

## PIXE를 이용한 청주지역 미세입자 중 원소의 계절 변동 특성

### A Seasonal Variation of Elemental Composition of Fine Particles in Chongju Area using PIXE

강 병 옥 · 이 학 성<sup>1)</sup> · 김 회 강<sup>2)</sup>

국립청주전문대학 환경공업과

<sup>1)</sup>서원대학교 환경과학과

<sup>2)</sup>건국대학교 환경공학과

(1997년 6월 25일 접수, 1997년 8월 11일 채택)

Byung-Wook Kang, Hak-Sung Lee<sup>1)</sup>, Hui-Kang Kim<sup>2)</sup>

*Department of Environmental Industry, Chong Ju Junior college*

<sup>1)</sup>*Department of Environmental Science, Seowon University*

<sup>2)</sup>*Department of Environmental Engineering, Konkuk University*

(Received 25 June 1997; accepted 11 August 1997)

#### Abstract

Samples of fine particle ( $d_p < 2.5 \mu\text{m}$ ) were taken in Chongju area using a dichotomous sampler. The data set was collected on fifty-eight different days with 24 hour sampling period from October 27, 1995 through August 25, 1996. The samples were analyzed using a proton induced x-ray emission (PIXE) for Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br and Pb.

Values of Fe, Ca, Si, Cu, K and Cl exhibit marked seasonal variations. Mean concentrations for this study had the following order  $S > Cl > Si > K > Al > Fe$  on fine particle. Concentrations of Ca, Si and Fe were higher during the spring season compared with any other season. These phenomena may be attributable to soil dust. Cl and K were higher in the winter, which may be explained by combustion of fossil fuel. Higher values for Cu and Zn in the winter may be due to the combustion and incineration.

**Key words** : PIXE, elemental composition of fine particles, seasonal variation, Chongju area

#### 1. 서 론

미세입자의 화학적성분에 관한 연구는 입자상물질이 인체에 미치는 영향과 관련하여 실질적인 자료를 제공할 뿐만 아니라 주요한 배출원을 규명하는데 유용하게 이용될 수 있다. 미세입자의 화학적

성분에 관한 연구는 황산염이나 질산염 등의 수용성 이온성분과 더불어 원소의 농도를 파악하는 것이 중요하다. 원소 중에는 미량으로도 인체에 심각한 영향을 나타낼 수 있는 중금속이 다수 포함되어 있다(Cr, Cu, Zn, Pb, Hg, Cd and As). 그러나 현재까지의 미세입자에 관한 연구자체가 미흡한 실정이며, 그나마 대부분의 연구가 수용성 이온성분에 머무르

고 있으며 원소에 관한 연구는 매우 미미한 실정이다(천만영 등, 1997; 김용표 등, 1996; 이종훈 등, 1995). 인체에 치명적인 영향을 주는 유해한 금속 등을 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 분석방법으로 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.

현재까지 입자상물질 중의 원소에 대한 국내의 연구사례를 살펴보면 이태정과 김동술(1992)은 1988년 12월부터 1991년 11월까지 3년간에 걸쳐 수원지역의 대기시료를 cascade impactor를 이용하여 입자상물질을 포집하여 미세입자( $d_p < 3.3 \mu\text{m}$ )와 조대입자( $d_p > 3.3 \mu\text{m}$ ) 중의 원소농도를 측정하는데 XRF를 이용하였고 13개 원소가 측정되었다. 손동현 등(1993)은 1989년 3월부터 1991년 2월까지 3년간에 걸쳐서 서울지역에서 총 27회의 대기시료를 cascade impactor를 사용하여 TSP를 포집하여, 이중 8가지 원소를 ICP를 이용하여 측정하였다. 김덕경 등(1994)은 1993년 2월부터 9월까지 자체제작한 2단 포집장치를 이용하여 대전지역에서 시료를 포집하여 PIXE를 이용하여 13개 원소의 농도를 측정하였다. 최금찬 등(1996)은 부산지역의 도로변에서 1995년 2월 16일에서 1995년 2월 20일까지 4일간에 걸쳐서 조대입자와 미세입자로 구분하여 시료를 포집하여 PIXE를 이용하여 15개 원소의 농도를 측정하였다.

지금까지의 연구는 TSP 중의 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. 그래서 본 연구에서는 대기 입자상물질 중 미세입자의 원소농도를 효율적으로 분석하기 위하여 PIXE를 사용하였으며, dichotomous sampler를 이용하여 포집한 미세

입자( $d_p < 2.5 \mu\text{m}$ )중 원소의 농도, 배출원특성과 계절별 변동특성에 대하여 고찰하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시료의 포집

본 연구는 1995년 10월 9일부터 1996년 8월 25일까지 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 Andersen사제, Model 241)를 이용하여  $d_p < 2.5 \mu\text{m}$ 의 미세먼지 시료를 포집하였으며, 가을, 겨울 및 봄철은 각각 15회씩, 여름철은 대표적인 기상조건을 기간이 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. 측정장소의 개략적인 위치를 그림 1에 나타내었다.

측정에 사용된 각종 기상자료는 측정지점으로 부터 1km 북북서쪽에 위치한 청주시 기상관측소 자료를 이용하였다. 시료채취기간 중 펌프의 유량은 채취당일날 정오경과 오후 6시경에 각각 중간점검

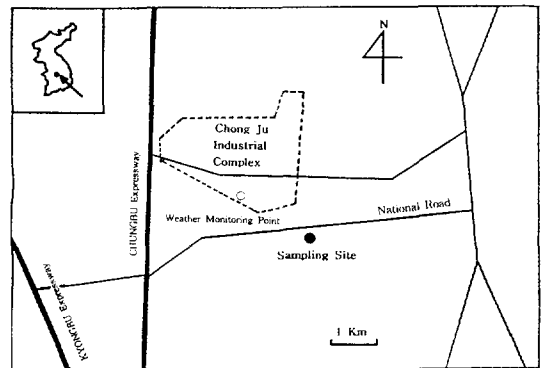


Fig. 1. Location of sampling site.

을 하여 전체적으로 4번에 걸쳐서 유량을 점검하였으며, 평균유속은 대략 16.7 L/min을 유지하였다. 유량에 대한 신뢰성을 높이기 위하여 각 시료채취장

치에 사용되는 펌프의 유량교정은 Gilibrac (Gilian Instrument Corp.)를 이용하여 계절별로 시료채취장치에 교정하였다.

