX 입자 분석 보고 (Germani and Buseck, 1991)에서도 비슷한 결과를 산출하였는데, 주된 입자들의 측정 정밀도는 10%이며, 미량 입자들의 경우는 20%로 관측되었다. SEM-EDX에 의하여 같은 시료를 여러번 측정하였을 때는 각 원소들의 조성이 2% 미만의 오차를 갖는 높은 재현성을 갖고 있지만 (inter-precision), 시료간의 불균일도에서 오는

오차는 (intra-precision) 시료를 채취한 필터의 재질 여하보다는 조성 원소들의 무게 비율에 따라 크게 차이가 나서 2초 미만의 짧은 시간으로 대기 분진 구성 입자들의 많은 정보를 얻을 수 있는 SEM-EDX 측정에서 피할 수 없는 단점이 되었다.

Table 1. Precision test of SEM-EDX analysis of TSP sample.

Sample #	Weight fraction (%)						
	1	2	3	4	5	Average RSD*	
Na	9.74	8.45	7.95	9.65	9.76	9.11	0.083
Mg	1.81	1.54	0.93	2.13	1.76	1.64	0.244
Al	4.58	5.09	4.38	4.69	4.18	4.59	0.067
Si	65.86	64.01	65.10	64.12	65.67	64.95	0.011
Cl	1.66	2.48	2.09	2.25	2.08	2.06	0.118
K	2.57	2.87	2.97	2.54	2.45	2.68	0.075
Ca	12.36	13.61	14.06	12.74	11.38	12.83	0.073
Fe	1.42	2.03	2.51	1.90	1.72	1.92	0.188
RSD Avg. 0.1077							

\* RSD means a relative standard deviation (standard deviation/Mean)

SEM-EDX 측정에서 발견된 미량의 원소들은 1870배 확대 배율에서 5 $\mu$ m구형의 Ti을 비롯하여 Ni, S, Pb, Mn, Sn, Zn등이 발견되었으나 이 원소들의 무게 비율은 유리 섬유 필터를 이루고 있는 원소들의 평균 바탕값을 자동화 컴퓨터 시스템에서 제거한 후에 계산되어졌지만 정확도면에서 문제점을 갖게 되었다. 대기 분진에서 무게 비율이 큰 원소들은 대부분이 자연적 원인에 기인하는 경우가 많아서 인위적 대기 오염원을 관리하는 데에는 상대적으로 무게 비율이 작은 원소들의 측정이 보다 큰 의미를 갖고 있어서 SEM-EDX 측정으로 얻은 대기 분진의 조성에 관한 정량 분석 결과는 CMB 모델에 사용하지 않았다.

### 3.2 유도결합 플라즈마 방출 분광기(ICP/AES)에 의한 금속과 비금속 원소의 측정

유리 섬유 필터 시료의 ICP/AES 측정 결과는 유리 섬유 필터를 구성하고 있는 원소들의 바탕값이 상당히 커서 미량 원소들의 측정 정확도와 정밀도면에서 셀룰로즈 필터의 측정 신뢰도면과 비교하여 상당히 떨어져서 ICP/AES 에 의한 대기 분진의 화학원소 조성 분석 결과중 셀룰로즈 필터에 채취한 측정 결과만 표 2에 정리하였다. 대화동 공업 단지의 총 부유 분진 농도는 측정 기간중 (유리 섬유

유 필터로 7장, 셀룰로즈 필터로 5장) 1991년 11월중 셀룰로즈 필터로 채취한 5일간에 132-216 (평균 166.1)  $\mu$ g/m<sup>3</sup>을 나타냈고, 문화동 주거 지역에서는 (유리 섬유 필터로 7장, 셀룰로즈 필터로 7장) 1991년 12월중 셀룰로즈 필터로 채취한 7일간에 81.3-113.9 (평균 101.1)  $\mu$ g/m<sup>3</sup>를 나타냈다.

