

서울과 대전지역 PM_{2.5} 중 원소성분의 농도 특성

성민영 · 박진수[†] · 김현재 · 전하은 · 홍유덕 · 홍지형

국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과

The Characteristics of Element Components in PM_{2.5} in Seoul and Daejeon

Min-young Sung, Jin-su Park[†], Hyun-jae Kim, Ha-eun Jeon,
You-deok Hong, and Ji-hyung Hong

Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon, 404-708, Korea

Received January 9, 2015/Revised February 4, 2015/Accepted February 12, 2015

We collected PM_{2.5} samples from sampling sites in Seoul and Daejeon metropolitan cities and analyzed elemental species in the samples to investigate the concentration distribution and seasonal characteristics of PM_{2.5}. Also, emissions contribution was estimated by comparing composition of soils from Korea and elsewhere. The average mass concentrations of PM_{2.5} were 27.3 and 30.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in Seoul and Daejeon, respectively. The elemental compositions were dominated by K, Ca, Fe. The total element components portion ranged from 4.3% to 7.2% in mass concentration of PM_{2.5}. Enrichment factors(EF) for the elemental species were calculated to identify emission sources of PM_{2.5}. The PM_{2.5} samples showed high Enrichment factors for V and Cr as well as Br and Pb. Therefore, it is assumed that exhaust emissions from petroleum-base fuel combustion and oil-combustions related to residential space heating have contributed significantly to PM_{2.5} emissions in these cities.

Key words: PM_{2.5}, Element components, ED-XRF, Enrichment factor

1. 서 론

최근 대기오염을 감소시키기 위한 다양한 규제가 도입되어 대기오염물질 농도가 감소 추세를 보이고 있다. 반면, 미세먼지(PM_{2.5}), 이산화질소(NO₂), 오존(O₃) 등 2차 생성 오염물질은 농도가 높아지거나 혹은 같은 수준을 보이고 있다. 2차 오염물질은 주로 기체상 오염물질이 광화학 반응을 통해 입자상 오염물질로 변환되는 등 화학반응을 통해 생성되고 1차 오염물질에 비해 입자의 크기가 작아 인체에 유해한 것으로 알려져 있다.¹⁻²⁾ 특히 인체 유해성이 큰 PM_{2.5} (Particulate Matter less than 2.5 μm in diameter)에 대해 최근 미국, 일본, 영국 등 각국은 대기환경기준을 설정하고 농도 저감을 위해 노력하고 있다. 우리나라의 경우도 2011년 외국의

사례와 국내 배출원의 특성 및 저감 수단을 고려하여 PM_{2.5} 대기환경기준을 연평균 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 일평균 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 설정하였고, 2015년부터 적용토록 하였다.^{1,3)}

PM_{2.5}는 크기가 매우 작기 때문에 폐포까지 깊숙이 침투하여 건강영향을 줄 수 있고, PM_{2.5}에 장기간 노출되면 호흡기계, 심혈관계 질환으로 인한 입원과 사망발생 위험이 유의하게 증가한다는 연구결과들이 보고되고 있다. 그동안의 연구결과를 살펴보면 폐암 유병률은 8%, 심폐 기능 5% 저하, 호흡기 감염으로 인한 사망이 3% 증가하였으며, 장기적, 지속적 노출 시 건강영향이 나타난다고 알려져 있다.¹⁾ US Environmental Protection Agency(2004)에 따르면 미세먼지 농도와 화학조성은 자동차 배출가스와 지역적 배출 특성의 영향을 크게 받으며, 특히 자동차는 미세먼지 발생의 주된 배출원으로

[†]To whom correspondence should be addressed.

도시지역에 거주하는 많은 사람들이 대기오염에 노출되어있다고 보고한 바 있다.⁴⁾

미세먼지의 원소(element)성분은 지각원소(crustal element) Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn 등과 인위적인 배출원에서 배출되는 미량원소(trace element) As, Se, V, Cr, Ni, Cd, Pb 등으로 이루어져 있어 대기오염물질의 장거리 이동 및 배출기원과 관련하여 매우 중요한 인자이다.³⁾ PM_{2.5}는 주로 인위적 발생원에서 배출되는데 발생원에 따라 함유된 원소성분의 종류와 농도 분포가 다르게 나타나는 특징이 있다. 이에 따라 다양한 인위적 배출원의 영향을 파악할 수 있으며 대기환경개선을 위한 중요한 자료로 이용되고 있다.⁵⁾

본 연구에서는 서울과 대전에서 PM_{2.5} 시료를 장기간 채취하여 먼지 농도를 측정하고 원소성분을 분석하여 농도 분포와 계절적 특성을 조사하였으며, 또한 국내외 표준 토양의 조성비와 비교하여 기여율을 추정하였다. PM_{2.5} 중 원소성분 분석을 통해 배출원의 영향을 파악하기 위한 미세먼지 저감의 기초자료를 제시하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 측정지점 및 시료채취

황사, PM_{2.5} 고농도 사례 및 장거리 오염물질이 대기질에 미치는 영향을 파악하기 위하여 2007년부터 권역별(백령도, 수도권, 호남권, 중부권, 제주권 및 영남권) 대기오염집중측정소를 설치하여 운영하고 있다. 본 연구에는 Fig. 1의 서울시 은평구 불광동에 위치한 수도권 대기오염집중측정소(37°61'N, 126°93'E)와 대전시 중구 문화동에 위치한 중부권 대기오염집중측정소(36°32'N, 127°41'E)에서 연구를 수행하였다. 두 지역 모두 도시지역이나 한반도로 유입되는 기류에 따른 장거리이동이나 국지적 영향의 차이가 있는지를 알아보고, 특히 측정소가 도로변 바로 옆에 위치하고 있는 대전의 경우 자동차 배출가스가 미치는 영향을 파악하고자 두 지역을 선정하게 되었다. 2011년 1월 1일부터 2012년 12월 31일까지 2년간 저용량 자동샘플장치(Low-volume air sampler)를 사용하여 16.7 L/min의 유량으로 매일 0시부터 다음날 0시까지 24시간동안 시료를 채취하였다. PM₁₀ 분립장치와 PM_{2.5} 시료를 채취하는 WINS(Well Impactor Ninety-Six)를 장착하였고, PTFE(Polytetrafluoroethylene) 재질의 PT47DMC-KR(2.0 μm, 47 mm, MTL) 여지를 사용하였다.

