

2006년 천안시 대기 입자의 원소 성분 특성

오세원^{1*}

Elemental concentrations of atmospheric particles in Cheonan during 2006

Sewon Oh^{1*}

요 약 천안시 대기 입자 중 원소 성분의 분포 특성을 파악하기 위해, Cascade Impactor를 장착한 High Volume Air Sampler를 이용하여 대기 입자를 미세입자와 조대입자로 나누어 채취한 후, ICP를 이용하여 16개 원소의 농도를 측정하였다. 측정된 미세입자와 조대입자의 총 질량농도는 각각 평균 33.23, 20.66 μ g/m³ 이었으며, 이 중 총 원소농도는 각각 1.27, 1.71 μ g/m³으로, 전체 질량의 3.8%와 8.3%를 차지하여 조대입자에 원소성분이 상대적으로 많이 분포함을 나타냈다. 미세입자와 조대입자 모두 Fe, Al, Ti이 가장 높은 농도를 나타내는 원소였으며, Pb는 총 농도가 84.55ng/m³으로 국내 기준치를 만족하였다. Al을 기준원소로 분석한 Sc, Cr, Cu, Zn, As, Se, Sn, Pb의 농축계수가 미세입자에서 1,000이상을 나타냈는데, 이는 천안시 미세입자에 포함된 원소 성분의 주요 배출원이 인위적 배출원임을 시사한다.

Abstract To investigate the characteristics of elemental components of atmospheric particles in Cheonan, atmospheric particles were sampled using a high volume air sampler equipped with a 5-stage cascade impactor during 2006. 16 elemental concentrations in fine and coarse particles were determined using ICP-AES and ICP-MS. The total mass concentrations of fine and coarse particles were 33.23 and 20.66 μ g/m³, respectively, and the total elemental concentrations were 1.27, 1.71 μ g/m³, occupying 3.8 and 8.3% of the total mass. Fe, Al, Ti were the most abundant elements in both fine and coarse particles, and the total Pb concentration was 84.55ng/m³, below the National standard. Enrichment factor for Sc, Cr, Cu, Zn, As, Se, Sn, Pb in fine particles were above 1,000. This indicates that the elements in fine particles are mainly from the anthropogenic sources including automobiles.

Key Words : Elemental components, coarse particles, fine particles, ICP, enrichment factor

1. 서론

충청남도의 동북부에 위치한 천안시는 충남지역의 행정, 산업, 상업의 중심 역할을 담당하는 도시이다. 1990년대 후반 이후 천안시는 전자 및 자동차 산업을 중심으로 산업체의 증가와 이에 따른 인구의 지속적인 증가로 인해, 대기질 악화에 대한 우려가 커지고 있다. 2006년 현재 천안시에는 충남 인구의 약 26.5%인 약 531,193명이 거주하고 있으며, 총규모 5,921m²에 이르는 12개 산업단지에서 총 385개의 산업체가 운영 중에 있다[1]. 이들 산업체에서 연간 배출되는 대기오염물(TSP, PM10, CO, NOx, SOx)은 2005년 약 600,000ton에 이르고 있다[2]. 천안시

에는 원성동과 백석동 2곳에 설치된 도시대기측정망에서 대기환경기준물질에 대한 측정이 이루어지고 있다. 이들 대기환경기준물질 중 도심지역에서 주로 문제가 되고 있는 물질은 대기 입자 중 미세먼지인 PM10으로, 백석동 측정망에서도 일평균 PM10 농도가 국내기준치인 150 μ g/m³을 초과하는 측정일 수가 2005년과 2006년에 각각 8일을 기록하고 있다[3]. 이와 같이 기준치를 상회하는 PM10에 대한 효과적인 제어전략 수립을 위해서는 대기 입자에 대한 입경별 농도 분포 및 화학성분을 포함하는 상세한 특성 조사가 필요하다[4]. 하지만 국내 대기측정망에서는 PM10 질량 농도만이 측정되고 있어 이에 대한 정보가 매우 부족한 실정이다. 특히 대기 입자 중 원소

¹상명대학교 환경공학과 부교수

*교신저자: 오세원(sewonoh@smu.ac.kr)

성분은 대기환경기준물질인 Pb를 포함하는 일부 중금속은 그 자체로도 인체에 위해하여 측정이 필요하나, 이와는 별도로 원소 성분 분석을 통해 그 지역 대기입자의 주요 배출원을 추정할 수 있게 된다. [표 1]에 주요 배출원별 특징적인 원소성분을 기술하였는데, Na, Ca, Mg, K 등은 해양입자, Al, Fe, Si, Mn, Ti 등은 건설현장에서 발생하는 입자, Cr은 석탄연소과정에서 발생하는 입자에서 검출되는 주요 원소성분이다[5]. 따라서 본 연구에서는 충남지역 산업, 상업 및 행정의 중심지인 천안시 대기 입자의 원소 성분을 분석하여 주요 오염원의 추정 및 그 특성을 조사하는 기초자료를 제공하고자 하였다.