표 2에서 blank 수치는 순수한 필터를 똑 같은 전처리 과정을 거친후 ICP/AES 측정을 한 전 분석과정의 바탕값을 나타낸다. 각 금속, 비금속 원소는 대화동 공업단지의 경우 최저 0.7ng/m<sup>3</sup>(Yttrium)에서 3000  $\mu$ g/m<sup>3</sup> (sulfur) 농도로 함유되어 있었다. 문화동 주거 지역에서도 대화동 공업단지와 비교하여 볼 때 오염도는 낮지만 납을 제외하고는 거의 같은 경향으로 높은 수치로 함유되어 있었다. 대화동 공업 단지에서는 납의 오염도가 2090ng/m<sup>3</sup>으로 문화동 주거 지역에서 135ng/m<sup>3</sup>의 15배 이상의 상당한 오염도를 나타내서 납의 배출원이 총 부유 분진에 큰 비중을 차지하고 있었다.

코발트의 경우는 분진에서의 실제농도가 바탕값보다 작아 실제 분진 시료에는 거의 코발트가 검출되지 않았음을 알 수 있었다.

총 부유 분진 농도와 각 원소들은 몇 개의 원소를 제외하면 상관 관계가 거의 없이 나타났다. 단 대화동 공업 단지 지역에서 구리와 아연의 농도는 상관 관계 계수가 0.90과 0.85로서 총 부유 분진 농도와 높은 상관 관계를 갖고 있는 반면에 문화동 주거 지역에서는 상관 관계 계수가 0.223과 0.006으로 거의 상관 관계가 없이 나타났다. 그러므로 대화동 공업 단지 지역에서 구리와 아연의 인위적 오염 배출원이 있음이 확실화되었다. 대기 오염 배출원 관리를 위하여 수용 모델을 적용하여 Cu와 Zn의 특정 배출원의 규명이 되면 총 부유 분진 농도의 변화에 따라 Cu와 Zn의 오염 배출원을 관리 감독할 수 있으리라 예측된다.

ICP/AES에 의하여 측정된 총 금속과 비금속의 양은 대화동 공업 단지의 경우 무게 비율로 총 부유 분진 농도의 9.16%, 문화동 주거 지역에서는 7.31% 를 차지하고 있었다.

### 3.3 이온 크로마토그래피 (IC)에 의한 음이온 측정

IC에 의한 대기 분진의 음이온 측정은 음이온 크로마토그래피 (그림 1)과 같이 불소, 염소, 질산염, 황산염 이온을 비롯하여 아질산염 및 인산염 이온등도 검출되었으나 농도가 높은 네가지 주 음이온만 정량을 하였다 (표 2). 불소 이온, 염소이온, 질산염 이온은 대화동 공업 단지와 문화동 주거 지역에서 거의 비슷하게 검출이 되는 반면에 황산염 이온

Table 2. Concentration of metals, nonmetals and anions in TSP (Unit : ng/m<sup>3</sup>)

