환경분석과 독성보건 제24권 (제1호) 26~34, 2021
Journal of Environmental Analysis, Health and Toxicology
DOI: https://doi.org/10.36278/jeaht.24.1.26

연구논문

# 충남지역 배출원별 $PM_{2.5}$ 중 이온, 탄소, 원소성분의 특성 연구

신지혜† · 김영민 · 박천웅 · 안정준 · 유하나 · 김종숙 · 정금희 · 최진하
충청남도 보건환경연구원 환경연구부 대기평가팀

# Study on the Characteristics of $PM_{2.5}$ Components from Emission Sources in Chungcheongnam-do

**Ji-hye Shin, Yeong-min Kim, Chun-woong Park, Jung-jun Ahn, Ha-na Yu, Jong-sook Kim, Geum-hee Jeong, and Jin-ha Choi**

*Air Quality Assessment Team, Department of Environmental Research, Chungcheongnam-do Institute of Health and Environment Research, Hongseong, 32254, Korea*

Received December 11, 2020 / Revised February 2, 2021 / Accepted March 9, 2021

We conducted a principal component analysis of $PM_{2.5}$ (particles with a diameter ≤ 2.5 μm) at four sites located in Chungcheongnam-do, a province of South Korea, to determine the level of pollution and characteristics of $PM_{2.5}$ components at each emission source. The four monitoring sites included a steel complex near Songsan-myeon (SS) area, a petrochemical complex near Dokgot-ri (DG) area, a residential complex near Mojong-dong (MJ) area, and a village near Naepo (NP) area. Samples collected at these sites were analyzed and the concentrations of mass, ion, carbon, and element in $PM_{2.5}$ were compared. The mass concentrations were found to be the highest in SS, followed by MJ, DG, and NP. The concentration of dominant ion species were recorded in a ascending order of $NO_3^- > SO_4^{2+} > NH_4^+$ in MJ and $SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+$ in SS, DG, and NP. The results indicate that MJ had the highest $NO_x$ concentration, which is emitted by automobiles. Moreover, MJ exhibited the highest organic carbon concentration of 5.67 μg/m$^3$ and elemental carbon concentration of 0.51 μg/m$^3$. The analysis of the elemental composition of $PM_{2.5}$ indicated a significantly higher concentration of Fe, Zn, and Mn in SS and As, V, and Ni in DG. Different component analysis results from each emission source suggest the need to understand the distribution of pollutants in each region while establishing measures to reduce $PM_{2.5}$ levels.

**Key words:** $PM_{2.5}$, Chemical composition, Ionic species, Carbon components, Element components, emission source

## 1. 서 론

미세먼지는 생성기작에 따라 1차생성 미세먼지와 2차생성 미세먼지로 구분된다. 1차생성 미세먼지는 배출원에서 직접 발생되는 물질이고 2차생성 미세먼지는 배출된 가스상의 물질이 광화학 반응을 통해 형성된 입자상 물질이다. 2차생성 미세먼지는 1차생성 미세먼지보다 입경이 작아 인체에 깊숙이 침투하여 인체에 악영향을 끼친다.[1] 특히 초미세먼지($PM_{2.5}$)는 70%가 2차생성 미세먼지로 호흡기 및 심혈관 질환을 유발하고 조기 사망률 발생 위험과 밀접한 연관이 있다.[2] 최근 $PM_{2.5}$의 인체 위해성을 평가한 보고서는 $PM_{2.5}$ 질량농도에 의한 사망위험보다 구성성분에 의한 사망위험이 높다고 보고하였다.[3]

$PM_{2.5}$는 수많은 화학적 성분의 복합혼합물로, 대표적으로 이온, 탄소, 원소 등으로 구성되어 있으며 이들 성분은 산업활동, 주거 및 상업활동 등의 다양한 배출원에 영향을 받는다. 예를 들어 이온성분 중 $NO_3^-$는 도시지역에서, $SO_4^{2-}$는 인위적 배출원이 있는 지역에서, $NH_4^+$은 동물농장, 비료 등을 사용하는 농업지역의 영향을 받는다.[4-6] 탄소는 화석연료와 생물성 연소 등과 연관이 높다고 보고된 바 있다.[2] 원소는 토양성분에서

