

대기입자의 원소성분 배출특성연구를 위한 반-연속식 입자채취시스템 적용

Application of Semi-continuous Ambient Aerosol Collection System for Elemental Analysis

박 승 식* · 고 재 민 · 이 동 수¹⁾

전남대학교 환경공학과, ¹⁾연세대학교 화학과

(2011년 8월 30일 접수, 2011년 11월 25일 수정, 2012년 1월 4일 채택)

Seung Shik Park*, Jae Min Ko and Dong Soo Lee¹⁾

Department of Environmental Engineering, Chonnam National University

¹⁾*Department of Chemistry, University of Yonsei*

(Received 30 August 2011, revised 25 November 2011, accepted 4 January 2012)

Abstract

Aerosol slurry samples were collected in 60-min interval using Korean Semi-continuous Elements in Aerosol Sampler (KSEAS) between May 19 and June 6, 2010 at an urban site of Gwangju. The PM_{2.5} samples were collected with a flow rate of 16.7 L/min and particles are grown by condensation of water vapor in a condenser maintained at ~5°C after saturation by direct injection of steam. The resulting droplets are collected in a liquid slurry with a air-droplet separator. Concentrations of 16 elements (Al, Fe, Mn, Ca, K, Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ti, V, Ni, Co, As, Se) in the collected slurry samples were determined off-line by ICP-MS. KSEAS sample analysis encompassed the sampling periods for which 24-hr average elemental species concentrations were calculated for comparison with those derived from 24-hr integrated filter samples. Relationship between elemental species measured by two methods indicated high correlation coefficients (r), mostly greater than r of 0.80. However, we note that concentrations of Al, K, Ca, Mn, and Fe, which are often associated with crustal elemental particles, in the KSEAS samples, were substantially lower (1.4~11 times) than those found in the typical filter-based samples. This discrepancy is probably due to difficulties in transferring insoluble dust particles to the collection vials in the KSEAS. Temporal profiles of elemental concentrations indicate that some transient events in their concentrations are observed over the sampling periods. For the elemental species studied, atmospheric concentrations during the transient events increased by factors of 4 in Mn ~ 80 in Zn, compared to their background levels. Principle component analyses were applied to the hourly KSEAS data sets to identify sources affecting the concentrations of the metal constituents observed. In this study, we conclude that hourly measurements for particle-bound elemental constituents were extremely useful for revealing the short-term variability in their concentrations and developing insights into their sources.

Key words : Korean semi-continuous aerosol sampler, Elemental constituents, Temporal behavior, Transient events

*Corresponding author.

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

1. 서 론

최근까지 수용 모델링 연구를 위하여 조사된 대기 입자 내 화학적 조성자료는 배출 오염원 강도 및 온도, 상대습도, 풍향 및 혼합고와 같은 중요한 기상인자들의 변화를 수반하는 시간(<30분)보다 훨씬 긴 시간규모(12~24시간)로 채취된 시료들을 사용하여 왔다(Hwang, 2010; Park *et al.*, 2001; Choi and Song, 2000; Kang *et al.*, 2000). 그러나 공기채취시간이 긴 필터방식의 입자채취에 의한 화학적 조성자료는 화학적 질량수지 모델, 인자해석 등과 같은 통계적 방법들로부터 얻을 수 있는 오염원 관리의 해결능력을 상당히 축소시키는 것으로 알려져 있다(Kidwell and Ondov, 2004; Liouy *et al.*, 1989). As, Hg, Pb, Cd, Cr 등과 같은 금속성분들은 인간의 신진대사에 해롭고 독성이 강하기 때문에 미국 환경보호청에 의해 “독성 대기오염물질”로 지정하여 관리를 하고 있다(Baird, 1995). 대기 에어로졸 입자 내 금속성분들의 화학적 특성은 배출 오염원을 규명하고 오염원 기여도를 평가할 수 있는 기초자료로서 중요하게 사용되어 왔다(Hwang, 2010; Park *et al.*, 2001; Kang *et al.*, 2000; Gordon, 1988). 또한 미세입자 중의 중금속 성분들은 호흡 시 인간의 폐에서 시토킨과 반응성 산소 종(reactive oxygen species, ROS)의 생성을 자극하는 성질 때문에 중금속 성분의 순간적인 고농도 현상을 나타내는 대기오염 에피소드 기간에 호흡기 질환이 심각하다는 확실한 증거가 보고되고 있다(Carter *et al.*, 1997). 상기에서 언급한 이유로 인하여 대기 에어로졸 입자의 화학적 성분들에 대한 대기 변환과정의 이해를 증진시키고, 급격한 대기환경 변화에 따른 인간의 건강, 시정 장애 및 건축침착에 미치는 화학적 조성의 변화를 평가할 수 있도록 대기 입자의 화학적 성분에 대한 연속식 또는 반-연속식 측정의 필요성이 제기되어 왔다.

대기입자 내 금속성분의 준 실시간 측정에 대한 연구는 Kidwell and Ondov (2001)에 의해 최초로 수행하였다. 이 연구에서는 PM_{1.2} 중의 금속성분 농도를 30분 간격으로 측정할 수 있는 슬러리 시료채취장치(Semi-continuous Elements in Aerosol Sampler, SEAS)를 개발하여 11종의 금속성분을 GFAAS(Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy)에 의

하여 오프라인으로 분석하는 방법을 사용하였다. 그 이후로 SEAS를 활용한 응용연구가 다양하게 수행되었다(Park and Ondov, 2010; Pancras *et al.*, 2006, 2005; Park *et al.*, 2006, 2005; Ogulei *et al.*, 2005; Weitkamp *et al.*, 2005; Kidwell and Ondov, 2004). 그러나 PM_{1.2} 중의 금속성분 농도결정을 위해 사용한 SEAS 채취기는 응축기, 임팩터 등에서 약 40%의 입자 손실이 발생하여 금속성분의 농도가 상당히 저평가되는 결과를 초래하였다. 또한 채취기 샘플링 유속의 고용량(90 L/min)으로 전체 시스템 규모가 너무 크고 복잡하다는 단점이 있었다. 특히 입자크기가 큰 PM₁₀ 및 황사의 경우 응축기 및 가상 임팩터에서 슬러리 입자의 손실증가 및 막힘 현상이 심각하게 발생하여 PM₁₀ 및 황사 에어로졸의 중금속 성분을 결정하는데 어려움이 있었다. 한반도의 경우 매년 봄철에 중국/몽골 사막으로부터 유입되어 오는 황사는 국민들의 건강 및 산업 활동과 직결되는 매우 심각한 문제이므로 정부에서는 PM₁₀ 질량농도에 대해서 실시간으로 황사에보를 하고 있다. 그러나 황사입자는 일반 대기 에어로졸 입자와 달리 금속성분의 함량이 24시간 평균으로 전체 질량농도의 75%(Park *et al.*, 2007)까지 함유하고 있어, 금속성분의 인체 생물학적 반응성 측면에서 시간 분해도가 우수한 금속성분 측정 자료의 확보가 매우 중요하다고 할 수 있다. 이와 같은 이유로 인하여 Lee *et al.* (2011)은 앞에서 언급한 SEAS의 문제점을 개선하고 분리입경(cut size) 도입부 교체가 용이한 한국형 반 연속식 대기입자 채취기(Korean Semi-continuous Elements in Aerosol Sampler, KSEAS)를 개발하였다. 이 연구에서는 단분산 PSL(mono-dispersed fluorescent polystyrene latex) 입자(직경 0.075, 0.2, 0.43, 0.92, 1.0, 1.9 및 4.8 μm)를 사용하여 KSEAS의 입자 채취효율을 평가하였다. 또한 서울지역에서 약 1개월 동안 SEAS와 KSEAS의 동시측정을 통하여 KSEAS의 시간별 원소성분 측정 결과에 대한 신뢰성을 조사하였다.