TSP(ug/m <sup>3</sup> )	Industrial Complex TSP										Residential Area TSP						
	Blank*	Nov. 25	Nov. 26	Nov. 27	Nov. 28	Nov. 29	Avg. 5 day	Dec. 9	Dec. 10	Dec. 11	Dec. 12	Dec. 13	Dec. 14	Dec. 15	Avg. 7 days		
As	4.20	33.87	146.40	178.60	132.70	216.60	156.30	166.12	98.50	81.30	93.10	111.20	109.90	113.90	102.00	101.00	
Al	16.44	1109.00	1231.00	2761	19.75	26.13	35.34	28.54	14.85	21.23	19.14	18.28	24.42	29.69	21.84	21.35	
B	73.74	176.20	190.80	155.70	737.80	1119.00	1130.00	1066.00	347.00	678.80	562.30	561.00	583.90	916.30	785.30	633.50	
Ba	3.31	29.57	36.44	23.56	186.80	186.80	246.30	191.10	129.80	92.52	108.60	115.70	120.30	160.10	104.90	118.80	
Ca	72.52	3325	3611	2522	3576	3595	3326	31.02	13.99	17.42	18.53	25.28	28.59	40.86	24.91	24.22	
Cd	1.60	5.52	4.42	4.29	5.52	5.89	5.13	33.26	1095	2048	1315	1273	1297	1786	2010	1546	
Co	2.09	0.49	0.86	0.02	0.02	1.96	1.60	0.99	0.07	0.01	0.21	0.31	0.56	0.50	0.44	0.30	
Cr	13.62	27.36	35.58	21.96	40.61	44.91	34.09	34.09	21.84	19.63	12.52	7.85	6.99	12.64	16.07	13.94	
Cu	3.29	92.64	106.50	83.56	135.80	135.80	110.10	105.70	71.04	66.50	121.10	90.31	92.39	131.50	116.10	98.42	
Fe	66.75	2453	2560	1457	3254	2601	2465	2465	678.5	992.8	803.7	894.2	821.5	1381	1312	983.4	
K	75.21	732.3	678.2	524.8	648.1	1203.00	757.3	757.3	317.3	324.8	290.2	288.7	241.3	353.3	332.3	306.8	
Mg	11.78	473.6	501.7	323.9	639.6	632.5	514.3	514.3	210.2	385.9	255.1	275.2	351.4	338.5	422.5	319.8	
Mn	0.79	408.6	310.6	143.6	463.7	229.9	311.3	311.3	34.23	32.02	21.96	21.72	20.00	32.88	47.98	30.11	
Na	46.99	176.2	194.8	140.4	158.7	173.1	168.6	168.6	328.2	316.4	124.5	158.2	178.4	106.3	113.1	189.3	
Ni	2.11	26.50	31.41	21.23	31.53	33.87	28.91	28.91	15.34	11.29	14.23	9.99	12.02	15.71	14.36	13.28	
P	93.99	265.9	367.9	265.9	290.1	290.1	296.0	296.0	177.3	268.0	219.8	173.3	191.9	221.7	211.7	209.1	
Pb	16.32	1672	2211	1873	1737	2937	2086	2086	90.06	70.06	92.52	112.6	152.1	196.6	229.1	134.7	
S	71.41	2662	3355	2278	3452	4493	3248	3248	2438	1404	2268	2361	2482	3416	2199	2367	
Sb	0.36	29.45	37.75	23.68	31.53	33.13	31.11	31.11	12.88	15.09	13.25	16.20	17.79	19.02	17.67	15.99	
Sn	26.13	69.45	91.41	70.18	73.50	71.90	75.29	75.29	44.91	64.54	49.82	48.22	97.91	56.32	61.23	60.42	
Ti	0.16	50.67	46.38	31.66	47.73	46.13	44.52	44.52	15.21	28.59	21.47	22.70	18.16	33.13	34.48	24.82	
V	4.79	52.39	55.09	42.21	52.02	60.98	52.54	52.54	24.29	20.74	27.73	17.18	22.94	29.33	28.34	24.36	
Y	0.12	0.71	0.64	0.59	0.86	0.88	0.74	0.74	0.54	0.66	0.28	0.16	0.18	0.29	0.17	0.33	
Zn	11.17	355.8	349.7	220.1	508.1	302.9	347.3	347.3	112.0	90.92	740.2	122.2	136.3	368.5	149.7	245.7	
F	1000	1000	1400	1000	2130	4050	1916	1916	520	1770	1890	1750	2450	2600	2110	1870	
Cl	6200	6500	6500	5030	6170	8430	6466	6466	9690	5740	6150	6320	8140	8340	8220	7514	
NO <sub>3</sub>	3070	4780	17790	9080	9080	7090	8362	8362	12500	6320	4140	6560	9030	12390	7700	8377	
SO <sub>4</sub>	7980	19020	13250	23590	23590	28840	18536	18536	14480	25810	26290	40000	42000	24900	24900	26340	
SUM	618.87	32477	47735	48056	57484	66721	50495	50495	43386	46613	45574	61247	68521	57880	51187	53487	
SUM <sup>b</sup>	14227	16035	10986	16514	18311	15216	15216	15216	6196	6973	7104	6617	6901	9650	8257	7385	
SUM2	18250	31700	37070	40970	48410	35284	35284	35284	37190	39640	38470	54630	61620	48230	42930	46101	
T Elements/TSP <sup>c</sup>	9.72	8.98	8.28	7.62	11.72	9.16	9.16	9.16	6.29	8.58	7.63	5.95	6.28	8.47	8.10	7.31	
Anions/TSP	12.47	17.75	27.94	18.92	30.97	21.24	21.24	21.24	37.76	48.76	41.32	49.13	56.07	42.34	42.09	45.64	