†To whom correspondence should be addressed.
Tel: 82-41-635-6934, Fax: 82-41-635-7944, E-mail: shinjh06@korea.kr

유래된 자연발생기원과 인위적 배출원에서 발생한 미량원소로 구분되는데, 이중 일부는 특정 배출원의 지시자로 사용된다. 예를 들어 니켈(Ni)과 바나듐(V)은 석유 등의 연료 연소의 지시자로, 비소(As)는 석탄 연소의 지시자로 이용된다.[7,8]

이에 따라 국내 연구진은 도시, 공업, 배경지역에서 $PM_{2.5}$ 화학성분 특성에 대한 연구를 활발히 수행해왔다. 김현재 외(2010)은 8개 지역(인천, 대전, 광주, 대구, 부산, 울산, 제주)에서 $PM_{2.5}$ 주요 성분을 조사하여 서울, 인천과 같은 수도권 지역에서 자동차 및 광화학반응의 영향으로 질산이온 농도가 황산이온보다 높음을 발견하였다.[9] 또한 이영재 외(2015)는 6개 지역(서울, 대전, 광주, 울산, 백령도, 제주도)에서 탄소 특성을 분석한 결과, 대전이 도로오염원, 울산이 공업단지의 영향으로 탄소농도가 높게 나타남을 확인하였다.[10] 그러나 기존 연구들은 주요 광역시에 집중되어 충남도내 $PM_{2.5}$ 주요 성분에 관한 연구가 미비한 실정이다.

충청남도에는 보령, 당진, 태안화력발전소가 서해안을 따라 분포하고 있으며, 인근에 제철소와 석유화학단지 등 대규모 대기오염물질 배출시설이 위치하고 있다.[11] 더욱이 계절풍이 불면 국외 유입 미세먼지와 국내 생성 미세먼지가 혼합되어 $PM_{2.5}$의 노출이 가중될 우려가 있다. 따라서 $PM_{2.5}$의 위해성을 줄이고 효과적인 저감 정책을 펼치기 위해서는 이들 배출원의 영향을 받는 지역에서 $PM_{2.5}$의 주요 화학성분과 농도를 파악하는 것이 중요하다.

이에 본 연구에서는 충남지역에 위치한 화력발전시설, 석유화학단지, 제철소의 공업지역, 주거시설과 상업시설이 혼재된 도심지역, 그리고 점오염원이 없는 지역을 선정하여, 배출원에 따른 $PM_{2.5}$의 화학적 성분 특성을 확인하고자 하였다. 이를 위하여 2019년 1월부터 12월까지 당진 송산면, 서산 독곶리, 아산 모종동에서, 2020년 1월부터 10월까지 홍성 내포에서 $PM_{2.5}$를 채취하였으며, 이온, 탄소, 원소 성분의 23개 항목을 분석하였다. 또한 분석결과를 바탕으로 $PM_{2.5}$의 월별 특성을 조사하였다. 본 연구결과는 충남 주요 배출원의 제어방안과 미세먼지 저감정책을 수립하는데 기초자료로 제시될 수 있다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 측정지점

오염원이 대기질에 미치는 영향을 분석하기 위하여 배출원이 상이한 4개의 도시대기측정소를 Fig. 1과 같이 선정하였다. 송산면 측정소(36°58′N, 126°42′E)는 일반공업지역으로 북쪽 500 m에 대형제철소가, 북서쪽 약 20 km에 대형 화력발전소가 위치한다. 인접한 고층빌딩 및 수목이 없고 주풍향이 북서풍이므로 당진산업단지와 화력발전소의 배출특성을 혼합적으로 파악할 수 있는 지점이다. 독곶리 측정소(36°59′N, 126°21′E)는 북쪽 900 m에 대산석유화학단지가 위치하고 주풍향이 북서풍이므로 가스상 오염물질인 황산화물($SO_X$), 휘발성유기화합물(VOCs), 암모니아($NH_3$) 등에 직접적인 영향을 받는 지점이다. 또한 북동쪽 약 15 km에 대형 화력발전소가 위치하여 송산면과 배출원을 공유하고 있다. 모종동 측정소(36°46′N, 127°00′E)는 주거지역 및 상업지역으로 학교를 포함한 도시 인프라가 조성되어 있다. 측정소의 동쪽에는 대규모 거주단지, 북쪽에는 버스터미널, 남서쪽에는 기차역이 있어 도심지역의 대기질을 평가할 수 있는 지점이다. 내포 측정소(36°39′N, 126°40′E)는 서쪽에 약 6 km에 걸쳐 용봉산-수암산-덕숭산이 위치하고, 북쪽에 약 17 ha 면적의 공원이 있어 인위적 배출 영향이 적은 지점이다.