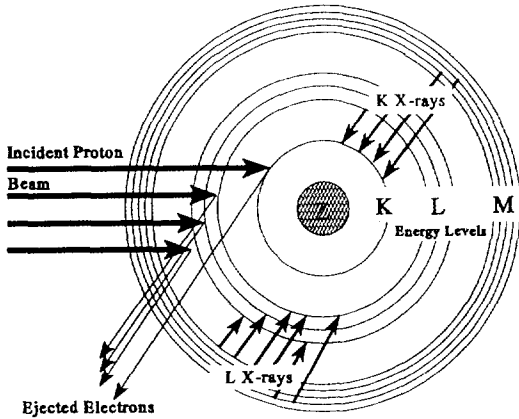


Fig. 2. Proton generation of x-rays.

### 2.2 PIXE 분석

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(그림 2).

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

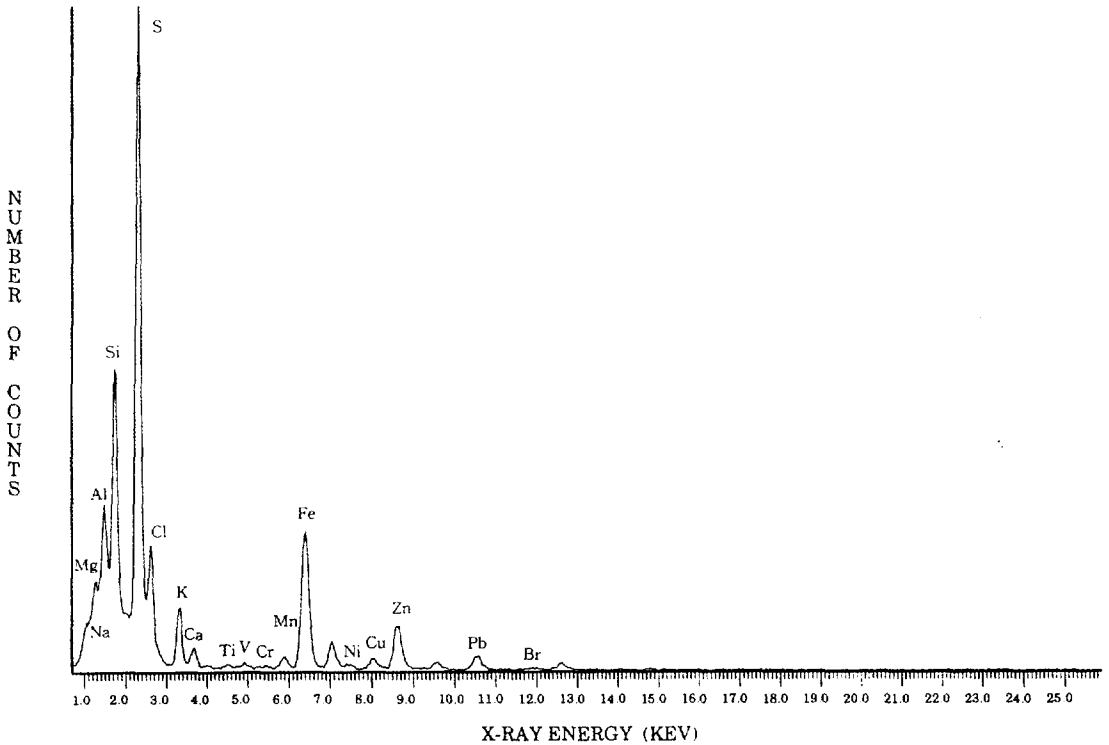


Fig. 3. PIXE spectrum of sample.

Table 1. Mean seasonal variability of elements.