본 연구에서는 Lee *et al.* (2011)에 의하여 수행된 연구의 후속연구로서 향후 KSEAS의 활용도를 확대하기 위하여 24시간 기준의 필터방식에 의하여 KSEAS에 의한 원소성분 측정결과의 정확도 평가를 수행하였다. 또한 광주지역에서 KSEAS를 사용하여 미세입자 내 원소성분 농도의 시간별 거동특성과 주 성분 해석을 통한 원소성분들의 발생원을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 반-연속식 대기입자 채취시스템

미세입자 내 원소 성분분석을 위해 구축한 반-연속식 입자채취시스템(그림 1)은 크게 미세입자 도입부, 증기발생장치, 입자의 성장장치(condenser), 공기-액적 분리기 (air/droplet separator) 및 슬러리 입자 채취부로 구성되어 있다. 간단하게 측정원리를 설명하면 원소성분분석을 위한 입자의 채취는 대기 중 구름생성 과정과 유사한 입자의 응축성장기술을 이용한다. 응축기에서 성장된 슬러리 입자는 기-액 분리기에서 공기흐름으로부터 분리한 후 입자용액상태로 60분 간격으로 X-Y fraction collector (Gilson FC204, USA)에 채취된다. 반-연속식 입자채취시스템에 대한 구체적인 내용은 Lee *et al.* (2011)에 상세히 기술되어 있다. KSEAS의 각 구성부분을 소개하면 다음과 같다.

2.1.1 증기-공기입자 혼합부 (mixing zone)

에어로졸 입자를 함유하는 공기의 과포화 조건 유지를 위해 사용되는 포화증기는 자체 제작한 가열관에 3차 초순수를 공급하여 생성한다. 증기-에어로졸 입자의 혼합부(그림 1)에서 증기의 응축현상은 에어

로졸 입자와 혼합부의 벽 사이에서 경쟁하기 때문에 입자의 효과적인 채취를 위해서는 포화증기를 일정한 속도로 안정적으로 공기흐름에 주입하여 혼합하는 것이 매우 중요하다. 일반적으로 증기분사노즐과 공기 유입방향이 수직으로 되어 있을 경우 증기-공기의 완전혼합이 일어나지 않고 증기-공기 혼합부 벽에서 증기손실이 많이 발생하여 충분한 과포화가 일어나지 않을 수 있다. 따라서 구축한 입자채취시스템에서는 증기분사노즐을 공기유로방향과 약 30° 경사되도록 하여 두 흐름의 혼합을 통한 혼합부 외벽의 수증기 응축현상을 최소화할 수 있도록 하였다. 또한 수증기 주입관의 출구는 그림 1(오른쪽)에 나타난 바와 같이 유리재질의 깔때기를 제작하여 공기유로에 거꾸로 삽입하여 응축관(condenser) 위쪽(그림 2 참조)의 테플론 하부 표면에서 간헐적으로 낙하하는 수증기 응축액을 냉각관 내벽을 타고 내려가도록 하여 에어로졸 응축액과 혼합되지 않도록 하였다. 공기와 증기의 혼합은 그림 1의 오른쪽에 보인 바와 같이 증기가 나오는 3.2 mm (1/8 인치)의 PFA 테플론관의 끝부분을 내부 유리 깔때기 구멍에 맞추어 증기 출구관이 약 5 mm 정도 되게 돌출되도록 맞추어 인접한 공기흐름과 혼합하도록 하였다.

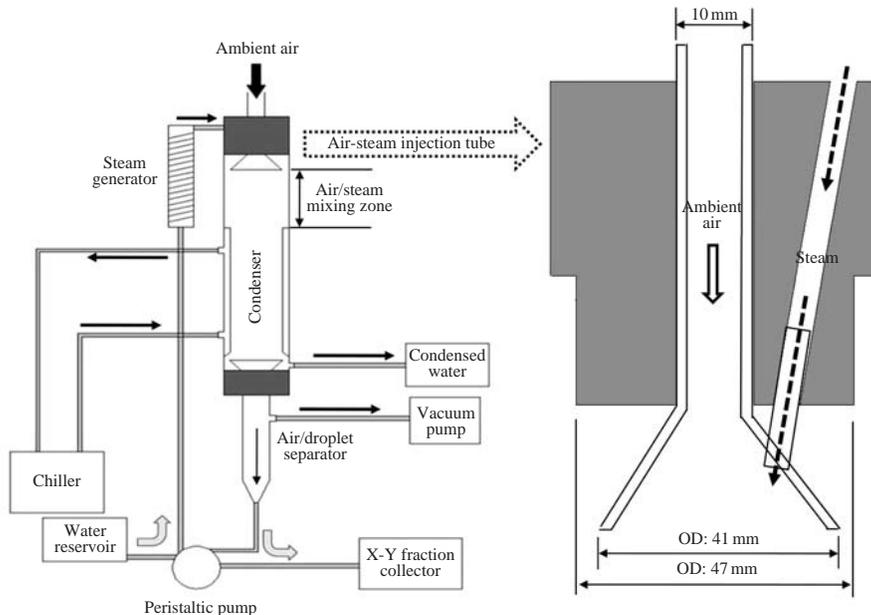


Fig. 1. Schematic diagrams of semi-continuous aerosol sampler (left) and the introduction section of air and saturated steam (right).

2.1.2 입자 응축기 (condenser)

대기 중 매우 작은 입자 (<1.0 μm)들은 관성충돌에 의하여 집진이 어렵기 때문에 포화상태의 수증기를 이용한 입자의 응축성장기술을 통해 작은 입자들을 공기흐름으로부터 쉽게 분리될 수 있는 큰 액적들로 성장시켜 관성충돌에 의해 입자를 채취하는 방법들이 많이 이용되어 왔다 (Lee *et al.*, 2011; Park and Ondov, 2010; Kidwell and Ondov, 2001; Weber *et al.*, 2001). 대기가 포화되면 입자들은 입자의 표면에서 증기의 응결에 의하여 성장한다. 활성화될 수 있는 가장 작은 입자의 크기는 Kelvin 방정식 (Hinds, 1982)에 의해 다음과 같이 결정된다.

$$S = \frac{P}{P_s} = \exp\left(\frac{4\sigma M}{\rho R T d_p}\right), P_s = 10^{8.11 - 1750/(T - 38)} \quad (1)$$

여기서 S: 포화비, P: 실제 증기압 (mmHg), P_s: 주어진 온도 T (K)에서 포화증기압 (mmHg), R: 이상기체 상수 (=8.31 × 10⁷ dyn · cm/K · mol), σ, M 및 ρ: 응축액체의 표면장력, 분자량 및 밀도, d_p: 입자직경을 의미한다.