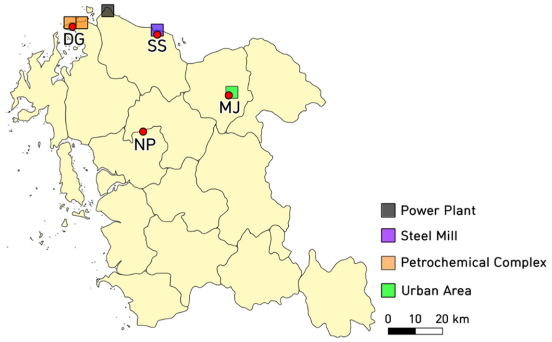


**Fig. 1.** Sampling locations of the Songsan-myeon(SS), the Dokgot-ri(DG), the Mojong-dong(MJ), and the Naepo (NP) atmospheric monitoring stations in Chungcheongnam-do.

### 2.2. 시료채취

본 연구는 두 기간에 걸쳐 수행되었다. 2019년 1월부터 12월까지의 기간에는 송산면, 독곶리, 모종동 대기오염측정소에서 실시되었으며, 2020년 1월부터 10월까지의 기간에는 내포 대기오염측정소에서 실시되었다. 다만 2019년 7월 독곶리와 2020년 2월 내포지점은 분석장비의 점검으로 인해 자료가 누락되었다. $PM_{2.5}$는 충돌판 형식의 분립장치가 장착된 저용량 공기시료채취기(Low-volume air sampler, SEQ 47/50, Sven Leckel, Germany)를 사용하여 포집되었다. 이때 유량은 16.67 L/min로 설정하였으며 매월 5일 혹은 7일간 연속으로 시료를 채취하였다. 이온, 탄소, 원소성분을 분석하기 위해 세 대의 시료채취기를 사용하였으며 이들 장비에 각각 직경 47 mm의 Pallflex사의 테프론 여지, Whatman 사의 유리섬유여지, Pallflex사의 유리섬유여지를 장착하였다. 탄소분석을 위한 유리섬유여지는 전기로(MF-32G, Lab companion)에서 4시간 동안 850°C로 가열하여 잔류탄소를 휘발시킨 후 시료채취기에 장착되었다. 시료가 채취된 여지는 채취면이 위를 향하게 하고 수평으로 유지하여 페트리디쉬의 덮개가 표면에 닿지 않도록 하였으며, 실험실에 운반 후 –20°C의 냉동실에 보관하였다.

### 2.3. 시료분석

#### 2.3.1. 질량농도

본 연구에서는 초미세먼지의 질량농도를 산출하기 위해 초미세먼지 칭량로봇시스템(ChamBAL-500, MSP tech.)을 사용하였다. 해당 기기는 온도 20 ± 2°C, 습도 35 ± 5%로 유지하며 1 μg 단위까지 칭량한다. 무게를 측정하기 전 테프론 여지는 24시간 동안 항량시켰으며 현장공여지(Field Blank)를 사용하여 무게를 보정하였다. 초미세먼지의 질량농도는 시료채취 전·후의 무게(μg) 차이를 시료채취기에 흡인된 실제 유량($m^3$)으로 나누어 산출되었다.