Element	Season	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )			N <sup>b</sup>	DL <sup>c</sup>
		Mean	SD <sup>a</sup>	Range		
Na	Fall	96.6	20.7	61.2 ~ 128.6	15	0
	Winter	101.7	40.7	66.1 ~ 192.4	15	7
	Spring	87.0	35.6	40.1 ~ 139.0	15	6
	Summer	97.8	39.6	125.8 ~ 69.7	13	11
	Annual	95.3	30.3	40.1 ~ 192.4	58	24
Mg	Fall	71.1	20.2	41.2 ~ 112.3	15	0
	Winter	67.9	41.6	35.3 ~ 148.4	15	8
	Spring	73.8	26.5	40.5 ~ 117.3	15	4
	Summer	—	—	—	13	13
	Annual	71.3	27.0	35.3 ~ 148.4	58	25
Al	Fall	160.5	53.3	82.2 ~ 284.2	15	0
	Winter	216.3	375.8	58.4 ~ 1560.8	15	0
	Spring	235.7	153.9	98.4 ~ 596.9	15	0
	Summer	88.4	46.6	36.4 ~ 169.9	13	2
	Annual	183.1	216.2	36.4 ~ 1560.8	58	2
Si	Fall	346.6	123.7	167.0 ~ 657.1	15	0
	Winter	317.4	169.6	104.5 ~ 663.5	15	0
	Spring	597.7	547.4	207.3 ~ 2176.8	15	0
	Summer	132.8	74.4	41.4 ~ 307.2	13	1
	Annual	360.0	337.2	41.4 ~ 2176.8	58	1
S	Fall	1124.0	666.8	536.2 ~ 3002.0	15	0
	Winter	945.3	357.9	473.3 ~ 1567.5	15	0
	Spring	1388.3	521.8	724.4 ~ 2310.3	15	0
	Summer	1077.6	677.1	233.6 ~ 2918.3	13	0
	Annual	1135.8	575.5	233.6 ~ 3001.5	58	0
Cl	Fall	619.6	408.1	297.7 ~ 1701.6	15	0
	Winter	617.5	332.1	285.3 ~ 1498.3	15	0
	Spring	299.7	171.6	34.4 ~ 592.4	15	0
	Summer	60.8	16.7	32.6 ~ 80.0	13	7
	Annual	459.2	357.3	32.6 ~ 1701.6	58	7
K	Fall	317.8	171.7	106.1 ~ 749.6	15	0
	Winter	184.8	99.7	68.7 ~ 377.7	15	0
	Spring	249.5	101.9	88.4 ~ 484.3	15	0
	Summer	77.8	56.5	13.4 ~ 219.1	13	1
	Annual	214.3	143.2	13.4 ~ 749.6	58	1
Ca	Fall	99.3	37.3	50.0 ~ 172.2	15	0
	Winter	84.9	63.3	19.3 ~ 263.6	15	0
	Spring	149.6	109.9	48.1 ~ 437.6	15	0
	Summer	40.5	22.0	10.3 ~ 82.3	13	2
	Annual	97.4	77.3	10.3 ~ 437.6	58	2
Ti	Fall	11.1	2.9	7.4 ~ 15.1	15	6
	Winter	18.6	7.0	8.6 ~ 27.4	15	10
	Spring	36.4	18.1	13.6 ~ 65.4	15	9
	Summer	—	—	—	13	13
	Annual	21.1	15.1	7.4 ~ 65.4	58	38
V	Fall	17.7	8.2	8.4 ~ 34.1	15	0
	Winter	13.1	2.8	8.4 ~ 17.9	15	6
	Spring	13.2	5.2	6.1 ~ 20.9	15	7
	Summer	10.7	5.6	6.7 ~ 14.7	13	11
Element	Season	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )			N <sup>b</sup>	DL <sup>c</sup>
		Mean	SD <sup>a</sup>	Range		
Cr	Annual	15.0	6.6	6.1 ~ 34.1	58	24
	Fall	2.9	0.3	2.7 ~ 3.1	15	13
	Winter	2.3	0.3	2.0 ~ 2.7	15	12
	Spring	—	—	—	15	15
	Summer	11.8	—	11.8 ~ 11.8	13	12
Mn	Annual	4.1	3.7	2.0 ~ 11.8	58	52
	Fall	10.8	4.0	5.6 ~ 18.7	15	0
	Winter	12.7	4.9	4.5 ~ 18.5	15	2
	Spring	10.6	4.7	3.9 ~ 18.3	15	4
	Summer	11.3	3.8	6.4 ~ 15.7	13	9
Fe	Annual	11.4	4.4	0.3 ~ 18.7	58	15
	Fall	157.3	54.9	71.0 ~ 279.9	15	0
	Winter	146.7	76.7	344.7 ~ 71.3	15	0
	Spring	191.7	135.8	43.7 ~ 549.4	15	0
	Summer	77.4	71.7	17.5 ~ 291.4	13	0
Ni	Annual	145.6	97.2	17.5 ~ 549.4	58	0
	Fall	8.8	4.1	2.7 ~ 17.6	15	0
	Winter	8.2	4.2	3.2 ~ 20.3	15	1
	Spring	7.4	2.3	4.3 ~ 11.9	15	4
	Summer	6.3	—	6.3 ~ 6.3	13	12
Cu	Annual	8.2	3.6	2.7 ~ 20.3	58	17
	Fall	11.4	5.6	4.3 ~ 23.5	15	0
	Winter	19.7	14.2	7.4 ~ 59.5	15	3
	Spring	9.1	5.3	3.2 ~ 21.7	15	2
	Summer	12.9	6.5	4.4 ~ 22.3	13	6
Zn	Annual	13.1	9.3	3.2 ~ 59.5	58	11
	Fall	59.2	31.7	20.2 ~ 120.4	15	0
	Winter	66.5	33.6	27.7 ~ 139.5	15	0
	Spring	49.4	16.4	23.6 ~ 82.7	15	1
	Summer	40.4	19.5	12.9 ~ 68.1	13	2
Br	Annual	55.0	28.0	12.9 ~ 139.5	58	3
	Fall	13.4	6.4	6.4 ~ 26.7	15	2
	Winter	12.5	6.2	6.4 ~ 18.9	15	12
	Spring	—	—	—	15	15
	Summer	10.2	—	10.2 ~ 10.2	13	12
Pb	Annual	13.0	6.0	6.4 ~ 26.7	58	41
	Fall	62.8	33.6	30.8 ~ 156.2	15	0
	Winter	70.6	37.5	25.9 ~ 164.4	15	0
	Spring	49.4	19.7	20.4 ~ 79.5	15	3
	Summer	67.7	38.9	19.1 ~ 123.7	13	6
PM <sub>2.5</sub> <sup>d</sup>	Annual	62.6	32.9	19.1 ~ 164.4	58	9
	Fall	43.4	25.1	16.4 ~ 88.5	15	0
	Winter	48.1	20.1	23.4 ~ 94.4	15	0
	Spring	35.1	9.6	22.3 ~ 62.6	15	0
	Summer	38.6	20.3	10.2 ~ 69.4	13	0
Annual	41.4	20.2	10.2 ~ 94.4	58	0	

<sup>a</sup> Standard deviation

<sup>b</sup> Number of samples

<sup>c</sup> Number of samples below analytical detection limit

<sup>d</sup> Concentration in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

석은 EAC (Element Analysis Corporation, Kentucky) 에서 분석하였으며, 양성자의 조사량이 수 nA ~ 수십 nA를 조사시킬 수 있는 4MV가속기를 이용하여 분석하였다. 측정된 항목 중 검출한계 이상으로 측정된 원소들은 Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Pb 등 18개 원소들이다. PIXE 분석에 의한 농도 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )는 공시료 분석에 의하여 검출된 원소의 농도를 보정한 후, 필터포집면적 ( $6.6 \text{ cm}^2$ )을 곱하고 필터를 통과한 공기량으로 나누어 대기 중 농도를 구하였다. 그림 3에서는 95년 가을철 첫 번째 시료의 PIXE 분석스펙트럼을 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

표 1은 본 연구에서 측정된 사계절에 대한 평균 농도 등 요약치를 나타내었고, 그림 4~6에 각 원소에 대한 계절별 농도를 box plot으로 나타내었다.

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 원소 중 농도가 가장 높게 나타난 원소는 S로 평균  $1,135 \text{ ng}/\text{m}^3$ 으로 나타났으며, 이는  $\text{PM}_{2.5}$ 의 2.5%에 해당된다. 그 다음으로 높은 농도를 나타낸 원소는 Cl, Si, K, Al, Fe 순이었으며, 각각의 평균농도는  $459.2, 360.0, 214.3, 183.1, 145.6 \text{ ng}/\text{m}^3$ 이었고,  $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 원소의 분율은 각각 1.0, 0.8, 0.5, 0.4, 0.3%를 나타내었다.