포화된 입자의 응축을 통하여 입자의 성장을 제공하는 응축기 설계는 공기입자의 완전한 응축을 유도하기 위하여 증기의 체류시간을 충분히 제공하도록 설계해야 한다. 입자성장에 필요한 응축기의 부피는 증기의 응축에 필요한 체류시간 (0.5~1.0초) 때문에 샘플링 유량에 의존한다 (Kidwell and Ondov, 2001; Weber *et al.*, 2001; Sioutas *et al.*, 1999; Sioutas and Koutrakis, 1996). 입자의 응축-성장을 유도하기 위하여 결정한 응축관의 제원은 총 길이 300 mm, 외경 45 mm의 관으로 되어 있다 (그림 2). 그리고 관 내부에 포화공기 입자의 응축을 위한 관 (총 길이 300 mm, 내경 36 mm, 부피: 305.4 cm³)을 삽입하여 외관과 내관사이의 빈 공간 (3.5 mm)에 냉각용액을 순환 시킴으로서 입자의 응축-성장을 유도하도록 되어있다. Kelvin 방정식 (1)에 의하면 0.01 μm의 소수성 입자들을 응축-성장에 의하여 3~5 μm까지 성장시키는 데 최소 1.25의 포화도가 필요하며 이 조건에서 해당입자의 성장에 필요한 이론적인 시간은 약 0.03 초이다. 본 연구에 사용된 응축기의 체류시간은 공기 유량 16.7 L/min에서 약 1.1초로 응축관 내에서 증기의 응축에 의하여 대부분의 에어로졸 입자를 성장시키는 데 필요한 시간을 충분하게 제공할 수 있게 되어 있다.

어 있다.

에어로졸 입자의 응축에 의한 슬러리 입자의 효과적인 채취가 이루어지도록 응축관 출구의 내경을 응축관 중간부위보다 크게 설계되었으며 하부에 넓은 깔때기 (그림 2 오른쪽)를 넣어 슬러리 입자가 원활하게 떨어지도록 하였다. 또한 응축관 아래 지붕위의 깔때기 연결부위 길이를 다소 길게 하여 응축관 벽을 따라 내려오는 응축수를 모세관 현상에 의하여 배출하고 깔때기 벽을 따라 유입되는 슬러리 입자와 혼입을 차단할 수 있도록 하였다.

2.1.3 에어로졸 입자 채취 분리기

에어로졸 응축액의 분리기는 외경 22 mm, 내경 18 mm 유리관 (그림 2 오른쪽)으로 되어 있으며 하단 부분은 외경 5 mm로 되어 있으며 유리관 상단 50 mm 밑으로 외경 6 mm 탭을 통해 진공펌프를 통해 분리된 공기를 배출하도록 하였다. 응축관 하부에 삽입된 유리 깔때기의 상부 외경은 응축관 내경보다 좁은 39 mm로 응축관 내벽을 타고 하강하는 응축수가 깔때기에 들어오지 않고 벽면을 타고 흘러내리도록 되어 있다. 그리고 응축관 내벽을 따라 흘러내리는 응축

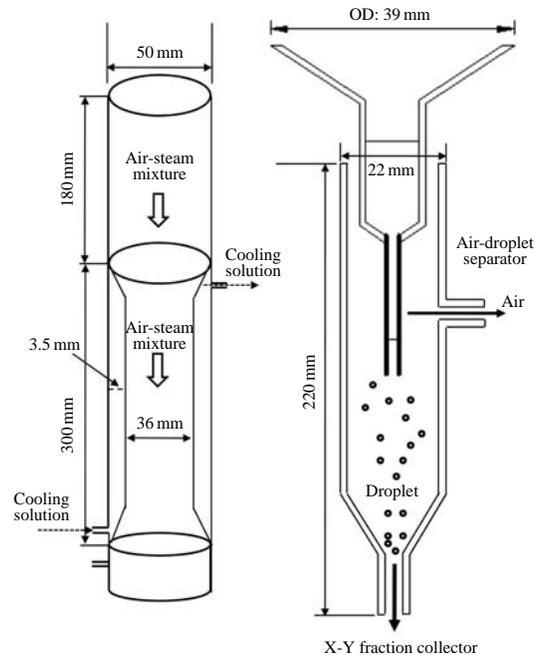


Fig. 2. Schematic diagrams of condenser (left) and air-droplet separator (right).

수는 지지대의 상단에 고이도록 하여 연결된 PFA 테플론 관을 통해 peristaltic 펌프에 의해 외부로 배출되도록 하였다(그림 1 왼쪽). 입자-공기분리기(그림 2 오른쪽-아래쪽)는 응축을 통해 생성된 슬러리 입자와 공기와의 원활한 분리를 위한 부분으로 수시로 분해와 조립이 용이하도록 되어있다. 이와 같은 분리형 임팩터는 분해와 조립이 용이하여 기-액 분리기 내에 쌓인 검댕입자의 세척을 원활하게 할 수 있도록 되어있다.

2.1.4 슬러리 채취 및 저장

공기-액적 분리기(그림 2)에서 기체의 흐름과 분리된 액적입자들은 peristaltic 펌프에 의하여 X-Y fraction collector로 이송된다. 이송된 액적입자들은 60분 단위로 vial (15 mL 용량)에 저장되고, 저장된 액적입자들은 입자의 손실을 최소화하기 위하여 24 시간 이내에 vial 뚜껑을 덮고 -10°C로 유지되는 냉동실에 원소분석 전까지 보관한다.

2.2 미세입자 채취 및 원소성분분석

2.2.1 반 연속식 및 필터방식 대기입자 채취

대기 에어로졸 입자의 반 연속식 원소성분농도 측정을 위한 시료채취는 60분 시간 분해도를 가진 한국형 준 실시간 입자채취시스템인 KSEAS를 이용하여 광주광역시 도심지역의 한 3층 건물 옥상에서 이루어졌다. PM_{2.5} 채취를 위하여 입자채취시스템 도입부에 입자절단입경이 2.5 μm인 사이클론(URG-2000-30EH)을 설치하였다. 측정지점은 2차선 도로에서 300 m 떨어져 있으며 지면으로부터 약 15 m 높이에 위치해 있다. 시료채취 및 분석에 사용된 모든 바이얼, 피펫 팁 등은 10% 질산용액으로 1차 세척한 후 3차 초 순수로 세 번 씻어내고 후드에서 자연 건조시킨 후 사용하였다. 1시간 단위의 슬러리 시료채취는 2010년 5월 17일, 5월 19일~21일, 5월 26일~29일, 6월 1일~5일, 9월 13일~14일, 9월 16일~17일 및 11월 12일~15일로 총 21일 동안 이루어졌다. 채취된 슬러리 시료의 부피를 결정하기 위하여 시료채취 전·후의 바이얼 무게를 칭량하였으며(슬러리 밀도를 1 g/mL로 가정), 칭량이 끝난 시료들은 성분분석 시까지 마개를 덮고 -10°C의 냉동실에 보관하였다.

반 연속식 입자채취시스템에 의하여 얻어진 60분 단위의 슬러리 시료의 원소성분 분석결과에 대한 신뢰도 평가를 위하여 동일한 장소에서 PM_{2.5} 샘플러를 사용하여 24시간 기준으로 5월 19일~6월 5일까지 대기입자를 채취하였다. 입자채취에 사용된 여과지는 47 mm 직경의 테플론 필터(Teflo™, pore size 2.0 μm Gelman Science)이다.