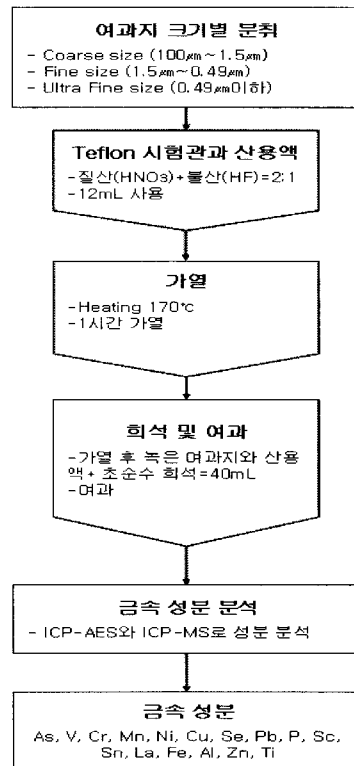
[표 1] 주요 배출원별 특성 원소성분[5]

배출원	특성 원소성분
해양	Na, Ca, Mg, K
산업공정	Mn, Zn, K
토양	Ca, Mg, Al, Si, Fe, Mn
자동차	Cr, Pb, Cu, Zn, Cd, Sb, Br, Fe, Ba
건설현장	Al, Fe, Si, Mn, Ti
산업체 유류연소	Ni, V
소각	K, Zn, Pb
금속산업	Fe, Mn, Pb
석탄연소	Cr

2. 연구방법

천안시 대기 입자의 원소성분 특성을 조사하기 위해, 천안시 안서동에 위치한 상명대학교 본관 옥상에 5-Stage Cascade Impactor(Andersen, Model 235)를 장착한 High Volume Air Sampler(Andersen, GV2360-70)를 설치하여 2006년 8월부터 12월까지 총 3회 대기시료를 채취하여 원소성분을 분석하였다. 대기 입자는 대기시료를 1.16m³/min의 유량으로 24시간 Sampler로 유입한 후, Cascade Impactor에서 공기역학적경(Aerodynamic diameter)이 7.2µm이상, 3.0-7.2µm, 1.5-3.0µm, 0.95-1.5µm, 0.49-0.95µm, 0.49µm이하의 6개 크기 범위로 구분하여 Glass fiber(Andersen, SAC-230) 여지에 포함하였다. 입자가 포집된 여지는 질량 측정을 통해 각 입경별 질량 농도를 측정된 후[6], 원소성분 분석을 수행하였다. 원소성분의 분석은 채취된 입자의 질량과 측정기기의 정밀도

를 고려하여, 각 입경별로 수행하지 않고 미세입자에 해당하는 입경 1.5µm이하의 입자인 PM1.5와 조대입자에 해당하는 입경 1.5µm이상의 입자인 PM>1.5로 구분하여 수행하였다. 자세한 시료전처리 및 분석과정은 다음과 같다. 대기입자가 채취된 여지를 조대입자와 미세입자로 구분하여 각각 Teflon Tube에 넣고 여기에 질산과 불산을 2:1의 비율로 12mL 첨가한 후, Digital Dry Heater(JSR, JSBR-O2T)에서 170°C로 1시간동안 가열하여 원소성분을 포함한 여지를 산용액에 용해하였다. 이후 용해된 산용액에 초순수를 가하여 총 용액의 부피를 40mL로 한 후, 용액을 여과지를 통과시켜 용액내에 잔존하는 고형물을 제거한 후, 각 20mL씩을 ICP-AES(유도결합 플라즈마 원자방출분광분석기, Perkin-Elmer Corporation, Optima 3300DV)와 ICP-MS(유도결합 플라즈마 질량분석기, Perkin-Elmer Corporation, Elan 6000)를 통해 원소성분을 분석 하였다. ICP-AES는 상대적으로 농도가 높은 원소인 Fe, Al, Zn, Ti를, ICP-MS로는 낮은 농도의 V, Cr, Mn, Ni, Cu, As, Se, Pb, P, Sc, Sn, La을 분석하여, 대기입자에 포함된 총 16개 원소성분의 농도를 측정하였다. [그림 1]에 원소 성분 분석의 전 과정을 상세히 도시하였다.