표 2는 미국의 Boston (Thurston and Spengler, 1985), 멕시코의 Mexico city (Miranda *et al.*, 1996)와 브라질의 Sao Paulo (Andrade *et al.*, 1994)에서  $\text{PM}_{2.5}$  중의 원소 분석자료를 나타내었다.

청주지역의  $\text{PM}_{2.5}$ 농도 ( $44.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )는 Boston지역 ( $17.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )과 Sao Paulo지역 ( $37.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )보다 높게 측정되었고, Mexico city ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )보다는 낮게 측정

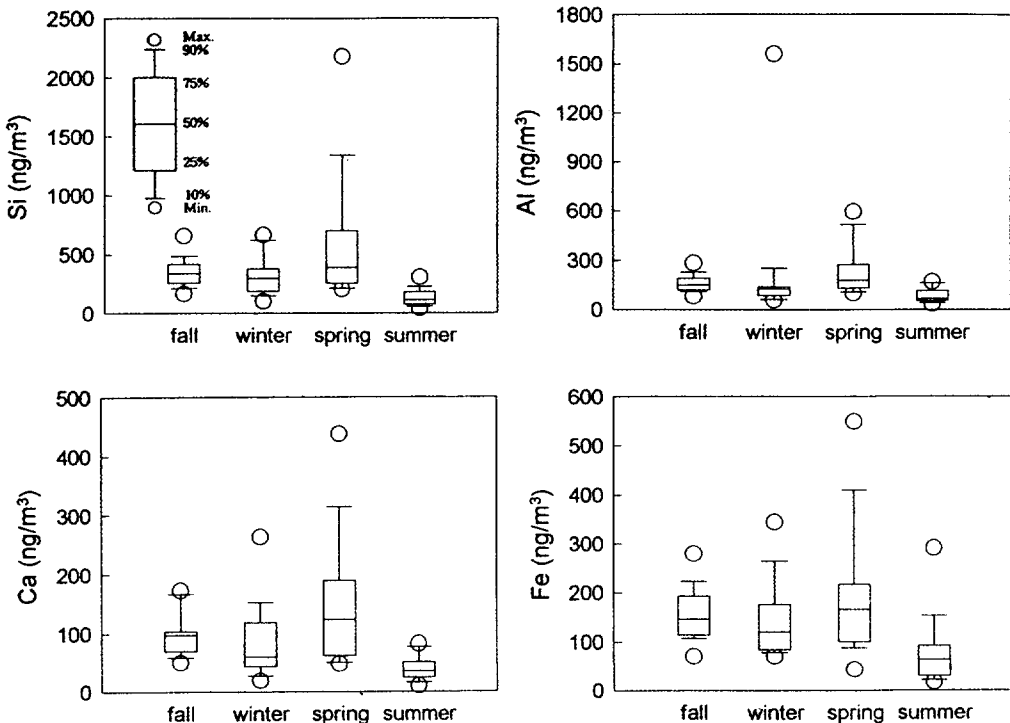


Fig. 4. Seasonal variation of Si, Al, Ca and Fe.

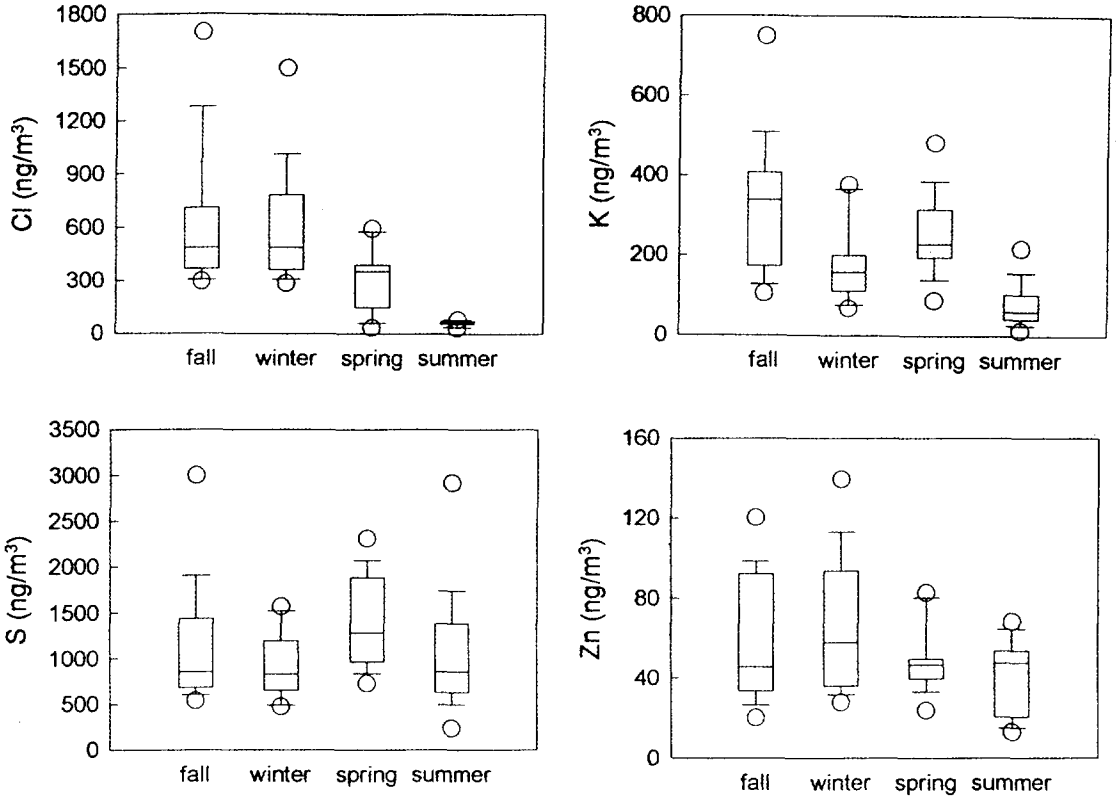


Fig. 5. Seasonal variation of Cl, K, S and Zn.