2.2.2 원소성분 분석

총 21일의 입자채취기간에 1시간 단위의 슬러리 시료가 504개 채취되었는데 KSEAS 시료의 효과적인 원소성분 분석을 위하여 2010년 5월/19~21일과 6월/1~5일에 채취된 168개의 시료만을 원소성분 분석에 사용하였다. 슬러리 시료들의 원소성분을 분석하기 전에 채취된 바이얼에 65% 질산을 투입하여 슬러리의 최종 산 농도를 2% (v/v)로 조절한 후 15분 동안 초음파 분해를 수행하였다. 그리고 나서 0.45 μm의 syringe 필터에 의해 여과한 후 ICP-MS (Agilent Co., 7500ce, USA)에 의하여 16종의 원소성분 (Al, Fe, Mn, Ca, K, Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ti, V, Ni, Co, As, Se)을 분석하였다. ICP-MS 분석 시 원소성분별 검량곡선 작성은 0, 0.1, 5, 10, 20, 50, 70, 100 ppb 농도에 대하여 이루어졌으며, 실험결과 모든 원소에 대한 상관관계수 (*r*) 값은 0.999 이상의 높은 선형관계를 보여주었다. KSEAS 측정기의 검출한계 (MDL)는 현장바탕시료 (field blanks)에서 측정된 금속성분 농도의 표준편차에 3을 곱한 값으로 계산하였다. 이렇게 구한 Al, Fe, Mn, Ca, K, Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ti, V, Ni, Co, As, Se의 검출한계는 각각 2.40, 2.50, 0.55, 0.86, 29.9, 0.36, 0.71, 0.39, 0.01, 0.03, 0.10, 0.07, 0.05, 0.01, 0.03, 0.32 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. 또한 분석의 정확도 (quality assurance)를 보증하기 위해 NIST (National Institute of Standards and Technology)에서 제공하는 SRM 1640a (Trace Elements in Natural Water, Standard Reference Material)를 사용하였다. 표 1에서 보듯이 ICP-MS 분석 결과 모든 원소에서 공인 값과 측정된 값의 편차가 10% 이내 범위에 존재하는 것으로 나타나 분석의 정확성은 신뢰할 만한 수준이었다.

Table 1. Analytical results of SRM 1640a.

Element	Certified value (µg/L)	Measured value (µg/L)	Measured/Certified
Al	53.0±1.80	54.89±4.06	1.04±0.08
As	8.08±0.07	8.37±0.67	1.04±0.08
Cd	3.99±0.07	4.36±0.33	1.09±0.08
Cr	40.54±0.30	40.24±1.17	0.99±0.03
Co	20.24±0.24	20.23±0.77	1.00±0.04
Cu	85.75±0.51	88.25±2.90	1.03±0.03
Fe	36.8±1.80	37.51±2.62	1.02±0.07
Pb	12.10±0.05	12.76±0.56	1.05±0.05
Mn	40.39±0.36	40.63±2.24	1.00±0.06
Ni	25.32±0.14	25.50±1.42	1.01±0.06
Se	20.13±0.17	22.13±1.79	1.10±0.09
V	15.05±0.25	15.75±0.41	1.05±0.03
Zn	55.64±0.35	56.86±3.06	1.02±0.06

반 연속식 입자채취시스템에 의한 원소성분 측정 결과의 정확도 평가를 위하여 채취한 필터시료의 원소성분 분석은 다음과 같은 절차로 수행하였다; ① 먼저 채취된 각각의 테플론 필터를 60 mL Teflon Digestion 용기 (Savillex, USA)에 넣는다. ② 그리고 부피비로 3:1로 혼합한 HNO₃/HCl 용액 7 mL를 용기에 넣고 시료의 완전용해를 위하여 약 48시간 동안 130~150°C에서 가열한다. ③ 1% HNO₃로 용기를 세척한 후 용기에서 필터를 제거한다. ④ 그다음 추출용액은 가열기로 농축한 후 1% HNO₃ 용액 20 mL로 희석시킨다. ⑤ 마지막으로 추출된 액을 ICP-MS (Agilent Co., 7500ce, USA)에 의하여 16종의 원소성분 (Al, Fe, Mn, Ca, K, Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ti, V, Ni, Co, As, Se)을 분석하였다. 필터시료 외에도 10%의 공 필터를 동일한 방법에 의해 추출한 후 정량하여 배경 값을 모든 시료에 대해 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 KSEAS 입자채취시스템 측정 자료의 정확도 평가

본 연구에서는 반 연속식 대기 에어로졸 입자 채취시스템의 정확도 평가를 위하여 24시간 평균 필터방식의 측정결과와 비교하였다. 비교 연구를 위하여 분석에 사용한 필터시료의 측정기간은 2010년 5월 19~22일, 6월 1~5일로 총 8일이었다. 표 2와 그림 3은 24시간 평균 필터 측정법과 반 연속식 측정법

Table 2. Comparison of 24-hr average semi-continuous and filter-based measurement results.

Elements	Filter-based method (ng/m ³)	Semi-continuous method (ng/m ³)
Al	534.3±685.9	49.8±57.3
K	361.8±310.0	320.5±181.5
Ca	325.3±445.8	182.4±198.4
Mn	18.3±14.3	13.5±7.9
Fe	376.8±457.9	47.9±44.1
V	3.40±1.7	1.9±1.1
Cd	0.7±0.4	0.6±0.4
Zn	68.9±46.1	69.8±85.8
As	2.3±1.6	1.8±1.4
Pb	23.4±19.6	14.8±15.3

사이의 정확도 평가결과를 나타낸다. 표 2와 그림 3에 의하면 지각원소에 해당하는 Al, K, Ca, Mn 및 Fe 성분들은 반 연속식 측정시스템과 필터방식사이 높은 상관성 ($r=0.76\sim0.99$)을 보여주고 있으나 24시간 평균농도에서는 반 연속식 측정시스템의 결과가 필터방식에 비하여 성분에 따라 차이는 있으나 약 1.4~11배 정도 낮게 평가된 것으로 조사되었다. K성분을 포함한 지각성분들에 대한 반 연속식 측정 결과의 저 평가 이유는 아마도 응축기 유리관 벽에 슬러리 입자의 부착으로 인한 입자손실, 오염문제, 측정시스템 내에서 불용성 먼지 입자들의 X-Y fraction collector 내 샘플링 용기로의 불완전한 이송문제, 전처리 방법의 차이 등에 의하여 기인되었다고 추측할 수 있다. 반면에 인위적 산업 활동을 통하여 배출되는 것으로 알려진 As, Cd, Zn, Pb와 같은 원소 중은 필터 방식과 반 연속식 입자채취시스템에 의하여 측정된 농도 값들이 비슷한 수준을 나타내었다. 본 연구에서 사용한 반 연속식 입자채취시스템의 원소성분 분석결과는 원소성분 농도의 시간별 거동추이를 평가하는데 우수한 분해 능력을 가지고 있음을 보여 주었다. 그러나 원소성분들의 절대농도 관점에서는 반 연속식 측정방법이 필터방법에 비하여 상당히 저 평가된 것으로 판단할 때 앞으로 반 연속식 입자채취시스템 내에서 입자손실을 최소화시키기 위한 측정시스템의 개선연구가 필요할 것으로 사료된다.