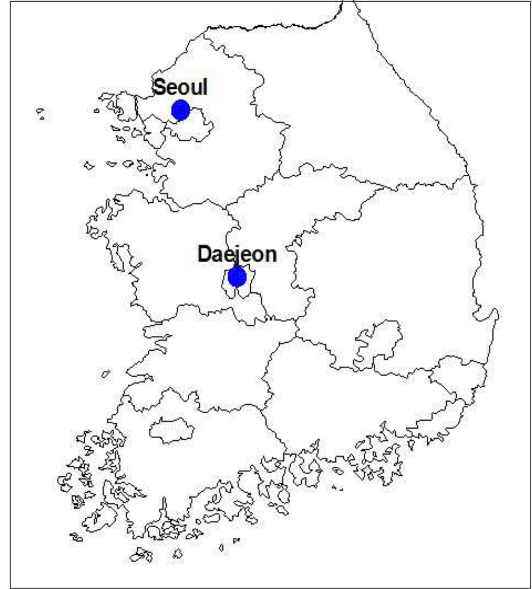


Fig. 1. Location of the sampling sites.

2.2. PM_{2.5} 질량농도 측정

미국, 유럽, 일본 등은 PM_{2.5} 농도를 측정하는 기준 방법으로 중량농도법을 채택하고 있으며, 미국의 PM_{2.5} 표준측정방법(FRM, Federal Reference Method)은 여과지를 사용하여 24시간 누적채취를 기본으로 하고 있다.¹⁾ EPA는 지침을 따르는 기기와 방법을 이용한 측정 자료에 한하여 PM_{2.5} 자료로 인정하고 있으며, US EPA (1997) APPENDIX L TO PART 50을 따른다.⁶⁾

본 연구에서는 중량농도법으로 농도를 산출하였으며, 질량농도 칭량을 위하여 항온(20°C)과 항습(35%)이 유지되는 자동 칭량 챔버 시스템(automated filter weighing system microbalance, METTLER TOREDO UMX2)을 사용하였다. 채취된 여지는 밀봉하여 여지보관용 항온 항습 데시케이터에 보관하고, 여지를 수평으로 유지하여 보관함의 덮개가 여지표면에 닿는 일이 없도록 하였으며, 시료를 운반 할 때에는 아이스박스를 이용하였다. 무게 측정은 챔버(chamber)에서 24시간 항량 후 측정하였고, 시료채취 전후의 무게차를 부피로 나누어 Eq. (1)에 따라 먼지농도를 산출하였다.⁷⁾ PM_{2.5} 질량농도 보정을 위하여 한 묶음의 여지 무게를 재는 과정마다 실험실 현장 공여지(Field Blank)를 이용하였으며, 시료채취 장소로 옮겨진 후 채취과정은 거치지 않고 회수되어 정도관리를 위한 목적으로 다시 무게를 칭량하였다.

$$PM_{2.5} = \frac{(W_f - W_i) - (W_{FBf} - W_{FBi})}{V_a} \quad (1)$$

PM_{2.5} = PM_{2.5} 질량 농도(μg/m³)

W_i = PM_{2.5} 입자의 채취에 이용된 여지의 전 무게(μg)

W_f = PM_{2.5} 입자의 채취에 이용된 여지의 후 무게(μg)

W_{FBi} = PM_{2.5} 여지와 셋트인 Field Blank의 전 무게(μg)

W_{FBf} = PM_{2.5} 여지와 셋트인 Field Blank의 후 무게(μg)

V_a = 채취기에 의해서 흡인된 시료채취 실제 부피(m³)

2.3. 원소성분 분석

PM_{2.5} 중 원소성분은 ED-XRF(Energy Dispersive X-Ray Fluorescence analyzer, Epsilon5, PANalytical, Netherlands)로 분석하였다. X-ray tube는 Gd anode로 side window type이고, 전압 25~100 kV, 전류 0.5~24 mA(최대 power: 600 W) 범위이다. X-ray 튜브(tube)와 시료 사이에 2차 타겟(target)이 장착되는데 발생된 X-선은 2차 target에 조사되고 2차 target에서는 재질에 따라 고유한 형광 X-선이 발생되어 이를 관측하여 조성성분의 정성과 정량을 측정하는 원리이다. 분석대상 물질은 모두 26 종류로 K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, As, Se, Br, Rb, Sr, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Hg, Pb이며, 표준물질은 36개 원소별 3단계 농도의 Aerosol Membrane(Nucleipore)을 사용하였다. 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)를 산출한 결과 10% 이내로 나타났고, 측정하한값(detection limit)은 0.2~5.9 ng/m³ 수준을 나타내었다. ED-XRF의 분석조건은 Table 1에 나타내었다.