\* Blank : System control blank from sampling to final analysis

<sup>b</sup> Sum1 : Summation of total elements concentration<sup>c</sup> Sum2 : Summation of total anions concentration<sup>c</sup> Total elements concentration measured divided by TSP (Unit : %)

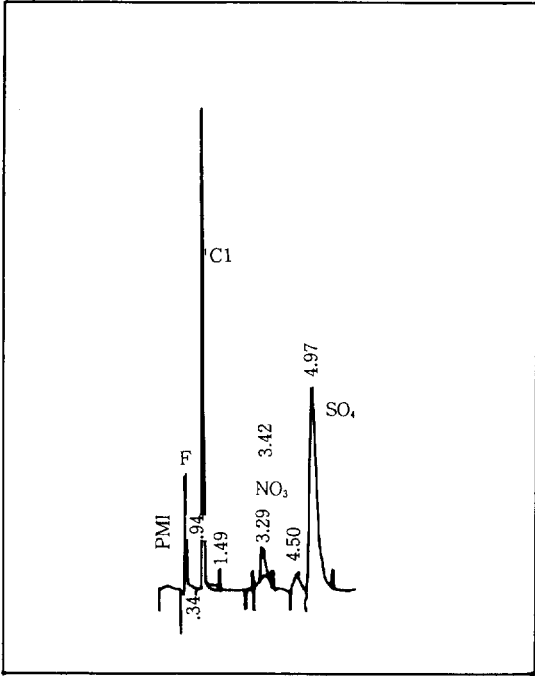


Fig. 1. Ion Chromatogram of anions in a TSP sample.

은 대화동 공업단지 ( $18.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )보다 문화동 주거 지역에서 더 높은 농도로 ( $28.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 검출이 되어 주거 지역의 연료에 의한 강한 영향을 받고 있지 않나 추측을 하였다. 총 음이온의 농도는 대화동 공업단지 분진 농도의 21%, 문화동 주거 지역 분진 농도의 45%를 차지하고 있었다.

3.4 CMB 모델에 의한 오염원 기여도 산출

대기 분진의 오염원 기여도 산출을 추정할 수 있는 CMB model version 6에서는 21개 원소가 최대 로 사용되기 때문에 실험실에서 측정된 28가지의 원소와 화합물을 모델에 입력하였을때와 제거하였을 때 결과가 안정하지 않고 변동이 심하게 움직이는 원소와 되도록이면 토양에 관계되는 원소는 모델에서 제외시키면서 분진 시료별로 원소의 선택 변동 결과를 보면서 21개의 적합한 원소를 선택하였다. 대화동 공업 단지는 소규모의 철 아연 주물 공장을 비롯하여 대규모의 비누 화장품등의 생산 업체및 일 100톤 처리 규모의 실험용 도시 쓰레기 소각로등 100여 생산 업체가 밀집되어 있는 곳이다.

배출원 자료의 선정은 대화동 공업 단지의 경우 지방 환경청에서 각 업체별 오염 배출 현황을 조사 한 자료 (대전 지방 환경청, 1990)와 대화동 공업

Table 3. List of source profiles extracted from EPA source profile library.