3.2 원소성분 시간별 거동특성 및 배출원

논문에서는 측정기간 5월 19일 11:00~5월 22일 10:00과 6월 1일 10:00~6월 6일 09:00을 각각 캠페

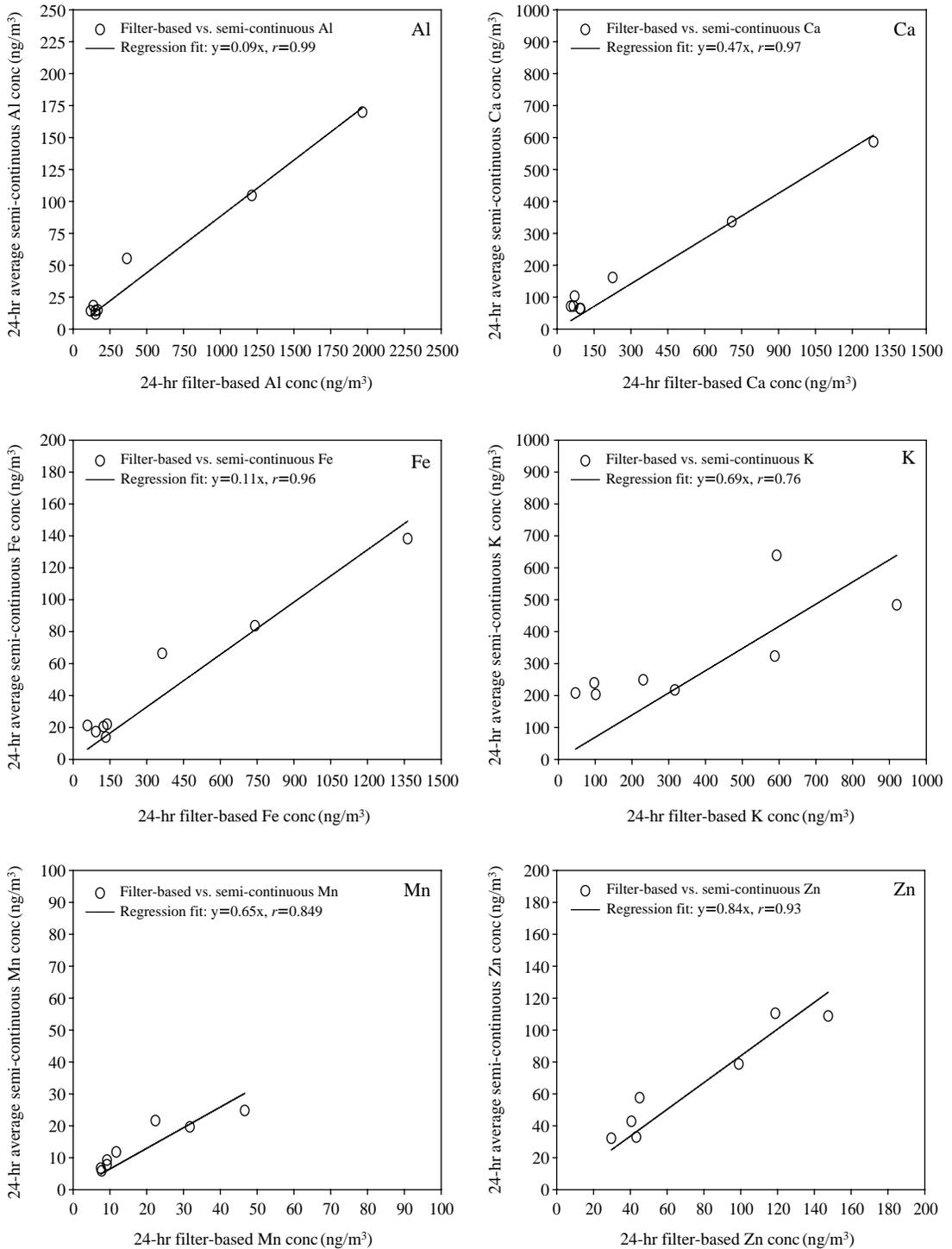


Fig. 3. Comparison of elemental species measured simultaneously by 24-hr filter-based and KSEAS methods.

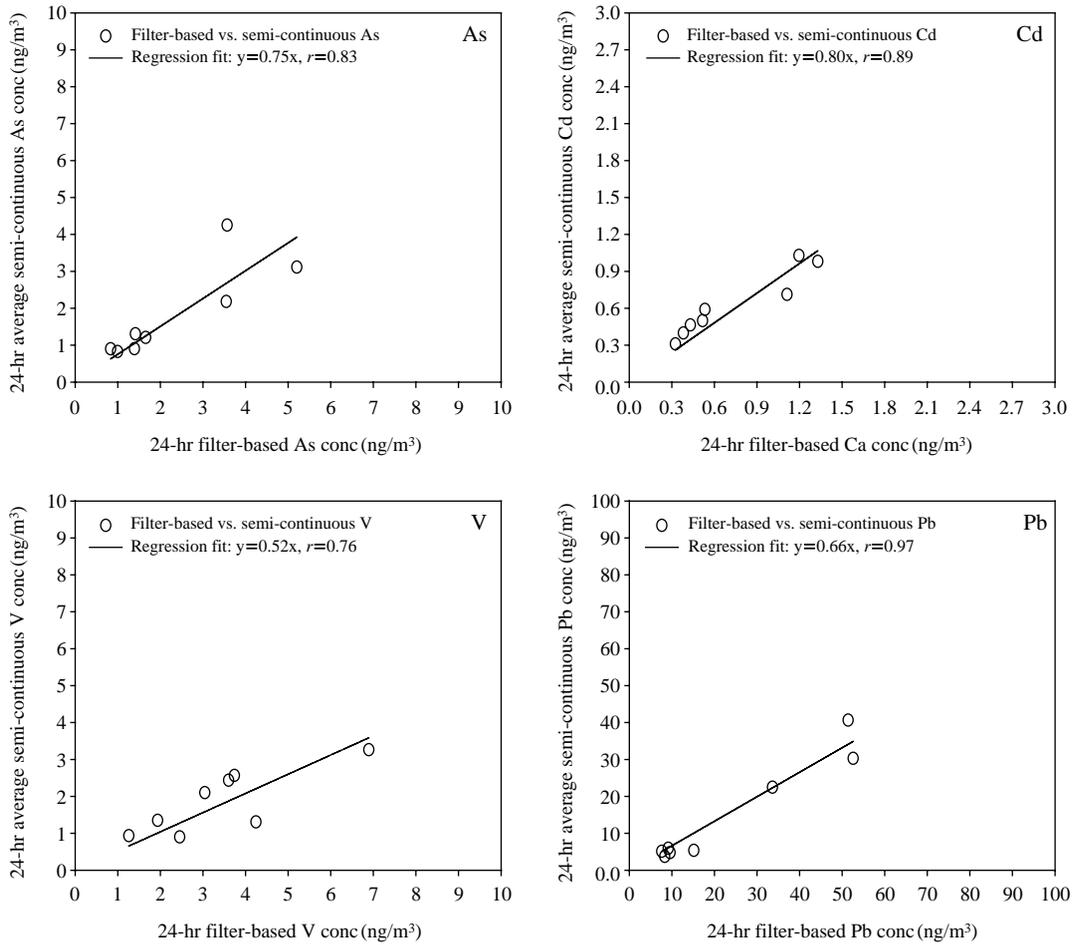


Fig. 3. Continued.