#### 2.3.2. 이온성분 분석

수용성 이온 성분은 $PM_{2.5}$가 포집된 테프론 여지 전체를 100 μL의 에탄올로 침적시킨 후 초순수 10 mL를 넣어 초음파추출기로 120분 동안 교반하여 추출하였다. 용출액은 분석 시 컬럼이 막히는 현상을 최소화하기 위해 공극크기 0.45 μm, 직경 47 mm인 나일론 실린지 필터(Whatman corp., England)로 여과하였으며 이후 남은 여액을 분석에 사용하였다. 분석장비로는 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, IC, ICS-5000+, Thermo Scientific, USA)을 사용하여 3종의 음이온($Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$)과 5종의 양이온($Na^+$, $Mg^{2+}$, $NH_4^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$)을 분석하였다. 이때 음이온은 Dionex Ionpax의 AS18-Fast 2X150 mm 본컬럼, AG18-Fast 2X30 mm 가드컬럼, 0.250 mL/min 유속, KOH Gradient 30.50 mM 용리액으로 Isocratic concentration mode, AERS 500 2 mL 써프레서의 조건으로 분석을 수행하였다. 양이온은 동일 회사의 IonPac CS16-Fast-4μm 2X150 mm 본컬럼, IonPac CG16-Fast-4μm 2X30 mm 가드컬럼, 0.160 mL/min 유속, EGC 500 MSA mM의 용리액으로 Isocratic concentration mode, CERS 500 2 mL 써프레서, Column 및 cell heater 조건 35°C으로 분석하였다. 표준검정곡선은 Accustandard사의 혼합표준용액(100 mg/L of F, Cl, $NO_3$, $PO_4$, $SO_4$ solution for anion; 100 mg/L of Ca, $NH_4$, Mg, K, Na, Li solution for cation)을 사용하였으며, 0.1 - 20 μg/mL 범위의 표준용액을 조제하여 표준검정곡선을 작성하였다. 이때 검정곡선의 결정인자는 0.999 이상이며, 분석시료에 대한 당량비(음이온 당량농도의 총합/양이온 당량농도의 총합)가 0.8 - 1.2를 만족하는지 평가하여 분석값을 검증하였다.[12)]

#### 2.3.3. 탄소성분 분석

유기탄소(OC, Organic Carbon)와 원소탄소(EC, Element Carbon)는 대기오염측정망 설치·운영지침에 따라 분석을 수행하였다.[12)] 장비로는 Thermal optical OCEC analyzer(Model 5L, Sunset Laboratory Inc., USA)를 이용하였으며 해당 기기는 NIOSH(National Institute of Occupational Safety and Health) 5040 protocol에 준하여 분석을 수행한다. 탄소성분 분석을 위해 시료가 채취된 여지는 1.5 $cm^2$로 펀칭한 뒤 기기에 장착하였다. NIOSH 5040 Protocol은 다음의 과정으로 분석을 수행한다. 먼저 오븐 온도는 840°C까지 단계적으로 상승하여 시료 내 유기탄소를 휘발한 후, 휘발된 가스를 이산화망간 산화오븐에서 이산화탄소로 산화시킨다. 그후 오븐은 550°C까지 단계적으로 냉각되고 수소 가스와 혼합하여 메탄으로 환원시킨 후 불꽃이온화검출기(Flame Ionization detector, FID)로 정량분석한다. 이때 적외선 레이저 투과도를 기반으로 유기탄소와 원소탄소 분율을 결정하여 분석값을 보정한다. 분석이 끝나면 내부표준물질인 5% 메탄가스(balance 95% He)를 이용하여 자동 교정을 수행한다. 표준용액은 Sucrose 표준품(S1174, Sigma-aldrich, Germany)을 사용하여 4.207 μg/mL의 농도를 가지도록 제조하였다. 검정곡선은 1 - 6 μL 범위 내에서 표준용액을 취하여 세 단계의 농도로 작성되었으며 결정계수($R^2$)은 0.99이상의 조건이 만족되도록 기기를 교정하였다. 기기교정 후 표준시료를 재분석한 값은 실제값과의 오차가 5% 미만이 되도록 하였으며, 전체시료의 10% 중복 실험분석을 실시하여 검정곡선에 대한 일관성을 확보하였다.[12)]