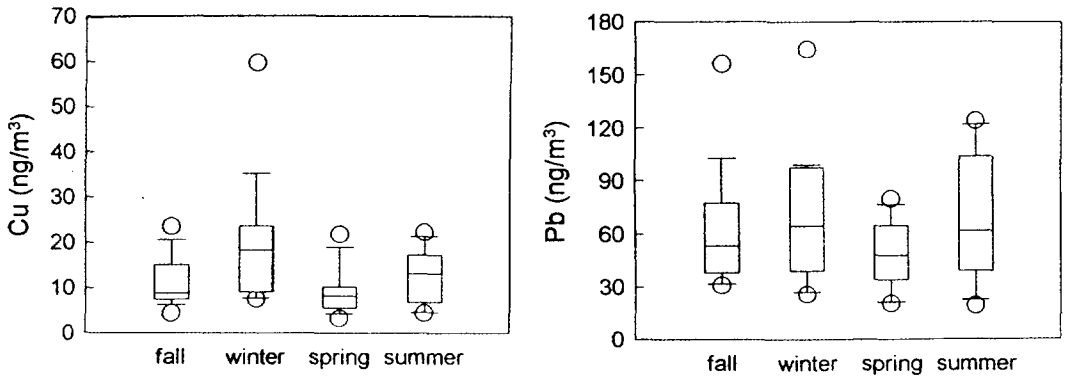


Fig. 6. Seasonal variation of Cu and Pb.

되었다. 청주지역에서 측정된 원소농도 중 Si, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Zn는 Boston지역보다 높게 측정되었고, S, V, Cu, Br, Pb의 경우에는 Boston지역보다 낮게 측정되었다. Mexico city에서는 Ti, Mn, Ni를 제외하

고는 측정된 모든 원소의 농도가 청주지역보다 높게 측정되었다. Sao Paulo지역에서는 Si, Pb은 청주지역이 높고, S, K, Ca, Fe, Zn은 청주지역이 낮게 나타났다.

Table 2. Comparison of concentrations (ng/m<sup>3</sup>) in several regions of the world.

Element	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )			
	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	3.6	9	-
Fe	145.6	74.7	198	277
Ni	8.2	8.6	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 <sub>2.5</sub> (μg/m <sup>3</sup> )	44.2	17.4	50	37.5

Table 3. Emission sources and their marker elements<sup>a</sup>.

Source	Elements
Soil	Si, Al, Ca, Fe, Mn, Ti, Sc
Motor Vehicles	OC, EC, S, Sb, Br, Zn,
Coal-fired Power Plants	S, OC, EC, As, Se,
Oil-fired Power Plants	V, Ni, Mo
Refuse Incineration	OC, Cl, Zn, Cu, V, Mn, Sn, Ag, In
Steel-Marking	Fe, Mn
Refineries	La, Ce, Na
Marine	Na, Cl
Limestone/Concrete	Ca, Mg
Wood Burning	K, OC, EC
Sulfide Smelters	In

<sup>a</sup> Chow, 1995; Huang *et al.*, 1994

표 3은 각 오염원에 대한 주요 화학성분을 나타내었다(Chow, 1995; Huang *et al.*, 1994). 토양기원으로 알려진 Al은 청주에서 측정된 결과 평균농도는 183.1 ng/m<sup>3</sup>이었으며, 이를 외국의 측정치와 비교해 보면 Mexico city에서의 측정치 1,250 ng/m<sup>3</sup>에 비하여 약 7배 낮은 농도를 나타내었다. 미국 캘리포니아주 도시지역인 Edison에서 1990년 여름철에 PM<sub>2.5</sub>의 농도가 49.6 μg/m<sup>3</sup>이었을 때 Al의 농도가 1,824 ng/m<sup>3</sup>이었던 것을 감안하면, 청주시의 Al농도

가 높지 않다는 것을 알 수 있다(Chow *et al.*, 1996). 또한 아시아지역인 Bombay에서 수 μg 이하의 입자상물질 중 Al의 농도를 측정된 결과 1,080 ng/m<sup>3</sup>으로 나타났던 것에 비하면 매우 낮은 농도를 나타내었다(Negi *et al.*, 1987).

Si는 토양기원의 원소이며(표 3), 토양의 비산이나 도시지역의 경우 자동차운행으로 인한 도로면에서의 발생과 밀접한 관계를 나타낸다. 청주시의 Si의 농도는 360.0 ng/m<sup>3</sup>으로 Boston이나 Sao Paulo지역의 104.0 ng/m<sup>3</sup>과 288 ng/m<sup>3</sup>보다는 높은 농도를 보였으나, Mexico city의 1,940 ng/m<sup>3</sup>과 Edison지역의 5,020 ng/m<sup>3</sup>에 비하면 Al과 마찬가지로 매우 낮은 농도를 나타내었다.

Ca은 토양기원으로(표 3) 대부분이 조대입자에 분포하며 도로면의 아스팔트용 콘크리트포장용 골재에 이용되는 석재가 CaCO<sub>3</sub>로서 도로면 마모에서 발생될 수 있다. 청주에서 측정된 Ca농도는 97.4 ng/m<sup>3</sup>으로 Boston과 Sao Paulo지역의 41.9 ng/m<sup>3</sup>과 110 ng/m<sup>3</sup>에 비하여 높거나 비슷한 농도를 나타내었으나, Mexico city, Edison과 Bombay 등에서 측정된 220, 1,043 및 2,400 ng/m<sup>3</sup>에 비하여 매우 낮은 농도를 나타내었다. 청주에서 측정된 PM<sub>2.5</sub> 중의 Al, Si 그리고 Ca 등의 농도를 세계 여러나라의 도시지역에서의 측정치와 비교해본 결과 본 연구의 측정치가 일률적으로 낮은 결과를 나타내었으며, 이는 위의 원소들이 대부분 토양에서 발생하는 원소라는 점을 감안한다면 청주시의 경우 토양에서 대기 중으로 유입되는 입자상물질의 양이 다른 도시에 비하여 상당히 낮다는 것을 알 수 있다. 계절변동을 나타내는 원소 중 토양에서 발생하는 것으로 알려진 Ca(p=0.0034) 그리고 Si(p=0.0025)가 확실한 계절변동을 나타내었고, Al(p=0.3519)은 확실한 계절변동을 나타내지 않았다. 토양에서 발생하는 원소의 계절변동 특성은 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었다. 이는 봄철에 건조한 상태에서 강한 바람에 의하여 발생된 것으로 볼 수 있다.