인 I과 II 기간으로 분류하였다. 표 3은 반 연속식 입자채취시스템에 의하여 캠페인 I과 II 기간에 채취한 에어로졸 입자의 원소성분 분석결과를 정리한 표이다. 그림 4와 5는 캠페인 I과 II 기간 중 1시간 단위로 채취한 슬러리 입자의 원소성분들의 시간별 거동 추이를 보여준다. 표 3과 그림 4에 의하면 3일간의 짧은 기간임에도 불구하고 원소성분들의 농도는 시간에 따라 상당한 변동특성을 보여주었으며 원소성분들의 순간적인 농도급증현상이 여러 번 관측되었다. 원소성분들의 배경농도에 비하여 이들의 최고농도는 Mn 3.7배, Cr 28.6배의 농도향상을 가져왔다. 이것은 원소성분들의 배출원 특성 및 거동특성을 이해하는데 중요한 자료로 활용이 가능할 것이다. 그림 4

의 원소성분들의 시간별 거동특성 분석에 의하면 원소성분들 사이에 비슷한 특성을 가진 성분들끼리 유사한 거동특성을 보이는 것으로 조사되었다. 그림에서 볼 수 있듯이 토양입자와 관련이 있는 Al, Ca, Fe, Ti 성분들은 시간변화에 따라 매우 유사한 거동특성을 보여주었다. 두 번째는 As, Cd, Pb, K, Se, Zn 입자들이 유사한 거동특성을 보여주고 있는데 측정지역 주변에 해당 성분들의 배출원으로 알려진 산업시설들이 없다는 점을 고려하면 이들 성분들은 아마도 측정기간 중 외부지역에 위치한 산업시설 배출원의 유입에 의한 영향으로 추정된다. 또한 Cr-Mn 입자, Cu-Pb-Ni 입자, V-Ni 입자가 비슷한 거동특성을 나타내는 것으로 조사되었다.

Table 3. Summary of elemental species measured by semi-continuous method.

Species	Campaign I (May 19 ~ 22)	Campaign II (June 1 ~ 6)
	Average (range)	Average (range)
Al (ng/m ³)	109.8 (32.9 ~ 226.8)	14.7 (7.5 ~ 163.8)
As (ng/m ³)	3.2 (0.9 ~ 7.0)	1.0 (0.2 ~ 3.9)
Cd (ng/m ³)	0.9 (0.3 ~ 1.7)	0.5 (0.1 ~ 2.3)
Ca (ng/m ³)	361.0 (71.5 ~ 906.9)	74.9 (31.5 ~ 882.1)
Cr (ng/m ³)	0.4 (0.0 ~ 1.1)	4.2 (2.2 ~ 8.6)
Co (ng/m ³)	1.2 (0.0 ~ 15.4)	0.5 (0.0 ~ 3.6)
Cu (ng/m ³)	7.4 (3.1 ~ 12.9)	5.2 (1.9 ~ 22.4)
Fe (ng/m ³)	96.8 (41.3 ~ 187.5)	19.0 (9.0 ~ 58.8)
Pb (ng/m ³)	31.4 (12.7 ~ 59.0)	5.0 (2.5 ~ 23.4)
Mn (ng/m ³)	21.9 (9.42 ~ 34.5)	8.3 (3.8 ~ 28.5)
Ni (ng/m ³)	1.3 (0.3 ~ 3.7)	1.8 (0.4 ~ 11.9)
K (ng/m ³)	485.3 (174.7 ~ 994.4)	223.5 (98.2 ~ 649.2)
Se (ng/m ³)	4.5 (0.6 ~ 9.1)	3.1 (1.2 ~ 12.7)
Ti (ng/m ³)	1.7 (0.3 ~ 4.0)	-
V (ng/m ³)	1.5 (0.2 ~ 3.0)	2.0 (0.6 ~ 5.5)
Zn (ng/m ³)	99.8 (48.3 ~ 189.7)	52.1 (13.4 ~ 1066.8)

캠페인 II 기간의 경우, 캠페인 I 기간과 비슷하게 시간변화에 따라 원소성분들의 농도는 상당한 변동 특성을 보여주었으며 짧은 시간에 농도급증현상이 자주 관측되었다. 원소성분들의 최고농도는 이들의 배경농도에 비하여 Cr 3.9배, Zn 79.8배의 농도증가 현상을 보여주었다. 원소성분들 농도의 시간별 거동 특성 분석에 의하면 캠페인 I 기간 (May 19 10:00 ~ May 22 09:00)의 원소성분들 사이에 확인된 결과와 상당히 다른 특성이 조사되었다. 캠페인 I 기간에는 토양오염원과 관련된 성분들이 매우 유사한 거동 특성을 보여준 반면에 캠페인 II 기간에는 이들 성분들의 거동이 매우 다르게 나타났다. 그러나 As, Cd, Se, V 성분들은 유사한 시간별 거동추이를 보이는 것으로 확인이 되어 1차 캠페인 기간과 유사하게 비슷한 오염원에 의하여 측정지점이 영향을 받았을 것으로 추정된다. 캠페인 II 기간 중의 또 다른 특징은 Ca, Cu, Fe, Ni, Se, Zn 성분들이 비슷한 거동을 보이는 것으로 확인이 되었다.

캠페인 I 및 II 기간 중 얻은 반 연속식 측정 원소성분들의 배출 오염원을 조사하기 위하여 Varimax 회전에 의한 주성분 분석 (principal component analysis, PCA)을 수행하였다. 8일 동안 60분 단위로 측정된 미세먼지 내 16종의 금속성분의 배출 오염원을 조사하기 위하여 192시료 (192 × 16 행렬)에 대하여 PCA

를 수행하였다 (SPSS software version 14.0). 주성분수를 결정하기 위하여 varimax 회전 후 각 성분의 분산 (variance)과 함께 1보다 큰 고유값 (eigenvalue)을 이용하였다. 주성분 해석결과는 표 4에 나타내었다.

주성분 해석결과에 의하면 16종의 원소들에 대해 4개의 주성분이 추출되었다. 고유 값이 1보다 큰 조건으로 추출된 4개 주성분의 분산 비율은 각각 29.6%, 26.8%, 15.2%, 9.9%로 전체 변수의 총변동의 81.6%를 차지하였다. 첫 번째 주성분 (PC1)은 비철금속 산업설비로부터 배출되는 것으로 알려진 성분들 As, Cd, Pb, K, Se, Zn의 높은 부하 값을 가지는 것으로 조사되었다. 그러나 측정지점 주변에는 관련된 산업시설들이 없다는 점을 고려하면 측정된 해당성분들은 아마도 외부로부터 발생된 오염물질들이 바람에 의하여 측정지역으로 유입되어 영향을 주었을 것으로 판단된다. 두 번째 주성분 (PC2)은 전형적인 지각 기원 물질인 Al, Ca, Fe, Ti, Mn을 포함하고 있는데, 이것은 토양의 비산 먼지 또는 인간의 활동에 의해 발생하는 분진, 건설 작업 등에 기인된 것으로 판단된다. Varimax 회전을 통한 주성분 분석에서 각 변수의 값이 1에 근접할수록 서로의 상관관계는 밀접하게 되는데 PC2에 속하는 Ti, Mn을 제외한 나머지 원소 중 (Al, Ca, Fe)들이 높은 값을 가지는 것으로 보아 이들은 높은 상관성을 갖는 것으로 보여 진다. 세 번째 주성분 (PC3)은 Cr, Mn, Ni, V으로 구성되어 있고 이들은 PC1과는 발생원이 다른 고온 연소공정 등에 의한 인위적인 오염원에 의해 기인한 것으로 사료된다. 네 번째 주성분 (PC4)은 확인이 어려운 배출원으로서 Co, Cu의 부하 값이 가장 높게 나타났고 Pb도 중간정도의 부하 값을 보였다. 결론적으로 그림 4와 5의 원소성분들의 시간별 거동추이와 주성분 해석결과는 각 원소성분들의 짧은 시간 (2 ~ 3시간)의 농도변화를 추적하고 입자내의 원소성분들의 발생오염원을 조사하는데 준 실시간 원소성분 자료의 확보가 상당히 유용함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 광주도심지역에서 2010년 5월 19일 ~ 6월 6일 사이에 한국형 반 연속식 입자채취시스