Source Code	Source Profile Name
1 ALUFO	ALUMINUM FOUNDRY
2 CDUST	COAL DUST
3 UDUST	URBAN DUST
4 AUTPB	LEADED AUTOMOBILE
5 RDOIL	RESIDUAL OIL COMBUSTION
6 VBRN2	VEGETABLE BURNING
7 CEMEN	CEMENT KILN
8 KRAFT	KRAFT
9 SULFT	SULFATE REMOVER PROCESS
10 HOGFU	HOGGED FUEL BOILER
11 HOGFU	ZINC OXIDE KILN
11 ZINCK	STEEL FOUNDRY
12 STEEL	FERROUSMANGANESE
13 FERMN	CARBORUNDUM MANUFACTURE
14 CARBO	GLASS MANUFACTURE
15 GLASS	SECONDARY SULFATE
16 SO4	SECONDARY NITRATE
17 NO3	WOOD FIRED BOILER
18 WOODB	MUNICIPAL INCINERATOR
19 INCIN	KRAFT RECOVERY FURNACE
20 FURNA	PAINT SPRY BOOTH
21 PAINT	UREA FERTILIZER
22 UREAF	DIESEL LIGHT DUTY VEHICLE
23 DIESEL	DIESEL HEAVY DUTY VEHICLE
24 DIESH	SOIL DUST
25 DUSTS	AGRICULTURAL FIELD BURNING
26 AGRIC	RESIDENTIAL HEATING COAL
27 COALH	COAL FIRED POWER UTILITY
28 FLYAS	FLYASH
29 UNPBG	UNLEADED GASOLINE ENGINE

단지 관리 사무소에서 각 100여 업체의 특성을 정리하여 놓은 자료 (대전 제 1, 2 공업 단지 관리 사무소, 1991)를 참조하여 우선 배출량이 큰 배출원을 선정하고 또한 분진 조성 분석 자료에 의거하여 바탕값보다 enrichment가 높은 원소를 배출하는 배출원을 선택하여 서로 비교한 후에 30여개의 배출원을 선택하고 (표 3), 미국 EPA VOC/PM Speciation Data System (US EPA, 1990)에서 배출원 자료를 취하였다. 선택된 배출원의 분진 조성 분석 자료를 CMB 모델에 source profile로 모두 입력하고 그 중에서도 가중도가 크다고 판단되고, 또는 서로 유사한 배출 자료를 갖는 배출원은 되도록이면 동시에 입력하지 않으면서 15개 미만의 source profile과 을 실질적으로 넣었다 빼었다 하는 방법으로 Chow et al., (1991)을 참고하여 안정한 모델 결과를 산출

하는 방법으로 결과를 산출하였다. 즉 CMB 모델에서 확실도가 큰 R-Square와 Chi Square 수치 범위에서 결과를 산출하였는데 대부분의 R-Square 값은 0.8~0.9사이, Chi-Square 값은 0.7~4.1 사이에서 산출되었다. 결과는 24시간 총 부유 분진 시료 단위로 일별 오염원 기여도를 산출하였다(표 4).

Table 4. CMB performance test results of TSP sample

TSP	Sampling Date (Daehwa-dong)					
	11/25	11/26	11/27	11/28	11.29	Avg 5 days
CMB ( $\mu\text{g} / \text{m}^3$ )	146.4	178.6	132.7	216.6	156.3	166.1
Results						
R-Square	0.85	0.49	0.93	0.97	0.79	0.8
Chi-Square	2.88	3.06	1.14	0.72	4.98	2.52
DF	13	11	14	11	11	13
AUTPB( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	4.6±1.7	2.3±2.0	4.8±0.9	1.7±1.6	10±2.8	2.5±2.7
RDOIL		.12±.21				.32±.48
VBRN2	64±14	58±18	13±2.7	25±11	13±6.9	15±3.2
KRAFT	11±3.3					
SO <sub>x</sub>	1.1±0.9	3.1±3.4	1.6±1.8	3.7±6.2	2.5±2.7	2.9±1.1
NO <sub>x</sub>		0.5±0.7	4.9±1.9			
WOODB	14±12					
INCIN		.41±.50			0.9±2.1	0.3±0.2
PAINT		1.2±1.1		0.4±1.3		
UREAF		5.9±6.5	92±31	140±35	186±73	102±26
DIESH	2.8±1.1	20±21		20±4.3	5.7±19	15±3.8
COALH	11±3.8	3.3±1.1	31±3.8	23±3.9	6.4±2.8	21±4.0
Total Cal. TSP	109	95.0	146	213	224	159
Cal. TSP/Moa. TSP	0.75	0.53	1.1	0.98	1.4	0.95