[그림 1] 원소 성분 분석 순서도

3. 결과 및 고찰

3.1 입경별 원소 성분 분포

조대입자와 미세입자에서 측정된 원소 성분 분석 결과를 서울 지역의 연구결과[7]와 비교하여 [표 2]에 기술하였다. 먼저 대기입자의 전체 농도를 살펴보면, 측정된 천안시 대기입자의 일평균 총부유성입자(TSP) 농도는 평균 53.89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로, 이 중 미세입자(PM_{1.5})가 33.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 조대입자(PM_{>1.5})가 20.66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 미세입자가 상대적으로 높은 농도를 나타내고 있다. 이는 전형적인 도심지역 오염특성으로, 서울지역 측정 결과에서도 미세입자가 조대입자에 비해 높은 농도로 나타나고 있다. 미세입자와 조대입자의 농도비(PM_{1.5}/PM_{>1.5})는 1.61로 나타났다.

[표 2] 천안시 대기입자의 입경별 원소 성분 농도

성분	천안		서울[7]	
	미세입자, ng/m ³	조대입자, ng/m ³	미세입자, ng/m ³	조대입자, ng/m ³
Al	201.61	598.53	258	1143
P	158.63	59.36	-	-
Sc	114.64	22.58	-	-
Ti	124.21	118.25	17.6	68.0
V	5.74	2.02	5.55	7.04
Cr	35.07	17.55	12.4	8.99
Mn	35.28	26.86	27.9	37.2
Fe	400.47	760.37	444	1100
Ni	7.09	2.81	12.7	24.7
Cu	47.12	19.19	27.3	22.1
Zn	50.02	51.44	150	134
As	11.67	2.22	-	-
Se	0.23	0.09	-	-
Sn	12.59	2.53	-	-
La	5.90	2.24	-	-
Pb	62.21	22.34	90.9	32.6
PM*	33.23	20.66	39.3	33.2

*PM농도는 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 임.

각 원소별 농도는 표 2에 나타난 바와 같이, 조대입자와 미세입자 모두 토양 구성 원소인 Al, Fe, Ti이 100ng/m³ 이상의 농도로 측정되었으며, 미세입자에서는 이들 원소와 함께 P, Sc도 100ng/m³ 이상으로 측정되었다. 각 원소별 농도는 서울지역의 측정 농도와 유사한 수준으로 분석되었다. 분석된 총 원소농도는 조대입자와 미

세입자에서 각각 1.71, 1.27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로, 오히려 조대입자에서 높은 농도로 나타났으며, 분석된 원소성분이 전체 질량에서 차지하는 비율은 조대입자에서 8.3%, 미세입자에서 3.8%로 나타났다. 이와 같은 결과는 대기 중 조대입자는 주로 마찰이나 바람에 의한 토양성분의 유입과 같은 기계적 과정에 의해 생성되기 때문에, 응축이나 연소와 같은 화학적 과정에 의해 생성되는 미세입자에 비해 Al, Fe, Ti과 같은 토양 구성원소가 높은 농도로 존재하기 때문이다. 이와 함께 각 원소의 미세입자와 조대입자의 농도 비를 산출하였는데, Al, Ti, Mn, Fe, Zn만이 전체 질량농도비인 1.61이하였으며 나머지 원소는 1.61이상의 값을 나타냈다. 이는 토양성분을 포함하는 Al, Ti, Mn, Fe, Zn을 제외한 원소성분은 미세입자에 상대적으로 높은 농도로 존재함을 보여주는 것으로, 미세입자의 생성이 대부분 연소나 응축과 같은 과정을 통해 인위적 배출원에서 기인하는 것을 고려할 때, 이들 원소들의 주요 배출원은 인위적 오염원임을 추정할 수 있다. 이는 다음 절의 농축계수(Enrichment factor)[8] 분석을 통해 검증하였다.