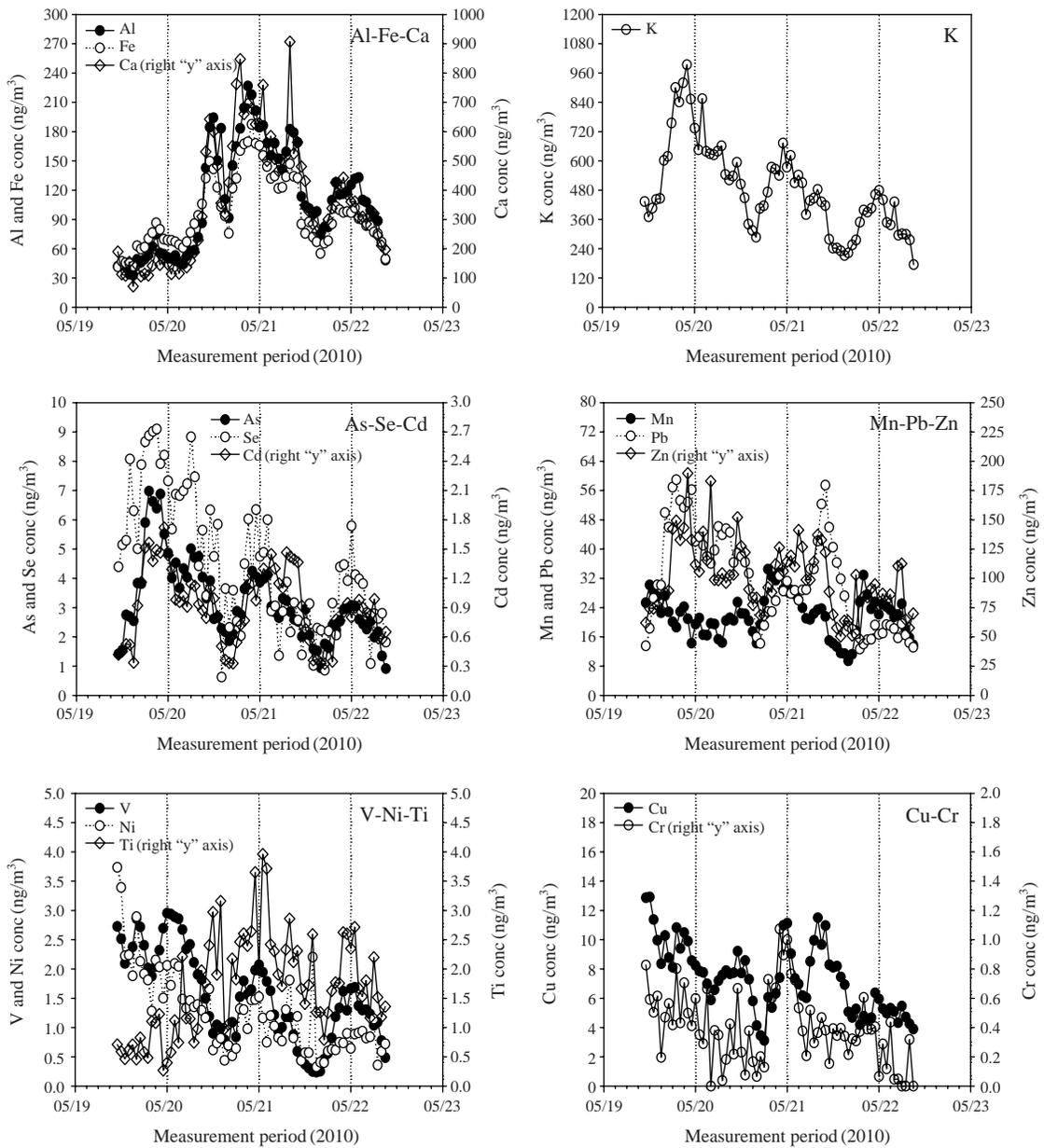


Fig. 4. Time-series plots of metal species measured by semi-continuous method during campaign I period (May 19 ~ 21, 2010).

탐인 KSEAS (Korean Semi-continuous Element Aerosol Sampler)를 사용하여 미세입자 내 원소성분의 시간별 거동특성을 조사하였다. 또한 KSEAS 원소성분 측정결과의 정확도를 평가하기 위하여 동일 장소에

서 24시간 기준의 필터방식의 시료채취를 수행하였다. 지각원소에 해당하는 Al, K, Ca, Mn 및 Fe 성분들은 반 연속식 측정시스템과 필터방식사이에 높은 상관성 ($r=0.76 \sim 0.99$)을 보여주었다. 그러나 24시간