표 4와 5는 CMB 결과의 일부분으로써 CMB 모델링의 신뢰도를 나타내는 R-Square 수치는 대기 분진 시료에서 각각의 측정된 원소의 농도와 모델 결과에서 산출된 각각의 원소들의 농도와의 상관관계를 나타내는 것으로 Chow et al. (1991)과 같이 0.8이상일때 CMB 모델에서 결과의 신뢰성을 인정하였다. Reduced Chi Square는 모델에 입력된 자유도 즉 CMB모델에 입력된 원소들의 수에서 배출원의 수를 뺀 값과 관계가 있는데 CMB에 사용되는 수학적 계산 결과의 "goodness-of-fit" 를 나타내는 수치로서 4미만 일때 모델의 신뢰도는 우수하다고 한다(US EPA1983).

표 4는 1991년 11월 25일부터 11월 29일까지의 대화동 공업단지 분진의 오염원 기여도를 나타낸 것이며 마지막 컬럼은 5일간의 평균 대기 분진의 오염원 기여도이다. 대화동 공업단지 대기 분진 전체에서 자동차나 난방용 연료에 의한 기여도는 13-25%로 5일 평균으로 산출했을 때에는 약 25% 영향

을 받고 있었다. 가장 높은 기여도를 나타낸 오염원으로는 요소 계통의 사료 혹은 비료, 또는 세제와 같은 물질을 제조하는 배출원으로 추측되는데 전체 60% 이상의 대기 분진 농도에 기여하고 있었다.

표 5는 1991년 12월 9일부터 15일 까지의 문화동 주거 지역 대기 분진의 오염원 기여도를 나타낸 것이며 마지막 컬럼에서는 7일간의 평균 대기 분진의 오염원 기여도를 산출하였다. 대기 분진을 채취한 문화동 주거 지역은 대전시에서 가장 남쪽으로 뒤로는 보문산이 위치하는 곳이며 비교적 중위권 미만의 서민이 사는 지역으로 공장이나 상가가 위치하지 않아 주로 난방용 연료나 자동차 배기 가스 영향도를 고려하기 위하여 선택한 지역이었다. 그러나 이 지역에서는 높은 농도의 황산 음이온이 대기 분진 속에서 검출이 되어서 황 함유도가 큰 연료의 기여도가 추측되었는데 12월 9일 분진 시료에서는 VBRN2 즉 겨울철에 지방에서 흔히 보이는 농산물이나, 나무, 종이류등의 야외 소각에 의한 기여도가 크게 나타났고 10일에는 디젤 연료와 석탄 연소에서 기인되는 것이 주 오염 배출원 이었다. 총 부유 분진 농도  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서  $42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 황산 음이온을 함유 하였던 12월 13일에는 아황산 가스가 배출되어 대기중에서 황산이온으로 바뀐 혹은 황산 이온 자체가 44%를 기여하는 것으로 나타났다.

이러한 황산 이온의 발생원은 난방 연료, 자동차 배기, 먼 지역에서의 발생원으로 부터 이동등 여러 가지 원인을 예측할 수는 있으나 본 연구에서는 황산 이온 자체를 하나의 배출원으로 CMB모델에 입력하였기 때문에 황산이온이 1차 혹은 2차적 오염은 어디에 기인하고 있는지 구별할 수가 없었다. 이 지역에서는 COALH(연탄)과 자동차 배기가스가 기여하는 비율이 18-68%를 차지하여 공업 단지 지역과 비교하여 볼때 주거 지역의 주 오염원임으로 산출 되었고 7일간의 평균 대기 분진 농도로 오염원 기여도를 산출하였을 때는 농산물이나 나무류등의 소각의 기여가 대기 분진의 52%를 차지하고 석탄 즉 연탄 연소에 의한 기여도는 34%를 나타내었다.

CMB 모델은 대기질을 관리하는 방법으로 24 시간의 단기간 대기 오염원을 규명하고 기여도를 산출하는 최선의 추적 모델로 평가되고 있다. 그러나 측정 자료에 의하여 모델을 응용할때 국내의 배출원 자료의 미비로, 빌려 사용한 미국 배출원 자료에 같은 원소의 측정값이 없을 때에는 통계적으로 불확실도가 큰 결과를 산출하고, 배제할 수 없는 배출원 자료들이 유사성을 갖고 있을 때에 기여도 산출 결과는 신뢰성이 상당히 문제가 되었다.