2.4. Enrichment Factor(EF) 산정

원소성분 분석을 통하여 배출기원을 확인하기 위해 Enrichment Factor(EF)를 산정하였다. EF는 자연발생적 영향인지 인위적 영향인지 확인하고 환경매체 간의

Table 1. ED-XRF analysis conditions

Subject		Speciation
Detector	X-ray detector	Ge (germanium)
	Windows	8 μm Be
	Energy range	0.7~100 keV
	Resolution	< 140 eV (2000 cps, Mn Ka)
	Cooling	Liquid nitrogen cooling
X-ray tube	Type	side window tube
	Windows	150 μm Be
	Rating	25~100 kV, 0.5~24 mA
	Max power	600 W
	Cooling	Internal water cooling

오염도를 비교할 수 있어 다양하게 활용되며, 대기환경 분야에서도 보편적으로 사용되고 있다.⁸⁻¹⁰ 본 연구에서는 Xu et al.(2012)⁸에 따라 Eq. (2)로 EF를 산정하였다. 일반적으로 crustal source의 지배적 영향을 받는 Al, Si, Ti를 reference element로 선택하는데, 본 연구에서는 Al과 Si는 XRF에서 검출이 되지 않기 때문에 Ti를 택하여 계산하였다.^{8,10}

$$EF = \frac{(C_X/C_R)_{aerosol}}{(C_X/C_R)_{crust}} \quad (2)$$

C_X : mass concentration of element X

C_R : concentration of reference element

3. 연구결과

3.1. 기상요인

2011년 기상상황은 전국의 연 평균 강수량이 1973년 이래 다섯 번째로 많은 강수량을 기록하였으며, 2012년 기상상황은 5월, 6월 두 달간 전국적으로 가뭄과 고온현상이 나타났고, 8월 말부터 9월 초까지 연속적으로 태풍 3개가 우리나라를 강타하였다.¹¹ Table 2에 나타난 바와 같이 2011, 2012년 평균기온은 두 지역이 비슷한 수준이었고, 대전에 비해 서울 지역의 평균풍속이 빠르며, 강수량은 두 지역 모두 2012년에 비해 2011년이

Table 2. Meteorological characteristics

Region		Windspeed	Precipitation	Temperature	Relative humidity
Seoul	2011	2.7 m/s	2039.3 mm	12.0	60%
	2012	2.8 m/s	1646.3 mm	12.2	57%
Daejeon	2011	1.8 m/s	1943.4 mm	12.6	64%
	2012	1.8 m/s	1409.5 mm	12.6	68%

자료출처: 기상청 방재기상정보포털¹²⁾

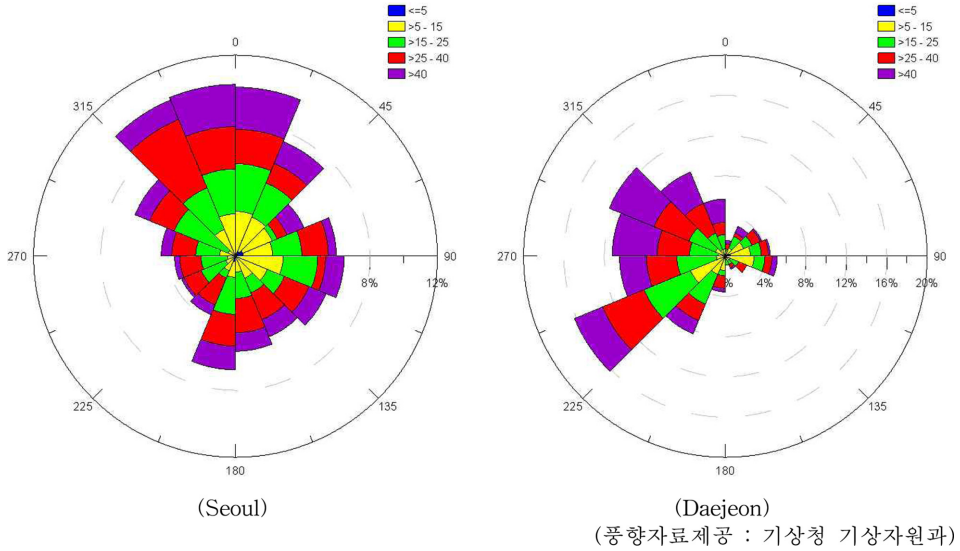


Fig. 2. Pollutant rose by PM_{2.5} concentration

많은 것으로 나타났다.

Fig. 2는 유입 풍향에 따른 PM_{2.5} 농도를 나타낸 것이다. 서울의 경우 북풍과 북서풍이 주 풍향이었고, 북서쪽에서 기류 유입시 고농도 현상이 자주 나타나고 있었으며, 대전은 남서풍 계열시 농도가 높은 양상을 보여 뚜렷한 차이를 보였다.

3.2. PM_{2.5} 농도 특성

연구기간 동안 PM_{2.5} 농도 범위는 서울 2.7~125.0 μg/m³, 대전 3.4~152.2 μg/m³로 나타났고, 평균농도는 서울 27.3 μg/m³, 대전 30.0 μg/m³로 비슷한 농도 수준을 보였다. 대전의 경우 측정소 위치가 도로변과 인접해있어 PM_{2.5} 최대농도가 높게 나타났다.

Table 3은 두 지역의 PM_{2.5} 농도를 연도별로 나타낸 것이다. 서울의 2011년과 2012년 PM_{2.5} 평균 농도는 각각 29.3, 25.2 μg/m³, 대전의 2011년과 2012년 농도는 각각 32.4, 27.8 μg/m³로 두 지역 모두 2011년에 비해 2012년이 낮게 나타났다.

계절별로는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 겨울에 높고

여름에 낮은 특징이 뚜렷하게 나타났다. 겨울철 PM_{2.5} 농도가 서울 39.3, 대전 44.3 μg/m³로 가장 높았고 여름철 PM_{2.5} 농도가 서울 19.3, 대전 18.6 μg/m³로 가장 낮게 나타났다. 서울의 2011년 봄(3~5월), 여름(6~8월), 가을(9~11월) 겨울(12~2월) PM_{2.5} 평균농도는 29.1, 22.9, 22.1 41.9 μg/m³이고, 2012년은 각각 26.0, 15.8, 20.1 36.7 μg/m³로, 겨울철이 여름철에 비해 약 1.8~2.3배 높은 것으로 나타났다. 대전의 경우도 2011년 봄, 여름, 가을, 겨울의 PM_{2.5} 평균농도가 29.5, 23.1, 25.3, 47.7 μg/m³이고, 2012년은 각각 27.6, 14.0, 24.1, 40.9 μg/m³로, 겨울철이 여름철에 비해 2배 이상 높은 것으로 나타났다. 겨울철에 높은 농도를 보인 것은 난방 사용의 증가로 인한 오염에 기인한 것이고, 여름철은 잦은 강수로 인해 습식 세정효과(washout)가 반영되어 낮은 수준을 보였다.