Fe과 Mn은 토양에서 배출되는 원소 중의 하나로 볼 수 있으며, 철강공업 등의 산업적인 배출원과 화석연료의 연소시설에서 배출되기도 한다(표 3). 미국의 경우 대기 중 Mn의 배출원은 95%가 철강이나 철합금 관련산업과 같은 인위적인 배출원에서 배출되는 것으로 알려져 있으며, 실제로 철강관련산

업의 인근지역인 미국의 Harriman이나 Kingston에서 측정된 Fe과 Mn의 농도는 각각 690, 360 ng/m<sup>3</sup>과 38, 27 ng/m<sup>3</sup>으로 청주시에서 측정된 농도에 비하여 2~6배 높게 나타났다(Spengler and Thurston, 1983). Fe과 Mn에 대한 보다 자세한 오염원평가를 위하여 각 배출원에서의 원소구성비를 비교자료로 표 4에 나타내었다. 청주시에서 Fe/Si의 비는 0.404로, 순수 토양의 Fe/Si비인 0.17에 비하여 2배 이상 높게 나타난 것으로 볼 때 화석연료의 연소시설인 석탄이나 오일연소시설에서 배출되는 Fe이 상당부분 기여한 것으로 볼 수 있다. Mn/Si비도 0.0317로, 순수 토양에서의 구성비(0.0034)보다 약 9배 크고, 오일연소시설의 Mn/Si비(0.037)와 유사한 값을 보였다. 이러한 사실로부터 청주시역의 Fe이나 Mn의 배출원이 토양이외에 화석연료의 연소시설에서 상당한 정도로 기여하고 있음을 알 수 있다. Ti은 검출한계 이상을 나타낸 자료수가 58회 중 20회로 적었기 때문에 평가하기가 어려우나, Mexico city에서 측정된 20 ng/m<sup>3</sup>과 매우 유사한 농도를 나타내었다.

Table 4. Comparisons of the ratios mean concentrations for ambient aerosols to source emission elemental ratios<sup>a</sup>.

	Reference Aerosols				
	This Study	Soil	Coal	Electric Arc Steel	Residual Oil Combustion
Fe/Si	0.404	0.17	0.48	6.3	2.4
Mn/Si	0.0317	0.0034	0.0037	1.7	0.037

<sup>a</sup> Spengler and Thurston, 1983

S, Cl, K, V, Cr, Ni 등은 연소관련시설에서 배출되는 것으로 알려져 있으며(표 3), 본 연구에서 측정된 S, Cl, K, V, Cr, Ni의 평균농도는 각각 1,135.8, 459.2, 214.3, 15.0, 4.1, 8.2 ng/m<sup>3</sup>이었다.

S은 원소 중 가장 높은 농도를 나타내었으며 PM<sub>2.5</sub>에 대한 비율이 평균 2.5%로 나타났다. S은 연소시설에서 배출된 가스상 SO<sub>2</sub>가 대기 중에서 산화되어 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>로 존재한다. S의 농도는 Boston, Mexico city와 Sao Paulo에서의 농도 1,840.0, 3,770, 2,010 ng/m<sup>3</sup>에 비하여 매우 낮은 농도를 나타내었다(표 2).

Cl은 도로먼지, 해염입자, 자동차, 석탄연소시설

및 폐기물이나 도시쓰레기의 소각 등이 주요한 배출원이다(표 3). 특히 청주시역이 내륙지역인 관계로 일반적으로 알려져 있는 해염입자에서 배출된 Cl의 기여는 매우 적을 것으로 추정되며, 주로 자동차, 석탄연소시설이나 소각관련시설에서 배출되는 Cl의 기여가 클 것으로 추정된다. 청주시의 평균 Cl 농도는 459.2 ng/m<sup>3</sup>으로 Boston과 Mexico city에서 Cl의 농도 86.2와 180 ng/m<sup>3</sup>에 비하여 2.5~5배의 높은 농도를 나타내었다. 이와 같이 다른 지역에 비하여 Cl의 농도가 높은 것은 아직도 청주시의 경우 연탄을 상당수의 가정에서 난방연료로 사용하고 있으며, 1995년 1년 동안에 청주시에서 소비한 연탄의 수는 12,201,830개로 나타났다. 다른 원인으로는 쓰레기 종량제의 실시로 인하여 야외에서 쓰레기를 소각하는 행위가 빈번하다는 것도 한 요인이 될 수 있다. Cl은 가을과 겨울에 높은 농도를 나타내었으며, 여름에 최저의 농도를 나타내었다(표 1). 이는 Cl이 대부분 연소과정에서 배출되는 관계로 연료의 사용량이 증가하는 가을과 겨울에 농도가 증가하는 것으로 생각된다.

K은 토양이나 연소시설에서 배출되며 최근의 연구결과에 따르면 90% 정도가 연소와 관련된 시설에서 배출된다는 보고도 있다(Malm and Gebhart, 1993). K의 평균농도는 214.3 ng/m<sup>3</sup>으로 Boston과 Mexico city에서 측정된 농도 76.2 ng/m<sup>3</sup>과 159 ng/m<sup>3</sup>보다 높은 농도이었고, Sao Paulo의 433 ng/m<sup>3</sup>보다는 낮은 농도를 나타내었다. K의 농도는 가을>봄>겨울>여름의 순의 계절변동(p=0.001)을 나타내었으며 이와 같은 계절변동은 각종 연료의 연소와 더불어 봄, 가을에 청주주변의 농경지의 식물이나 농작물의 연소가 상당히 기여하고 있음이 추정된다.

Cr은 토양, 석탄연소와 식물의 연소 등이 주요한 배출원으로 알려져 있다. 영국의 여러지역에서 측정된 Cr의 농도는 도시지역에서 평균 4~25 ng/m<sup>3</sup>이었고, 시골지역이 1.5~2.2 ng/m<sup>3</sup>으로 도시지역이 시골지역보다 높은 농도를 나타내었다(Lee *et al.*, 1994). 본 연구에서 측정된 Cr의 평균농도는 4.1 ng/m<sup>3</sup>으로 나타내었으나, 측정된 Cr농도는 전체 58회중 단지 6회만 검출되었기 때문에 평균농도라고 표현하기에는 상당한 오차요인을 내포하고 있다.