Table 5. CMB performance test results of TSP sample

TSP CMB ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) Results	Sampling Date (Moonhwa-dong)							
	12/09	12/10	12/11	12/12	12/13	12/14	12/15	Avg. 7 days
	98.5	81.2	93.1	111.2	109.9	113.9	102	101
R-Square	0.66	0.82	0.53	0.97	0.64	0.60	1.00	0.91
Chi-Square	6.55	3.00	7.16	3.17	6.45	2.97	6.26	3.02
DF	14	11	13	14	14	15	14	14
AUTPB ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.7±.2	2.0±0.7	6.4±2.8	.28±.06	.40±.08	.61±.12	.30±.14	.23±.71
RDOIL	.14±.05	.08±.03	.12±.12	.06±.11	.00±.06	.13±.08	.61±.04	.03±0.02
VBRN2	104±52	11.±8.7	117±39.	36±16	150±45		40±8.3	60±20
KRAFT								
SO <sub>4</sub>	6.8±5.9	2.4±0.9	22.±7.1	21.±4.0	30±9.8	39±5.7	12±1.3	12±3.8
NO <sub>3</sub>	1.8±2.7	0.7±0.6	-1.9±3.2	- .27±1.4	-2.5±4.0	.6±1.3	2.7±0.9	.9±1.2
DUSTS						-3.±2.1		
INCIN		.08±.09						0.3±0.2
PAINT	3.1±2.7	0.6±0.4	-3.1±2.9	1.8±0.9	-4.7±3.6		0.9±.33	2.3±1.9
UREAF		11.±12.						
DIESH		32±6.1	-98±30	3.9±4.2				
COALH	25.±2.8	3.3±1.1	64±12	67±8.3	39.±5.0	43±5.3	95±.04	39±3.8
Total Cal. TSP	142	63.0	104	130	134	80.3	152	114
Cal. TSP/Mea. TSP	1.44	0.78	1.12	1.17	1.22	0.71	1.49	1.13

4. 결론

대전시 공업 단지 지역과 주거 지역에서 1991년 10월 에서 12월의 단 기간 동안 채취한 총 부유 분진을 유도결합 플라즈마 방출 분광기와 이온 크로마토그래피에 의하여 조성 분석을 실시한 결과를 오염원 기여도 산출 방법인 CMB 모델에 응용하여 분진의 오염 배출원 기여도를 산출한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 총 부유 분진 농도는 측정 기간 동안에 공업 단지 지역에서 최고 216  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 최저 132  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 평균 166  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타내었다. 주거 지역에서는 최고 113  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 최저 81  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 관측되고 평균 101  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다.
- 2) 전자현미경에 의하여 대기 분진의 구성 원소 측정시 미량으로 존재하는 원소의 측정 오차는 상대 표준 편차로 나타내었을때 16%로 정확도 면에서 다소 문제가 있었다.
- 3) 총 부유 분진중의 금속, 비금속 원소의 농도는 채취 지역에 따라 농도가 현격히 차이가 났지만 대화동 공업 단지에서는 측정된 총 원소의 무게가 총 부유 분진농도의 9.2% 를 차지하고, 문화동 주거 지역에서는 7.3%를 차지하여 공업 단지

에서는 금속 물질의 배출원성 특성을 나타냈다.