3.3. 원소성분 농도분포 특성

두 측정지점의 원소성분 평균농도를 살펴보면, 비산 먼지와 지각성분의 주요성분인 K, Ca, Fe 등이 서울 376.4, 90.2, 187.0 ng/m³, 대전 360.1, 75.6, 195.8 ng/m³로 높은 농도를 나타내었고, 대전에 비해 서울의 지각물질 농도가 다소 높게 나타났다. 중원소의 경우 Fe, Zn, Pb의 농도가 Cu, Cd, Cr, Ni의 농도에 비해 높은 농도를 나타내었고, Fe > Zn > Pb > Mn > Cu > As > Cd > Cr > Ni 순이었다.

Table 3. Annual average of PM_{2.5} mass concentration (μg/m³)

Region	year	Mass concentration
Seoul	2011	29.3 ± 19.5
	2012	25.2 ± 16.1
Daejeon	2011	32.4 ± 21.9
	2012	27.8 ± 17.8

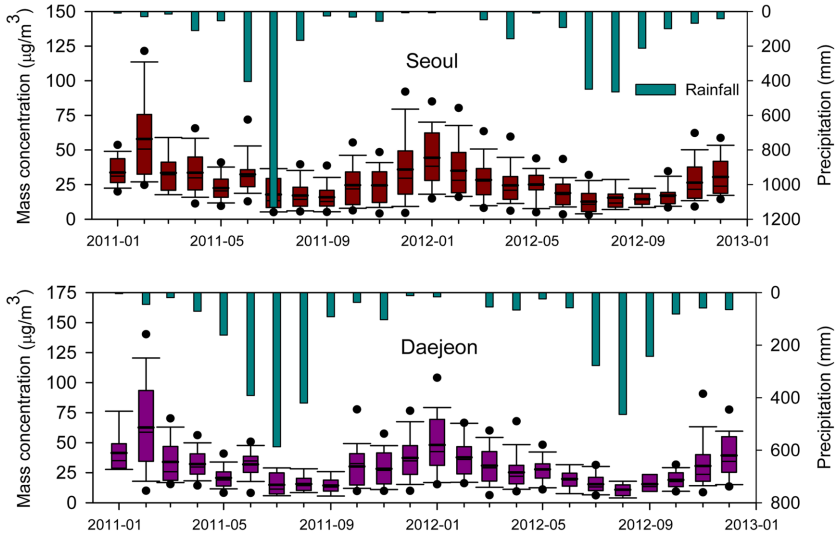


Fig. 3. Monthly distribution of PM_{2.5} concentration.

PM_{2.5} 중 원소성분의 함량을 살펴보면, 2011년 서울의 경우 지각원소(crustal element) Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn가 1.84 µg/m³ (6.7%), 미량원소(trace element)가 0.12 µg/m³ (0.5%)으로 나타나 PM_{2.5}의 7.2%를 차지하였고, 대전의 경우 지각원소 1.60 µg/m³ (5.4%), 미량원소 0.11 µg/m³ (0.4%)으로 나타나 PM_{2.5}의 5.8%를 차지하는 것을 알 수 있었다. 2012년의 경우, 서울은 지각원소 1.24 µg/m³ (4.9%), 미량원소 0.09 µg/m³ (0.3%)으로 나타나 PM_{2.5}의 5.3%를 차지하였고, 대전은 지각원소 1.10 µg/m³ (4.0%), 미량원소 0.09 µg/m³ (0.3%)으로 나타나 PM_{2.5}의 4.3%를 차지하는 것을 알 수 있었다. 두 지역 모두 2011년에 비해 2012년 평균

함량이 낮아지는 경향을 보이긴 하나 연도에 따른 차이는 크게 나타나지 않았다.

Table 4와 Fig. 4에 지점별 각 원소성분의 평균 농도를 연도별로 나타내었으며, 전반적으로 2011년에 비해 2012년에 낮아지는 경향을 보였다. 중원소의 경우 Fe > Zn > Pb 등의 순서로 관찰되었는데, Fe, Zn 성분은 주로 자동차 배기가스에서 배출되며^{3,8,13,15} 두 측정지점 모두 교통이 밀집되어 있어 이와 같은 결과를 나타낸 것으로 보인다. Zn는 자동차 타이어 마모에 의해 발생되기도 하며,^{13,14} Zn의 농도가 높게 관찰된 연 구결과¹³와 비슷한 경향을 보인다.

성분별로 살펴보면, 주로 PM_{2.5} 영역에 존재하고, 석

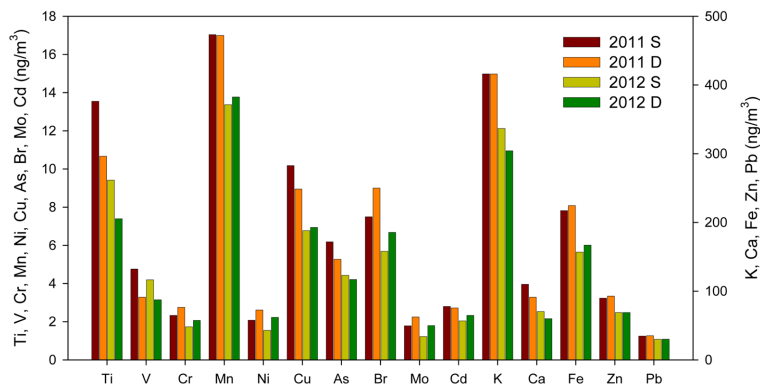


Fig. 4. Average concentration of element species in Seoul(S) and Daejeon(D).