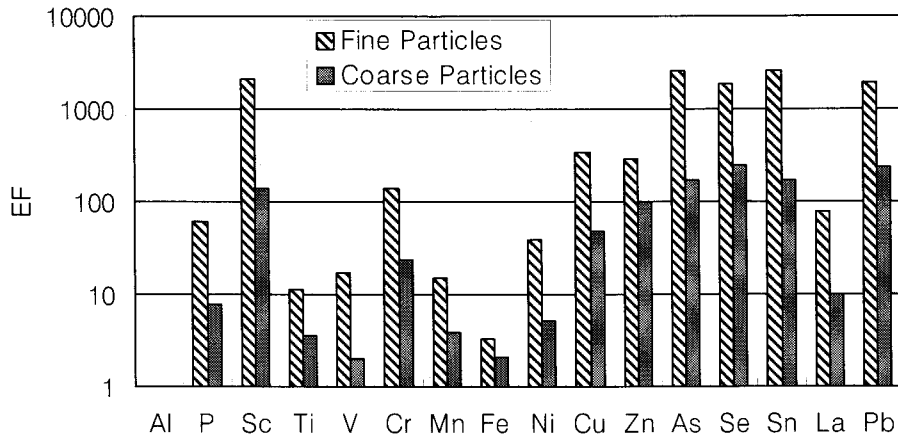
대표적인 독성물질로 현재 국내 대기환경기준물질인 Pb는 미세입자에 상대적으로 많이 분포하며, 총 농도가 84.55ng/m³으로, 연평균 기준치인 500ng/m³를 만족하고 있다. 또 다른 인체 위해 물질인 Cr과 As 역시 미세입자에서 상대적으로 높은 농도를 나타냈으며, 총 농도는 각각 52.63ng/m³과 13.89ng/m³으로 나타났다.

3.2 원소별 농축계수 분석

입경별 각 원소의 배출원 특성을 알아보기 위해 농축계수(Enrichment Factor, EF_{crust}) 분석을 수행하였다. 농축계수는 대기 입자의 배출원 특성을 파악하기 위해 기본적으로 수행되는 분석으로, 각 원소의 대기 중 농도를 지표면의 평균 지각 구성 농도와 비교하여 대기입자 중 자연배출원인 지각성분을 제외한 인위적 배출원으로 부터의 유입정도를 파악하게 된다. 각 원소의 농축계수는 다음의 식에 의해 계산되어지는데,

$$EF_{crust, X} = \frac{(X/Y)_{air}}{(X/Y)_{crust}}$$

EF_{crust, X}는 원소 X의 농축계수, Y는 기준물질, (X/Y)_{air}는 대기입자 중 원소 X, Y의 농도비, (X/Y)_{crust}는 지각성분 중 원소 X, Y의 농도비를 나타낸다. 기준물질은 통상 인위적 배출이 미미한 Al을 이용한다. 일반적으로 각 지역별 지각성분의 편차를 고려할 때, 농축계수가 5 이상인 원소의 경우 자연적 발생원에 의한 배출보다 인위적 발생원에 의한 배출이 주요 오염원임을 시사한다[9].



[그림 2] 천안시 미세입자와 조대입자의 농축계수

표 3에 농축계수 계산에 사용된 각 원소의 평균 지각 농도[10]를 나타냈으며, 그림 2에 각 원소의 입경별 농축계수를 도시하였다.

[표 3] 농축계수 계산에 사용된 지각 성분 원소 농도[10]

성분	농도, ppm	성분	농도, ppm
Al	81,300	Ni	75
P	1,050	Cu	55
Sc	22	Zn	70
Ti	4,400	As	1.8
V	135	Se	0.05
Cr	100	Sn	2
Mn	950	La	30
Fe	50,000	Pb	13

그림 2에서 볼 수 있듯이, Al을 기준원소로 계산된 농축계수는 측정된 모든 원소에서 미세입자가 조대입자에 비해 높은 값을 나타냈다. 미세입자의 경우 Fe를 제외한 모든 원소의 농축계수가 10이상을 나타냈다. 조대입자의 경우 P, Ti, V, Mn, Fe, Ni의 농축계수가 2 - 10의 범위였으며, 나머지 원소는 모두 10을 상회하였다. 이상의 분석 결과는 천안시 대기입자 중 원소성분은 지표면 지각 성분의 유입보다는 인위적 배출원으로 부터의 유입이 더 많음을 시사한다. 특히 미세입자에서의 배출계수가 조대입자에 비해 큰 값을 나타내고 있어, 미세입자의 원소 성