2.3.4. 원소성분 분석

원소성분은 대기오염공정시험기준의 ES01102 시료 전처리 중 마이크로파 산분해법(microwave acid digestion)을 적용하여 전처리하였다.[13] 전처리 용액은 직경 30 mm, 공극크기 0.45 μm인 멤브레인 필터(Jet Bio-Filteration, China)를 장착한 실린더를 사용하여 불순물을 제거하였다. 분석대상 원소는 모두 13종으로 Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Cd, Pb, Be이며, 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS, Agilent 7900, Agilent, USA)로 분석을 수행하였다. 이때 ICP-MS tuning solution (1.0 μg/L of Ca, Co, Li, Mg, Tl, Y solution, Agilent, USA)을 사용하여 장비의 감도, 플라즈마와 토치 등의 매개변수를 최적화하였다. 검정곡선 작성용 표준용액은 ICP-MS용 표준용액(10 mg/L, AccuStandard, USA)를 사용하였으며 원소별 10 - 300 ng/L 범위를 포함하도록 조제하였다. 이때 검정곡선의 결정계수($R^2$)는 0.99이상, 정밀도·정확도는 각각 10%, 25% 이내의 기준을 만족하여 결과의 신뢰도를 확보하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. $PM_{2.5}$ 농도 특성

Table 1은 배출원에 따른 송산면, 모종동, 독곶리, 내포지점의 $PM_{2.5}$ 질량과 이온성분의 연평균농도를 보여준다. 먼저 2019년 연구기간 동안 $PM_{2.5}$ 질량 농도를 살펴보면, 송산면 30 ± 14 μg/m$^3$, 모종동 27 ± 14 μg/m$^3$, 독곶리 22 ± 12 μg/m$^3$로 송산면이 세 지점 중 가장 높은 농도를 보여주었다. 이는 송산면이 인근 제철소와 화력발전소의 영향으로 높은 질량 농도를 보인 것으로 사료된다. 또한 독곶리는 가장 낮은 농도를 보여주었는데, 이는 가스상 오염물질을 배출하는 석유화학단지의 특성상 입자상 오염물질이 적게 배출되어 나타난 결과로 판단된다. 2020년 내포의 $PM_{2.5}$ 질량 농도는 19 ± 10 μg/m$^3$로 2019년보다 낮았다. 두 기간은 동일 지점이 아니므로 직접적인 비교는 어렵지만, 코로나 19가 유행하면서 공장 가동의 중단, 재택근무로 인한 교통 통행량 감소 등의 이유로 미세먼지 배출량이 감소하고 주변에 배출원이 없는 내포의 지리적 특징이 복합적으로 작용한 결과로 판단된다.[14]

Fig. 2는 $PM_{2.5}$의 월별 질량 농도분포를 보여준다. $PM_{2.5}$ 농도는 겨울철인 1월, 12월에 39 - 48 μg/m$^3$의 범위로 높은 값을 가졌고, 여름철인 8-9월에는 11 - 18 μg/m$^3$의 범위로 낮은 값을 가졌다. 이는 겨울철 화석연료 사용의 증가와 여름철 잦은 강우와 화석연료 사용의 감소에 인한 영향으로 사료된다.[1] 그러나 낮은 농도를 보이는 여름철의 계절적 특성에 반해 고농도 피크가 2019년 5월과 7월에 관찰되었다. 이 시기는 5월은 국내 발생 미세먼지가 대기정체로 축적되어 고농도 미세먼지 사례가 발생된 시기이며, 7월은 국외 유입 미세먼지가 상층대기로 유입되고 대기정체로 국내 미세먼지가 더해져 미세먼지 농도가 높아진 시기이다. 2020년

**Table 1.** Descriptive statistics of concentration of $PM_{2.5}$ mass and ionic species collected in 4 sites (unit: μg/m$^3$).