Table 4. The concentration of element species in Seoul and Daejeon (Unit: mg/m³)

	Seoul		Daejeon	
	2011	2012	2011	2012
K	416.1±352.2	336.6±224.6	415.9±468.2	304.2±214.7
Fe	217.2±201.7	156.8±86.6	224.7±165.1	167.0±114.1
Ca	109.9±173.8	70.4±60.5	91.3±88.0	59.9±32.9
Zn	89.8±53.6	68.9±39.6	92.8±54.1	69.0±47.2
Pb	34.7±26.5	30.0±22.1	35.2±30.1	30.2±23.5
Mn	17.0±10.3	13.4±8.1	17.0±10.3	13.8±10.7
Ba	17.0±14.7	10.8±8.4	17.3±23.6	12.7±11.5
Ti	13.5±17.8	9.4±6.4	10.7±12.5	7.4±4.0
Cu	10.2±6.4	6.8±4.2	8.9±5.9	6.9±5.5
Cs	7.5±6.2	5.7±4.8	6.0±5.5	5.3±4.4
Br	7.5±7.6	5.7±5.7	9.0±9.7	6.7±8.6
Sn	7.3±6.1	5.0±3.7	5.7±4.6	5.4±4.1
Hg	7.1±5.1	4.9±3.6	5.9±4.4	5.9±3.6
Sb	7.0±5.1	6.2±4.3	6.3±5.0	5.8±4.2
As	6.2±4.5	4.4±3.4	5.3±4.5	4.2±3.3
Sc	5.5±4.7	3.6±3.0	4.6±3.9	4.4±3.8
Te	5.4±4.2	4.2±3.0	5.2±4.5	4.0±3.4
V	4.8±4.6	4.2±4.3	3.3±2.9	3.1±3.1
Cd	2.8±2.2	2.0±1.8	2.7±2.1	2.3±1.9
Cr	2.3±1.3	1.7±1.1	2.8±2.6	2.1±2.5
Ni	2.1±1.5	1.5±1.4	2.6±2.5	2.2±2.1
Sr	2.0±2.4	1.3±1.2	2.1±4.7	1.8±4.9
Mo	1.8±1.5	1.2±1.0	2.2±1.8	1.8±1.4
Rb	1.6±1.3	1.4±1.1	1.4±1.1	1.3±0.9
Se	1.0±1.1	1.1±0.9	1.6±1.5	1.4±1.5
Co	0.5±0.6	0.5±0.4	0.5±0.5	0.5±0.5

탄연소에서 기인하는 As는^{3,8)} 2011년 서울 6.2, 대전 5.3 ng/m³, 2012년 서울 4.4, 대전 4.2 ng/m³으로 서울이 높은 편으로 나타났다. Cd와 Cr의 경우 PM₁₀과 PM_{2.5}에 동시에 나타나는 원소성분으로 주로 석탄, 석유, 쓰레기 연소시 고온에서 발생하는 것으로 알려져 있으며,¹⁵⁾ Cd은 2011년 서울 2.8, 대전 2.7 ng/m³, 2012년 서울 2.0, 대전 2.3 ng/m³으로 연도별로 비슷한 농도수준이었다. Cr은 2011년 서울 2.3, 대전 2.8 ng/m³, 2012년 서울 1.7, 대전 2.1 ng/m³으로 서울에 비해 대전이 높은 편으로 나타났다. Br의 경우도 서울보다 대전에서 높은 경향을 보였다. Ca, Fe, Ti 성분은 토양과 비산먼지의 추적자(tracer)로 알려져 있으며,^{3,10)} 2011년에 비해 2012년에 낮아지는 경향을 보였다. Cu, Zn, Pb, Mn 등의 성분은 두 지역 모두 도시지역에 해당되어 지역간 뚜렷한 차이를 보이지 않았다.

Table 5는 중국 Fuzhou⁸⁾, 인도 Agra¹⁶⁾, 미국 Florida¹⁷⁾ 지역의 PM_{2.5} 중 원소성분의 농도와 본 연구의 결과를 비교하여 나타낸 것이다. 우리나라 서울과 대전

지역의 PM_{2.5} 농도 및 Ca, Cu, Pb를 제외한 대부분의 원소성분 농도는 Florida와 Fuzhou의 중간 정도 수준이며, Agra 지역은 높은 미세먼지 농도를 나타내었다. 중국 Fuzhou 지역은 인위적 배출에서 기인한 Fe, Ti, Mn 등의 농도가 다른 지역에 비해 높게 나타난 것으로 보아 교통수단의 영향이 큰 것으로 판단된다.

3.4. 계절별 특성

Table 6은 원소성분의 계절별 특성을 나타낸 것이다. K, Zn, Mn, Cu, As, Pb 성분은 겨울철에 가장 높은 농도를 보였으며, 대체적으로 겨울철의 원소성분의 평균농도가 높은 편이었다. 겨울, 봄철의 Pb, Fe, As의 농도가 여름, 가을철 농도보다 높게 나타났으며, 이는 이전 연구결과⁵⁾와 비슷한 경향을 보인다. K, Ca, Fe, Zn 등 대부분의 지각성분은 여름에 비해 봄철이 높게 나타났으며, 이는 봄철이 대기가 건조하고 사막이나 고원에서 발생하는 황사의 영향 때문으로 추정되고, 중국의 연구결과⁸⁾에서도 같은 경향을 보인다. Ni 성분의 경

Table 5. Mean concentration of mass and element in PM_{2.5} of other result (Unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Species	Fuzhou, China ^a	Agra, India ^b	Florida, USA ^c	Seoul, Korea ^d	Daejeon, Korea ^d
Mass	44.3	104.9	12.7	27.3	30.0
K	0.58	-	0.07	0.38	0.36
Ca	0.8	-	0.17	0.09	0.08
Ti	4.5×10^{-2}	-	3.5×10^{-3}	1.1×10^{-2}	0.9×10^{-2}
Cr	1.6×10^{-2}	0.6	-	2.0×10^{-3}	2.4×10^{-3}
Mn	4.8×10^{-2}	0.1	1.9×10^{-3}	1.5×10^{-2}	1.5×10^{-2}
Fe	0.66	1.9	7.9×10^{-2}	0.19	0.20
Zn	0.28	0.9	1.3×10^{-2}	0.08	0.08
Ni	4.2×10^{-3}	0.3	1.3×10^{-3}	1.8×10^{-3}	2.4×10^{-3}
Cu	0.18	0.2	2.4×10^{-3}	8.5×10^{-3}	7.9×10^{-3}
Pb	0.04	1.1	5.3×10^{-3}	0.03	0.03

^aXu et al. (2012)⁸); ^bKulshrestha et al. (2009)¹⁶); ^cOlson et al. (2008)¹⁷); ^dThis study.