분이 인위적 배출원에 의해 더 큰 영향을 받고 있음을 나타내고 있다. 특히 Sc, Cr, Cu, Zn, As, Se, Sn, Pb의 농축계수는 1,000이상으로 인위적 배출원으로 부터의 영향이 매우 큰 성분임을 알 수 있다. 이중 Cr, Cu, An, Pb는 대표적인 자동차에서 배출되는 원소성분으로서, 이동오염원인 자동차가 천안시 미세입자의 주요 배출원임을 시사한다. 이는 앞서 본 연구진에 의해 시간대별 입자의 오염 특성 연구[11]에서와 동일한 결과로, 천안지역 미세입자의 제어를 위해서는 주요 배출원인 이동오염원에 대한 고려가 주요한 인자임을 시사한다.

4. 결론

2006년 천안시 대기 입자를 미세입자와 조대입자로 구분하여 총 16종의 원소 성분을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 분석된 총 원소농도는 미세입자와 조대입자에서 각각 1.27, 1.71 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로, 전체 질량의 3.8%와 8.3%를 차지하여 조대입자에 원소성분이 상대적으로 많이 분포하였다. Fe, Al, Ti의 순으로 높은 농도를 나타내는 원소였으며, 대표적 독성물질로 국내 대기환경 기준물질인 Pb은 총 농도가 84.55 ng/m^3 으로 국내 기준치를 만족하고 있다. Al을 기준원소로 분석한 농축계수는 모든 원소가 미세입자에서 높은 값을 나타냈으며, 특히 Sc, Cr, Cu, Zn, As, Se, Sn, Pb의 농축계수는 미세입자에서 1,000이상을 나타냈다. 이는 천안시 미세입자에 포함된 원소 성분의 주요 배출원은 인위적 배출원임을 시사한다.

참고문헌

- [1] 한국산업단지공단, 2006년 국가 산업단지 산업동향, 2007.
- [2] 국립환경과학원, 대기오염물질 배출량 연보 2005, 2007.
- [3] 환경부, 환경통계연감 2006, 제 19호, 2007.
- [4] Querol X., Alastuey A., Ruiz C.R., Artinano B., Hansson H.C., Harrison R.M., Buringh E., ten Brink H.M., Lutz M., Bruckmann P., Straehl P., Schneider J., "Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities", *Atmospheric Environment*, 38, pp. 6547-6555, 2004.
- [5] Wu Y., Fang G., Lee W., Lee J., Chang C., Lee C., "A review of atmospheric fine particulate matter and its associated trace metal pollutants in Asian countries during the period 1995-2005", *Journal of Hazardous Materials*, 143, pp. 511-515, 2007.
- [6] Oh S., "Size distributions of atmospheric particles in Cheonan, Korea", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, E1, pp. 41-48, 2006.
- [7] Kim K., Choi G., Kang C., Lee J., Kim J. Y., Youn Y. H., Lee S. R., "The chemical composition of fine and coarse particles in relation with the Asian Dust events", *Atmospheric Environment*, 37, pp. 753-765, 2003.
- [8] Gao, Y., Arimoto, R., Duce, R.A., Lee, D. S., Zhou, M. Y., "Input of atmospheric trace elements and mineral matter to the Yellow Sea during the spring of a low dust year", *Journal of Geophysical Research*, 97(D4), pp. 3767-3777, 1992.
- [9] Gao, Y., Nelson, D. E., Field, P. M., Ding, Q., Li, H., Sherrel, M. R., Gigliotti, L. C., Van Ry, A. D., Glenn, R. T., Eisenreich, J. S., "Characterization of atmospheric trace elements on PM2.5 particulate matter over the New York. New Jersey harbor estuary", *Atmospheric Environment*, 36, pp. 1077-1086, 2002.
- [10] Mason, C. B., Moore, B., *Principles of Geochemistry*, 4th ed., pp. 46-47, Wiley, New York, 1982.
- [11] 오세원, "충남지역 대기 중 미세먼자 오염현황", *한국대기환경학회지*, 23(1), pp. 132-140, 2007.

오 세 원(Sewon Oh)

[정회원]



- 1990년 2월: 서울대학교 공업화학과 (공학사)
- 1992년 2월: 서울대학교 공업화학과 (공학석사)
- 2001년 5월: University of Florida, 환경공학과 (공학박사)
- 2001년 9월 ~ 현재: 상명대학교 환경공학과 부교수

<관심분야>

대기오염제어, 대기오염물 분석