| Site | Statistics | $PM_{2.5}$ | $NO_3^-$ | $SO_4^{2-}$ | $NH_4^+$ | $Cl^-$ | $Na^+$ | $K^+$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SS | Mean | 30 | 5.291 | 5.535 | 3.521 | 0.397 | 0.154 | 0.338 | 0.091 | 0.032 |
| | S.D | 14 | 5.231 | 3.411 | 2.400 | 0.469 | 0.066 | 0.229 | 0.056 | 0.022 |
| | Min | 7 | 0.153 | 1.232 | 0.251 | 0.004 | 0.044 | 0.022 | 0.008 | 0.007 |
| | Max | 75 | 26.417 | 16.199 | 10.409 | 2.076 | 0.317 | 1.188 | 0.242 | 0.098 |
| DG | Mean | 22 | 3.222 | 4.390 | 2.607 | 0.111 | 0.111 | 0.245 | 0.043 | 0.029 |
| | S.D | 12 | 3.593 | 2.839 | 1.906 | 0.152 | 0.054 | 0.208 | 0.022 | 0.017 |
| | Min | 5 | 0.056 | 0.741 | 0.242 | 0.002 | 0.033 | 0.015 | 0.008 | 0.003 |
| | Max | 78 | 17.508 | 14.458 | 12.287 | 0.965 | 0.335 | 1.406 | 0.118 | 0.079 |
| MJ | Mean | 27 | 5.191 | 4.623 | 3.305 | 0.328 | 0.108 | 0.297 | 0.050 | 0.030 |
| | S.D | 14 | 5.026 | 3.131 | 2.310 | 0.471 | 0.049 | 0.207 | 0.026 | 0.019 |
| | Min | 4 | 0.092 | 0.813 | 0.312 | 0.001 | 0.014 | 0.017 | 0.009 | 0.003 |
| | Max | 65 | 21.526 | 14.193 | 10.325 | 2.006 | 0.230 | 0.958 | 0.170 | 0.090 |
| NP | Mean | 19 | 3.134 | 3.478 | 1.929 | 0.132 | 0.096 | 0.168 | 0.032 | 0.023 |
| | S.D | 10 | 4.428 | 2.171 | 1.406 | 0.188 | 0.089 | 0.169 | 0.027 | 0.019 |
| | Min | 7 | 0.240 | 0.709 | 0.385 | 0.012 | 0.008 | 0.014 | 0.001 | 0.002 |
| | Max | 68 | 29.172 | 9.393 | 8.477 | 1.002 | 0.400 | 0.821 | 0.139 | 0.081 |

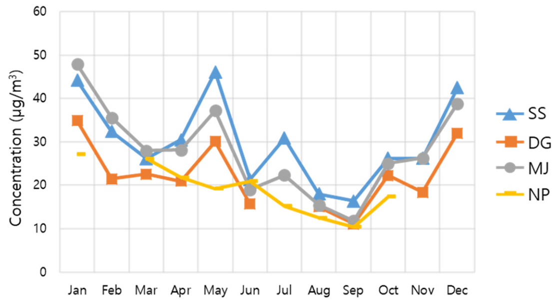


**Fig. 2.** Monthly variation of $PM_{2.5}$ mass concentration.

내포지점의 경우, 겨울철인 1월과 3월에 각각 27 μg/m$^3$, 26 μg/m$^3$으로 높은 농도를 보였고 여름철인 8월과 9월에는 각각 13 μg/m$^3$, 10 μg/m$^3$으로 낮은 농도를 보였다. 이는 2019년 $PM_{2.5}$ 계절적인 농도 변화와 일치하였다. 이례적으로 2020년 3월은 $PM_{2.5}$ 농도가 26 μg/m$^3$으로 동년 대비 높은 농도를 보였는데, 이 시기는 대기정체와 기류수렴으로 국내 발생 미세먼지가 축적하여 충남 북부지역(천안, 당진, 아산)에 주의보를 발령한 시기이다.