- 4) 공업 단지에서 전반적으로 중금속 및 독성 원소들의 농도가 높지만 특히 납의 경우에는 주거 지역에서 농도가 평균 135ng/ $\text{m}^3$ 인 반면에 공업 단지에서 농도가 평균 2090ng/ $\text{m}^3$ 로 측정되어 공업단지에서의 납의 배출로 인한 오염도가 상당히 심각했다.
- 5) 총 부유 분진중의 불소, 염소, 질산, 황산의 총 음이온 농도는 공업단지에서 평균 21.2%를 차지하였고, 주거 지역에서는 45.6%를 차지하여 산성 물질의 오염도는 주거지역에서 높았다.
- 6) CMB에 의한 일별 오염원 기여도 산출에서 공업 단지의 대기 분진은 난방 연료, 자동차 배기에 의하여 25% 정도가 기여되고, 64%가 공업적특성 배출원에 기여되고 있었다. 주거 지역에서는 난방에 기인한 영향이 컸다.
- 7) CMB에 의한 오염원 기여도 산출 방법은 그 지역의 확실성 있는 배출원 자료의 미비와 유사한 배출원 자료들이 모델에 사용될 때에 통계적으로 불확실도가 큰 결과를 산출하는 가장 큰 단점이 있었지만 단기간의 측정자료에 의하여 대기 오염원을 규명하고 그 기여도를 추정하는 면에서 실제적으로 유용하였다.



## 참 고 문 헌

- 김동술(1990) 황사의 양적 추정을 위한 기초연구. 대기보전학회지, 6(1), 11-21.
- 김태오, 김동술, 나진균(1990) Target Transformation Factor Analysis를 이용한 부산시 분진 오염원의 양적 추정. 대기보전학회지, 6(2), 135-146.
- 대전 지방 환경청(1990) 대전 제 1, 2 공업 단지 각 업체의 대기 오염 배출시설 현황 자료.
- 대전 제 1, 2 공업 단지 관리 사무소 (1991) 대전 제 1,2 공업 단지내 거주업체의 현황 자료.
- 이민희, 황규호, 김은식, 平井英二, 丁子哲治, 宮崎元一(1990) 황사현상시의 대기오염물질 동태에 관한 연구. 대기보전학회지, 6(2), 183-191.
- 이용근, 김남훈, 명노승, 황규자 (1988) 이단 필터 샘플러에 의한 대기 부유 분진의 포집 및 금속 성분의 계절별 거동에 관한 연구. 대기보전학회지, 4(2), 20-27.
- 이용근, 맹현재, 이보경, 황규자 (1989) 형광 X선에 의한 대기 부유 분진중의 미량 성분의 측정 (I). 대기보전학회지, 5(2), 21-29.
- Broekaert, J. A. C., Wopenka, B., Puxbaum, H. (1983) Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry for the Analysis of Aerosol Samples Collected by Cascade Impactors. Anal. Chem. 54, 2174-2179.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Lowenthal, D. H., Frazier, E. C. A., Prichett, L. C., Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Phoenix, Arizona. 84th Annual Meeting & Exhibition, Vancouver, British, Columbia, June 16-21, 1991, paper #91-52. 1.
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., Trussell, R. R. Editor (1989) Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, 17th Edition, American Public Health Association, Washington, DC, USA.
- Dodd, J. A., Ondov, J. M., Tuncel, G., Dzubay, T. G., Stevens, R. K. (1991) Multimodal Size Spectra of Submicrometer Particles Bearing Various Elements in Rural Air. Environ. Sci. Technol. 25, 890-903.
- Germani, M. S., Buseck, P. R. (1991) Automated Scanning Electron Microscopy for Atmospheric Particle Analysis. Anal. Chem. 63, 2232-2237.
- Glover, D. M., Hopke, P. K., Vermette, S. J., Landsberger, S., D'Auben, D. R. (1991) Source Apportionment with Site Specific Source Profiles. J. Air Waste Manage. Assoc. 41, 294-305.
- Hopke, P. K. (1985) Receptor modeling in Environmental Chemistry. John Wiley & Sons, New York, 39-90.
- U. S. Environmental Protection Agency (1983) Receptor Model Technical Series, Vol. III, Chemical Mass Balance Receptor Model User's Manual. EPA-450/4-83-014.
- U. S. Environmental Protection Agency (1984) Receptor Model Source Composition Library. EPA 450/4-85-002.
- U. S. Environmental Protection Agency (1990) VOC/PM Speciation Data System, USEPA/Office of Air Quality Planning and Standard, RTP, NC 27717.
- Watson, J. G. (1984) Overview of Receptor Model Principles. J. Air Pollu. Control Assoc. 34, 619-623.