대기 중의 Ni과 V은 화석연료의 연소(특히 오일



을 연료로 사용하는 연소시설), 용융, 토양 및 화산 등에서 배출되는 것으로 알려져 있으며, V은 거의 전부가 오일연소로부터 배출된다 (Pacyna *et al.*, 1984). 미국의 경우 V배출량의 90% 이상이 중유의 연소에 의해서 배출되고 소량이 석탄의 연소에서 배출되나 오일에서 배출되는 양에 비하면 매우 소량에 불과하다. 그러나 오일 중의 V의 함량은 원유의 생산지와 오일처리공정에 따라서 매우 다양하다. 미국에서 원유의 산지별 V을 분석한 결과에 의하면 우리나라에서 주로 사용하고 있는 중등산의 경우 50 ppm의 V을 함유하고 있는 것으로 알려져 있다 (Spengler and Thurston, 1983). 청주시의 V농도는 평균 15.0 ng/m<sup>3</sup>으로 도시지역에서 일반적으로 측정되는 농도 (10~30 ng/m<sup>3</sup>)를 나타내었으며 (Lee *et al.*, 1994), Boston과 Mexico city의 22.1 ng/m<sup>3</sup>과 21 ng/m<sup>3</sup>에 비하여 낮은 농도를 나타내었다. Ni은 8.2 ng/m<sup>3</sup>으로 도시지역에서의 농도는 V과 비슷한 농도 (10~30 ng/m<sup>3</sup>)를 나타내는 것으로 알려져 있으나 (Lee *et al.*, 1994), 청주시에서는 V의 농도가 Ni의 농도보다 약 2배 높은 농도를 나타내었다. Bombay에서 측정된 V과 Ni 농도는 각각 13과 8 ng/m<sup>3</sup>으로 청주시의 결과와 유사한 비율을 나타내었다. 그러나 본 연구에서 측정된 V과 Ni의 농도는 전체 58회 중 각각 24, 17회가 검출한계 이하였기 때문에 평균농도에 있어서 상당한 오차를 내포하고 있다.

Br과 Pb는 자동차배출원의 지표원소로 과거로부터 사용되어져 왔으나, 우리나라의 경우 유연휘발유의 무연휘발유로의 전환정책이 효과적으로 수행되어 현재 유연휘발유는 사용되고 있지 않으나 아직까지도 자동차와 관련된 도로주변에서 높은 Pb의 농도가 측정되고 있기 때문에 Pb농도는 자동차와 밀접한 관련성을 가지고 있다 (Simpson and Xu, 1994). 청주시의 평균 Pb농도는 62.6 ng/m<sup>3</sup>으로 유연휘발유를 사용했던 Boston에서의 측정치 326.0 ng/m<sup>3</sup>에 비하면 매우 낮은 농도를 나타내었다. 이는 무연휘발유의 사용이 대기 중의 Pb농도를 낮추는데 상당한 기여를 하고 있음을 알 수 있다. 이를 좀더 자세히 살펴보기 위하여 표 5에 외국의 다른 도시지역에서의 Pb농도와 비교하여 나타내었다. 표 5에서 나타난 지역의 Pb농도는 청주지역에 비하여 5~20배 높은 농도를 나타내고 있음을 알 수 있다.

Table 5. Lead levels in some urban cities.

City	Average Concentration (ng/m <sup>3</sup> )	Reference
Granite (Illinois)	390	Glover <i>et al.</i> (1991)
Baghdad (Iraq)	1380	Kitto <i>et al.</i> (1989)
Varanasi (India)	300	Tripathi <i>et al.</i> (1994)
This Study	62.6	

자동차이외의 Pb의 배출원으로는 용융로나 도로면의 페인트 등에 의한 배출로 볼 수 있으며, 부산의 도로주변에서 Pb의 농도를 측정된 결과, 도로주변의 Pb농도가 자동차 운행과 상당한 관련성을 가지고 있다는 결과를 볼 때 특히 도로면의 페인트가 자동차 운행에 따라 마모되면서 대기 중의 Pb농도에 상당부분 기여하고 있음을 알 수 있다(최금찬 등, 1996).

Br은 유연휘발유를 사용하는 경우 Pb과 함께 첨가되는 물질이기 때문에 지금까지 자동차가 주요한 배출원으로 알려져 왔으며 (표 3), 그 이외의 배출원으로는 해양, 화석연료의 연소, 소각 및 토양 등을 들 수 있다 (Lee *et al.*, 1994). 해양으로부터 배출되는 입자상 Br은 대기 중에서 급격히 휘발하여 증기상태가 되기 때문에 입자상물질 포집장치로는 효과적으로 포집할 수 없다. Pb와 Br에 대한 조성비는 많은 연구자들에 의해 밝혀져 왔으며, 자동차 배출원에 대한 중요한 원소로 이용되어 왔다. 대부분의 연구자들은 Br/Pb의 비가 0.2~0.4사이에 있음을 보고하였으며, 지역 및 도로여부, 차량 등에 따라서 변한다고 보고하고 있다 (Harrison and Sturges, 1983). 본 연구에서 Br/Pb의 비는 0.20을 나타내었다. Pb은 통계학적으로 계절변동을 나타내지 않았으나 ( $p=0.4048$ ), 봄철에 가장 낮은 농도를 보였다 (표 1).

뉴욕에서의 연구결과에 따르면 Cu와 Zn 두 원소는 소각시에 배출되는 입자의 원소로 알려져 있다 (표 3). 소각시에 다량으로 배출되는 원소로는 Zn, Cl, K 등이고 이 보다 적은 양의 Na와 Cu가 배출된다 (Kleinman *et al.*, 1980). Zn의 다른 배출원으로는 타이어의 마모와 석탄연소 등이고, Cu는 브레이크 라이닝 등으로부터 배출되어 도로면지에 상당량이 포함되어 있다 (Novotny and Chester, 1981). 청주지역의 Zn 농도는 평균 55.0 ng/m<sup>3</sup>으로 Boston의 26.5 ng/m<sup>3</sup>보다는 2배 정도 높았으나, Mexico city와 Sao Paulo의 96과 111 ng/m<sup>3</sup>보다 약 2배 낮은 농도를

나타내었다. Zn은 다른 계절에 비하여 겨울에 증가하는 계절변동 패턴을 보였다(표 1). 미세입자 중 Zn은 대부분이 연소 등과 같은 인위적인 배출원에서 배출되는 관계로 겨울철에 증가하는 계절변동을 나타낸 것으로 생각된다. Cu의 계절변동 특성은 Zn과 같은 겨울철에 증가하는 양상을 나타내었다. 이는 일반적으로 Cu가 Zn과 같이 소각에서 배출되는 주요 원소로 알려져 있는 것과 무관하지 않음을 볼 수 있다.