Table 6. Seasonal variations of PM_{2.5}

	Spring		Summer		Autumn		Winter	
	Seoul	Daejeon	Seoul	Daejeon	Seoul	Daejeon	Seoul	Daejeon
K	353.1±202.1	341.4±191.9	208.2±210.6	243.4±294.0	337.5±197.6	302.8±163.7	574.5±385.3	515.0±570.2
Fe	242.2±263.0	211.9±172.3	118.1±70.4	117.1±74.9	180.2±106.0	203.1±150.8	211.9±94.6	229.7±121.7
Ca	137.8±238.7	104.2±106.8	38.1±24.9	45.8±29.3	78.8±65.5	63.9±38.1	109.6±63.2	77.8±38.1
Zn	83.2±42.5	83.3±46.2	63.3±49.1	46.7±32.3	74.2±47.3	82.0±55.9	94.4±48.6	101.2±52.9
Pb	32.2±17.9	31.5±19.0	19.4±18.6	12.9±9.7	28.6±20.0	28.2±19.1	46.7±29.6	51.9±34.3
Mn	16.8±9.6	16.0±9.0	9.9±7.0	8.2±5.8	14.2±8.9	15.1±10.8	19.3±9.3	19.9±11.5
Ti	16.5±24.2	12.6±15.5	5.9±3.5	5.0±3.5	10.4±6.8	7.3±3.7	13.6±6.6	9.8±4.6
Ba	12.1±8.7	15.3±7.9	9.1±6.3	10.6±13.7	12.8±8.6	10.9±7.7	19.1±17.7	21.4±31.1
Cu	8.8±5.7	6.7±3.9	7.7±5.3	5.4±4.1	7.7±5.2	8.0±5.6	9.7±6.1	11.0±7.1
Br	6.7±5.8	6.4±6.0	4.3±3.6	2.8±3.1	4.7±4.7	5.3±5.1	9.0±9.2	13.0±12.7
V	6.5±5.4	4.5±3.9	5.4±5.3	3.5±2.7	2.5±2.2	1.9±1.5	3.0±2.0	2.2±1.3
Cs	6.1±4.6	5.6±4.4	4.7±4.7	4.5±4.0	6.4±5.0	5.5±4.8	8.6±6.9	6.3±5.8
Sb	5.8±4.5	7.0±4.5	4.4±3.7	3.8±2.7	6.3±4.3	4.4±3.5	8.4±5.1	6.9±5.4
Hg	5.2±3.7	6.4±3.9	5.9±3.6	4.0±2.8	4.7±3.4	6.0±3.3	7.8±6.0	6.8±5.0
Sn	5.1±3.6	4.6±3.8	4.3±3.7	4.1±3.4	5.5±4.1	5.8±4.1	9.0±6.5	7.0±5.0
Te	4.5±3.3	4.1±4.0	4.1±2.9	3.6±3.3	4.8±3.3	4.6±3.5	5.9±4.9	5.3±4.8
As	4.1±2.1	3.9±2.4	3.0±2.5	2.4±1.6	4.9±3.0	4.5±2.7	8.5±5.1	7.4±5.5
Sc	3.9±2.7	4.2±3.5	1.7±1.8	4.4±3.6	4.7±4.1	4.5±3.6	7.8±5.6	5.0±4.5
Ni	2.4±1.9	2.6±2.4	2.1±1.7	2.3±2.6	1.3±0.9	2.2±2.8	1.6±1.0	2.5±1.7
Cr	2.3±1.3	2.4±3.1	1.7±1.2	2.0±2.1	1.8±1.1	2.3±2.4	2.3±1.3	2.8±2.2
Cd	2.2±1.9	2.5±1.8	2.3±1.5	2.2±1.7	2.0±1.6	1.9±1.5	3.0±2.7	3.0±2.5
Sr	1.7±2.3	1.7±1.4	1.0±0.7	1.9±7.3	1.4±0.9	1.1±0.8	2.4±2.7	2.8±6.1
Mo	1.6±1.1	1.5±1.3	1.1±0.8	1.9±1.4	1.2±0.8	2.2±1.7	1.9±1.8	2.4±1.7
Rb	1.4±1.1	1.3±0.8	0.9±0.8	1.1±0.8	1.2±1.0	1.1±0.8	2.2±1.3	1.7±1.3
Se	1.2±0.8	1.1±1.0	1.1±1.0	1.0±0.9	1.1±0.9	1.3±0.9	1.1±1.2	2.0±1.8
Co	0.7±0.8	0.5±0.6	0.3±0.3	0.4±0.4	0.4±0.4	0.5±0.4	0.5±0.4	0.5±0.5

우 여름에 비해 봄철이 높게 나타났고 이는 난방 및 주방 가전 등의 사용으로 인한 석유사용이 증가한 영향으로 보이며 이는 울산에서 측정한 연구결과⁹)와 비슷하다. Fe 성분은 자동차 배출가스나 건설현장에서 발생되는데 본 연구에서는 봄과 겨울철에 높게 나타났다.