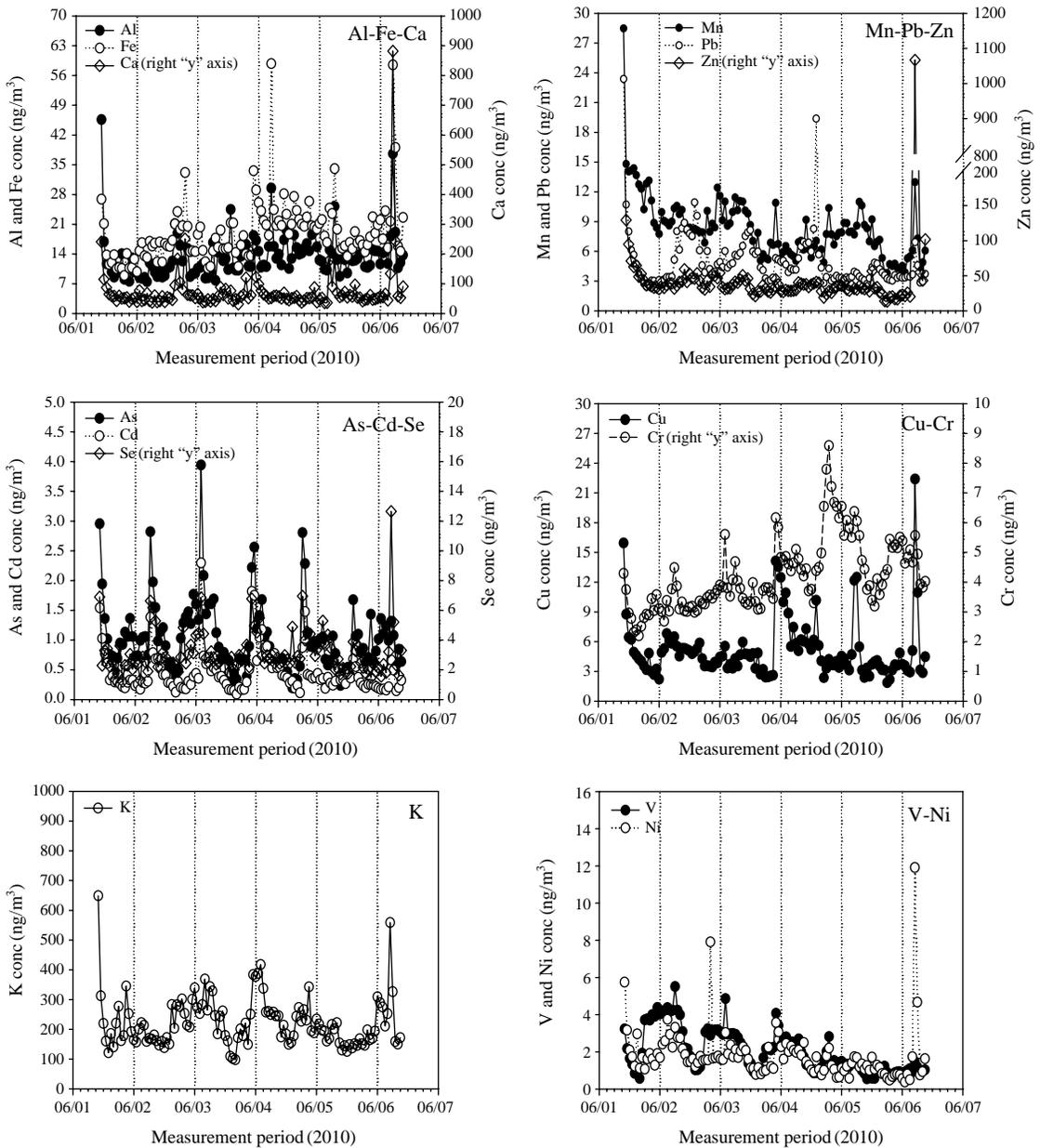


Fig. 5. Time-series plots of metal species measured by semi-continuous method during campaign II period (June 01 ~ 06, 2010).

평균농도에서는 반 연속식 측정시스템의 결과가 필터방식에 비하여 지각원소성분에 따라 차이는 있으나 약 1.4~11배 정도 낮게 평가되었다. 반면에 인위적 산업 활동을 통하여 배출되는 것으로 알려진 As,

Cd, Zn, Pb와 같은 원소 중은 필터방식과 반 연속식 입자채취시스템에 의하여 측정된 농도 값들이 비슷한 수준을 보여주었다.

1시간 평균 원소성분입자들의 시간별 거동추이를

Table 4. Results of principal component analysis with a varimax rotation for the sampling campaigns I and II.

Element	PC1	PC2	PC3	PC4
Al	-0.050	0.977	0.009	-0.076
As	0.931	-0.125	0.131	0.103
Cd	0.843	0.228	0.045	0.293
Ca	-0.102	0.945	0.028	-0.045
Cr	0.204	0.235	0.753	0.210
Co	0.096	-0.132	0.064	0.611
Cu	0.268	-0.084	<u>0.519</u>	0.635
Fe	0.175	0.949	0.096	-0.069
Pb	0.681	-0.138	-0.110	0.600
Mn	0.074	<u>0.457</u>	0.735	-0.196
Ni	0.166	-0.428	0.717	0.387
K	0.898	-0.150	0.260	0.137
Se	0.736	-0.422	0.306	0.035
Ti	-0.034	0.874	0.043	-0.164
V	<u>0.559</u>	-0.452	<u>0.601</u>	-0.032
Zn	0.809	0.246	0.025	0.311
Variance	29.6	26.8	15.2	9.9

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

보면 3~5일의 짧은 기간에도 원소성분들의 농도는 시간에 따라 상당한 변동특성을 보여주었으며 원소성분들의 순간적인 농도급증현상이 자주 관측되었다. 원소성분들의 최고농도는 이들의 배경농도와 비교하여 최소 3.7 (Mn)에서 최대 79.8 (Zn)배의 향상을 가져왔다. 또한 8일의 짧은 측정기간 동안 얻어진 준 실시간 원소성분 측정 자료로 수행한 주성분 분석결과에 의하면 입자 내 원소성분들의 배출 오염원 평가가 충분히 가능함을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 반 연속식 입자채취시스템을 활용한 원소성분입자의 농도측정은 원소성분들의 단 시간 농도 변동특성을 파악하고 배출 오염원을 확인하는데 유용함을 알 수 있었다. 그러나 지각원소들에 대한 반 연속식 측정방법이 필터방법에 비하여 상당히 저 평가된 부분은 앞으로 반 연속식 입자채취시스템에서 불용성 입자들의 손실을 줄이기 위한 채취시스템의 개선연구가 필요할 것으로 사료된다.

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. Gjon, 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, *J. Korean Society for Atmos. Environ.*, 16(5), 469-475. (in Korean with English abstract)
- Gordon, G.E. (1988) Receptor models, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1132-1142.
- Hinds, W.C. (1982) *Aerosol Technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles*, John Wiley and Sons, New York.
- Hwang, I.J. (2010) Source identification and estimation of source apportionment of ambient PM_{2.5} at western national park site in USA, *J. Korean Society for Atmos. Environ.*, 26(1), 21-33. (in Korean with English abstract)
- 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, *J. Korean Society for Atmos. Environ.*, 16(5), 477-485. (in Korean with English abstract)
- 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.
- Lee, D.S., B. Lee, and J.W. Eom (2011) A compact semi-continuous atmospheric aerosol sampler for elemental analysis: a preliminary result, *Atmos. Pollut. Res.*, 2, 506-512.
- Lioy, P.J., M.P. Zelenka, M.-D. Chenga, N.M. Reiss, and W.E. Wilson (1989) The effects of sampling duration of the ability to resolve source types using factor analysis, *Atmos. Environ.*, 23, 239-254.
- Oguleia, D., P.K. Hopke, L. Zhou, P. Paatero, S.S. Park, and J.M. Ondov (2005) Receptor modeling for multiple time resolved species: The Baltimore supersite, *Atmos. Environ.*, 39, 3751-3762.

- 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.
- Pancras, J.P., J.M. Ondov, N. Poor, M.S. Landis, and R.K. Stevens (2006) Identification of sources and estimation of emission profiles from highly time-resolved pollutant measurements in Tampa, FL, *Atmos. Environ.*, 40, S467-S481.
- Park, S.S., M.S. Bae, and Y.J. Kim (2001) Chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} particles in the Sihwa area, Korea, *J. Air and Waste Manage. Assoc.*, 51(3), 393-405.
- 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.P. 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.
- Park, S.S., Y.J. Kim, S.Y. Cho, and S.J. Kim (2007) Characterization of PM_{2.5} aerosols dominated by local pollution and Asian dust observed at an urban site in Korea during ACE-Asia project, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 57(4), 434-443.
- Park, S.S. and J.M. Ondov (2010) Emission characteristics of elemental constituents in fine particulate matter using a semi-continuous measurement system, *J. Korean Society for Atmos. Environ.*, 26(2), 190-201. (in Korean with English abstract)
- Sioutas, C. and P. Koutrakis (1996) Inertial separation of ultra-fine particles using a condensational growth/ virtual impaction system, *Aerosol Sci. Technol.*, 25, 424-436.
- Sioutas, C., E. Abt, J.M. Wolfson, P. Koutrakis (1999) Evaluation of the measurement performance of the scanning mobility particle sizer and aerodynamic particle sizer, *Aerosol Sci. Technol.*, 30, 84-92.
- Weber, R.J., D. Orsini, Y. Daun, Y.-N. Lee, P. Klotz, and F. Brechtel (2001). A particle-into-liquid collector for rapid measurements of aerosol chemical composition, *Aerosol Sci. Technol.*, 35, 718-727.
- Weitkamp, E.A., E.M. Lipsky, P.J. Pancras, J.M. Ondov, A. Polidori, B.J. Turpin, and A.L. Robinson (2005) Fine particle emission profile for a large coke production facility based on highly time-resolved fence line measurements, *Atmos. Environ.*, 39, 6719-6733.