Na는 일반적으로 거의 대부분이 해양에서 발생되기 때문에 내륙지역보다는 해안지역에서 높은 농도를 나타낸다. 그러나 청주지역은 내륙지역에 위치해 있기 때문에 그 영향은 미미한 정도일 것으로 추정되나, 소각등과 같은 배출원에서도 발생할 수 있다(표 3). 보통 해안지역에서는 Cl/Na비를 이용하여 해염입자의 기여도를 추정하는데 해수에서 Cl/Na비는 1.17이나 도시지역에서 측정된 Cl/Na비는 이보다 훨씬 높은 값을 나타내는데 이는 각종 연소과정에서 배출되는 Cl의 농도가 높기 때문이다(Keene *et al.*, 1986). 본 연구에서도 Cl/Na비는 4.82로 높은 비를 나타내어 해염입자의 기여도가 매우 낮음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

청주시에서 미세먼지 중 원소의 농도 및 계절변동 특성을 파악하기 위하여 PIXE를 이용하여 18개 원소를 분석하고, 그 자료를 해석한 결과 다음의 결론을 얻었다.

- 1) 원소 중 Fe, Ca, Si, Cu, K 그리고 Cl 등은 확실한 계절변동을 나타내었으나, S, Al, Pb 그리고 Zn은 계절변동을 나타내지 않았다.
- 2) 원소의 농도는  $S > Cl > Si > K > Al > Fe$  등의 순으로 높은 농도를 나타내었다.
- 3) Ca, Si와 Fe은 봄철에 높아지는 계절변동을 나타내어 토양에서 배출되는 것으로 판단된다.
- 4) Cl과 K은 가을과 겨울에 높게 나타나는 계절변동을 보여 주로 연소과정에서 배출되는 것으로 보여진다.
- 5) Fe과 Mn은 토양이외에 연소시설의 기여가 상당히 큰 것으로 나타났다.
- 6) Cu와 Zn은 겨울에 높아지는 계절변동을 하는

것으로 볼 때, 연소나 소각에서 배출되는 것으로 생각된다.

#### 참 고 문 헌

- 김덕경, 최한우, 우형주, 김영석, 홍 완, 김낙배, 이진홍 (1994) PIXE 분석법을 이용한 대기분진 중 함유 원소 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 90-97.
- 김용표, 김성주, 진현철, 백남준, 이종훈, 김진영, 심상규, 강창희, 허철구(1996) 제주도 고산에서의 1994년 여름 측정: (1) 입자 이온 조성, 한국대기보전학회지, 12(3), 297-305.
- 손동현, 신혜숙, 정성원, 정원태(1993) ICP법에 의한 도시 대기중 중금속 농도 측정-중앙대학교를 중심으로-, 한국대기보전학회지, 9(3), 222-229.
- 이종훈, 백남준, 김용표, 문길주(1995) 1993년 8월의 서울 지역 시정 연구, 한국대기보전학회지, 11(3), 291-298.
- 이태정, 김동술(1992) X-선 형광분광법을 이용한 대기부유분진중 중금속의 농도분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(1), 20-28.
- 천만영, 조기철, 여현구(1997) 도시대기 중에 부유하는 미세입자중 음이온의 농도분포 특성, 한국대기보전학회지, 13(1), 1-7.
- 최금찬, 임경택, 조정구, 김태형(1996) PIXE분석법에 의한 도로변 분진의 원소분석, 한국대기보전학회지, 12(5), 523-528.
- Andrade, F., C. Orsini, and W. Maenhaut (1994) Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in Sao Paulo city, Brazil, Atmos. Environ., 28(14), 2307-2315.
- Chow, J.C.(1995) Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, JAWMA, 45, 320-382.
- Chow, J.C., J.G. Watson, Z. Lu D.H. Lowenthal, C.A. Frazier, P.A. Solomon, R.H. Thuillier, and K. Magliano(1996) Descriptive analysis of PM<sub>10</sub> at regionally representative locations during STVAQS/AUSPEX, Atmos. Environ, 30(12), 2079-2112.
- Glover, D.M., P.K. Hopke, S.J. Vermette, S. Landsberger, and D.R.D. Auben(1991) Source apportionment with site specific source profiles, JAWMA, 41, 294-305.
- Harrison, R.M. and W.T. Sturges(1983) The measurement and interpretation of Br/Pb ratios in airborne particles, Atmos. Environ., 17, 311-328.

- Huang, X., I. Olmez, N. K. Aras, and G. E. Gordon (1994) Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile, *Atmos. Environ.*, 28(8), 1385-1391.
- Keene, W.C., A.A.P. Pszenny, J.N. Galloway, and M.E. Hawley (1986) Sea salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation, *J. Geophys. Res.*, 91, 6647-6658.
- Kitto, A.M.N., B. Nessren, A.A. Asma, and S.Y. Fatin (1989) Lead concentrations in Baghdad atmosphere, *Environ. Technol. Lett.*, 10, 771-776.
- Kleinman, M.T., B.S. Pasternack, M. Eisenbud, and T.J. Kneip (1980) Identifying and estimating the relative importance of sources of airborne particulates, *Environ. Sci. Technol.*, 14, 62-65.
- 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.
- Malm, W.C. and K.A. Gebhart (1996) Source apportionment of organic and light-absorbing carbon using receptor modeling techniques, *Atmos. Environ.*, 30(6), 843-855.
- Miranda, J., E. Andrade, A. Lopez-Suarez, R. Ledesma, T. A. Cahill, and P.H. Wakabayashi (1996) A receptor model for atmospheric aerosols from a southwestern site in Mexico city, *Atmos. Environ.*, 30(20), 3471-3479.
- Negi, B.S., S. Sadasivan, and U.C. Mishra (1987) Aerosol composition and sources in urban areas in India, *Atmos. Environ.*, 21, 1259-1266.
- Novotny, V. and G. Chester (1981) *Handbook of nonpoint pollution source and management*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Pacyna, J.M., A. Semb, and J.E. Hanssen (1984) Emission and long-range transport of trace elements in Europe, *Tellus*, 36B, 163-178.
- Simpson, R. W. and H. Xu (1994) Atmospheric lead pollution in an urban area-Brisbane, Australia, *Atmos. Environ.*, 28(19), 3073-3082.
- 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.