3.5. Enrichment Factor(EF)

원소성분 분석을 통하여 배출기원을 알기 위해 Eq. (2)에 따라 Enrichment Factor(EF)를 산정하여 각 원소성분별로 확인하였다. Fig. 5는 대기 중 각 원소성분에 대한 EF값을 나타낸 것이고, Fig. 6은 계절별로 나

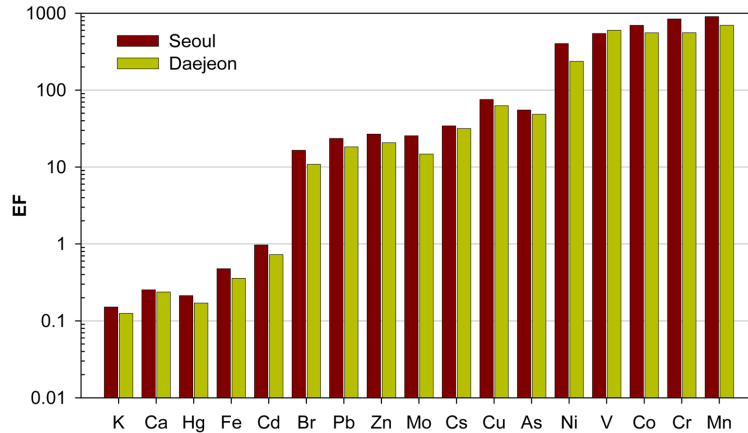


Fig. 5. Enrichment Factors (EF) for each elements.

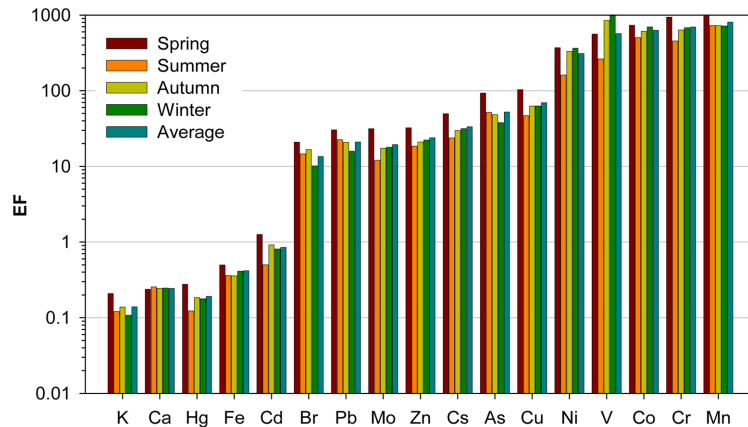


Fig. 6. Seasonal Enrichment Factors (EF) for each elements.

타낸 것이다. 토양 기원 원소의 경우 평균 EF값이 1에 근접하는 경향을 보이며, 일반적으로 10보다 적은 경우 해당 성분은 상당한 토양 조성을 갖고 있는 것으로 판단되고, 반대로 10보다 큰 경우는 비지각 성분으로 간주하여 인위적 오염원에 의한 기인한 것으로 해석된다.

Fig. 5와 같이 서울과 대전지역의 성분별 EF 경향은 비슷하며, K, Ca, Fe 성분은 모두 1보다 낮은 EF 값을 나타내어 이는 토양성분에서 기인한 것으로 추정된다. 미세입자에서 K^+ 성분은 biomass burning에서 배출되는 반면 조대입자에서는 먼지(dust)에서 기인한다고 알려져있으며^{10,15)} 본 연구에서 K의 EF 값은 0.1~0.2로 조사되어 crustal dust의 영향이 큰 것으로 보인다. 반면 Ni, V, Co, Cr, Mn 등은 EF 값이 100~

1000 범위로 높게 나타났으며, 이는 석유 정제, 자동차 배출가스, 산업 활동 등 다양하고 인위적인 배출원에 의한 오염이 크다는 것을 의미한다. Ni 성분의 경우, 주로 화석연료 사용, 산업활동으로 인한 배출의 영향을 받는다.¹⁴⁾ 석유연료 연소시 발생하는 V, Cr 성분^{10,14)}의 EF 값은 높게 나타난 반면, 주로 석탄연소시 발생되는 Zn, As 성분의 EF 값은 비교적 낮게 나타났다. Br, Pb 성분은 주로 교통수단의 영향으로 발생하는데¹⁰⁾, 서울이 대전보다 자동차 배출원의 영향을 조금 더 많이 받는 것으로 보인다. 중국과 인도에서 측정된 연구¹⁰⁾의 경우 Pb, Br의 EF 값이 높게 나타나고 Mn, Cr의 EF 값이 낮게 나타났는데, 본 연구에서는 이와 상반되는 결과를 보여 지역적 특성이 다를 수 있었다.

계절별로는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 V 성분을 제외한 대부분의 성분이 봄에 높은 EF를 보였다. K, Ca의 EF 값은 0.1~0.3 범위로 나타났고 이들 원소는 지각성분 조성을 갖기 때문이다. 반면 중국에서 측정된 연구결과⁸⁾에서는 주로 여름과 겨울에 EF값이 높은 경향을 보였고 특히 Pb, Br의 경우 본 연구와 상반된 결과를 보였다.

서울과 대전 측정소는 모두 도시지역으로, 도로변에 위치해있고 아파트가 밀집되어 있으며 주변에 음식점이 많이 위치하고 있어, 주거지역 난방연료 연소의 영향과 자동차 배출가스의 영향을 많이 받은 것으로 분석된다.

지금까지 연속적으로 PM_{2.5} 원소성분 분석이 이루어지지 않고 있어 기존 측정 자료와 정량적인 비교가 불가능했으나, 본 연구는 서울과 대전에서 2년간 연속 모니터링한 자료로서 신뢰성 있는 PM_{2.5} 기초자료로 활용될 수 있을 것이다. 추후 연구 결과를 축적하고 조성 모델을 이용하여 배출원을 확인하는 연구를 병행하고, 또한 유기탄소 성분을 함께 분석하고 유기물의 거동을 파악하여 효과적인 PM_{2.5} 저감 대책 수립에 필요한 기반 정보를 제공할 수 있도록 추가적인 연구를 진행할 예정이다.

4. 결 론

도시지역인 서울과 대전에서 2011년 1월 1일부터 2012년 12월까지 2년간 매일 PM_{2.5} 시료를 채취하여 분석하였으며, 원소성분 농도를 사용하여 PM_{2.5}의 발생원을 추정하고 계절별, 연도별 조성 특성을 파악하였다.

1. PM_{2.5} 농도 범위는 서울 2.7~125.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 대전 3.4~152.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났고, 평균농도는 서울 27.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 대전 30.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 대전이 약간 높은 농도 수준을 보였다. 계절별로는 겨울철 농도가 서울 39.3, 대전 44.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 여름철 농도가 서울 19.3, 대전 18.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 겨울에 높고 여름에 낮은 특징이 뚜렷하게 나타났다.

2. PM_{2.5} 중 원소성분의 함량을 살펴보면, 2011년 서울의 경우 PM_{2.5}의 7.2%, 대전의 경우 5.8%를 차지하는 것을 알 수 있었다. 2012년의 경우, 서울은 5.3%, 대전은 4.3%를 차지하는 것을 알 수 있었다. 두 지역 모두 2011년에 비해 2012년 평균 함량이 낮아지는 경향을 보이긴 하나 연도에 따른 차이는 크게 나타나지 않았다. 원소성분 평균농도는 S > K > Fe > Ca > Fe

> Zn > Pb > Mn > Cu > As > Cd > Cr > Ni 순으로 나타났다.

3. 계절별로는 K, Zn, Mn, Cu, As, Pb 등 대부분의 원소성분이 겨울철 평균농도가 높게 나타났다. 겨울, 봄철의 Pb, Fe, As의 농도는 여름, 가을철 농도보다 높게 나타났으며, K, Ca, Fe, Zn 등 대부분의 지각성분은 여름에 비해 봄철이 높게 나타났다. Ni의 경우 여름에 비해 봄철이 높게 나타났고 Fe는 봄과 겨울철에 높게 나타났다.

4. Enrichment Factor(EF)를 산정하여 배출기원을 확인해본 결과, 석탄연소시 발생하는 Zn, As 성분에 비해 석유연료 연소시 발생하는 V, Cr 성분과, Br, Pb 성분의 EF가 높은 것으로 보아 서울과 대전지역의 미세먼지는 자동차 배출가스의 영향과, 주거지역 oil combustion의 영향을 많이 받은 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 국립환경과학원, “알기 쉬운 미세먼지(PM_{2.5})”, 2014, 1-2.
2. 박종성, 문광주, 박승명, 송인호, 김현재, 홍윤덕, 한진석, “SMPS-APS를 이용한 PM₁₀ 및 PM_{2.5} 질량농도 모니터링 가능성 평가”, *한국환경분석학회지*, 2014, 17, 1-12.
3. 국립환경과학원, “PM_{2.5} 중 유기물질의 거동 및 배출기원에 관한 연구(IV)”, 2013, 5, 13-15.
4. B. Srimuruganandam and S. M. Shiva Nagendra, “Source characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} mass using a chemical mass balance model at urban roadside”, *Science of the Total Environment*, 2012, 433, 8-19.
5. 김종수, 홍순모, 김명숙, 김요용, 신은상, “통계분석을 이용한 경기도 대기 중 미세먼지 및 중금속 분포 특성”, *한국대기환경학회지*, 2014, 30, 281-290.
6. 한국외국어대학교, “미세먼지(PM_{2.5}) 국가기준측정시스템 구축(I)”, 2014, 1, 3.
7. 국립환경과학원, “PM_{2.5} 측정망 운영지침”, 2013, 5-6.
8. L. Xu, X. Chen, J. Chen, F. Zhang, C. He, J. Zhao, and L. Yin, “Seasonal variations and chemical compositions of PM_{2.5} aerosol in the urban area of Fuzhou, China”, *Atmospheric Research*, 2012, 104-105, 264-272.
9. N. T. Hieu and B. K. Lee, “Characteristics of particulate matter and metals in the ambient air from a residential area in the largest industrial city in Korea”, *Atmospheric Research*, 2010, 98, 526-537.
10. J. Li, G. Wang, S. G. Aggarwal, Y. Huang, Y. Ren, B. Zhou, K. Singh, P. K. Gupta, J. Cao, and R. Zhang,

- “Comparison of abundances, compositions and sources of elements, inorganic ions and organic compounds in atmospheric aerosols from Xi’an and New Delhi, two megacities in China and India”, *Science of the Total Environment*, **2014**, 476-477, 485-495.
11. 기상청, “기상연보”, **2011, 2012**. 7.
 12. 기상청, <http://metsky.kma.go.kr>, 2014년 12월.
 13. 나덕재, 이병규, “산업도시 대기 중 PM₁₀의 농도 및 금속원소 성분의 특성 연구”, *한국대기환경학회지*, **2000**, 16, 23-35.
 14. S. M. Enamorado-Báez, J. M. Gómez-Guzmán, E. Chamizo, and J. M. Abril, “Levels of 25 trace elements in high-volume air filter samples from Seville (2001–2002): Sources, enrichment factors and temporal variations”, *Atmospheric Research*, **2015**, 155, 118-129.
 15. S. K. Sharma, S. K., T. K. Mandal, M. Saxena, Rashmi, A. Sharma, A. Datta, and T. Saud, “Variation of OC, EC, WSIC and trace metals of PM₁₀ in Delhi, India”, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*. **2014**, 113, 10-22.
 16. A. Kulshrestha, P. G. Satsangi, J. Masih, and A. Taneja, “Metal concentration of PM_{2.5} and PM₁₀ particles and seasonal variations in urban and rural environment of Agra, India”, *Science of the Total Environment*, **2009**, 407, 6196-6204.
 17. D. A. Olson, J. Turlington, R. M. Duvall, S. R. McDow, C. D. Stevens, and R. Williams, “Indoor and outdoor concentrations of organic and inorganic molecular markers: Source apportionment of PM_{2.5} using low-volume samples”, *Atmospheric Environment*, **2008**, 42, 1742–1751.