### 3.2. 이온성분 분포 특성

Table 1과 Fig. 3은 배출원별 $PM_{2.5}$의 이온성분별 농도와 조성비를 보여준다. 2019년 연구기간 동안 $PM_{2.5}$의 전체 이온성분의 평균 농도는 송산면(15.359 μg/m$^3$) > 모종동(13.932 μg/m$^3$) > 독곶리(10.758 μg/m$^3$)의 순으로 나타났으며 2020년 내포의 경우 8.991 μg/m$^3$의 농도를 보였다. $PM_{2.5}$ 중 이온성분들이 차지하는 비율을 살펴보면, 이차오염물질($SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$)은 93%이상으로 이온 성분의 대다수를 차지하였다. 이들 성분이 점유하는 비율은 송산면, 독곶리, 내포측정소가 $SO_4^{2-}$ > $NO_3^-$ > $NH_4^+$의 순을 보였으며, 모종동은 $NO_3^-$ > $SO_4^{2-}$ > $NH_4^+$의 순을 보였다. 각 배출원 지점별 상이한 조성비는 황산염이 휘발성 및 낮은 반응성의 특성을 갖고 질산염이 비휘발성 및 큰 반응성을 가지므로 나타난 것으로 보인다.[15] 또한 모종동지역은 $NO_3^-/SO_4^{2-}$의 농도비가 1.12로 1보다 높았다. $NO_3^-/SO_4^{2-}$의 농도비는 1보다 작을 때 점오염원의 영향이 크고, 농도비가 클수록 도로이동오염원의 영향이 크다고 보고된 바 있으므로, 모종동은 자동차에서 나오는 배기가스인 NOx의 영향을 많이 받아 $NO_3^-$가 높은 것으로 판단된다.[16]

$PM_{2.5}$ 중 $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$를 제외한 성분은 송산면과 모종동에서 $Cl^-$ > $K^+$ > $Na^+$ > $Ca^{2+}$ > $Mg^{2+}$의 순으로 나타났다(Table 1 and Fig. 3). 그러나 독곶리와 내포의 경우, $Cl^-$ 농도가 각각 0.111 μg/m$^3$, 0.132 μg/m$^3$이고 $K^+$ 농도가 0.245 μg/m$^3$, 0.168 μg/m$^3$로, $Cl^-$보다 $K^+$의 농도가 더 높았다. 기존 연구결과에 따르면 미세먼지 중 $K^+$는 추수 후 농업잔재물의 소각과 바이오연료(biofuel)의 추적자로 알려져 있다.[17,18] 따라서 독곶리는 석유화학단지의 화석연료 및 바이오연료의 연소, 내포는 인근 농업지대의 노천소각으로 타 지역에 비해 $K^+$가 높게 나온 것으로 사료된다.

이온 성분의 월별 농도 변화를 보면(Fig. 4), 이온성분의 총합은 고농도 미세먼지가 나타나는 봄-겨울에 높은 농도를, 저농도 미세먼지가 나타나는 여름-가을에 낮은 농도를 보여주었다. 또한 미세먼지가 고농도로 발생한 시기인 2019년 5월과 7월에, 2020년 3월에 높은 농도를 보여주었다. 이러한 경향은 대부분의 이온 성분의 농도가 $PM_{2.5}$의 질량 농도와 함께 변화함을 의미한

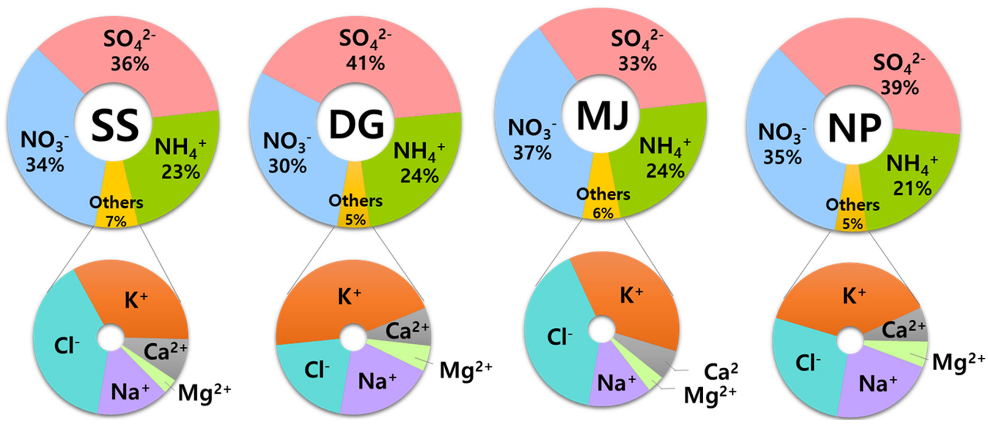


**Fig. 3.** Composition ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ collected at 4 sites.

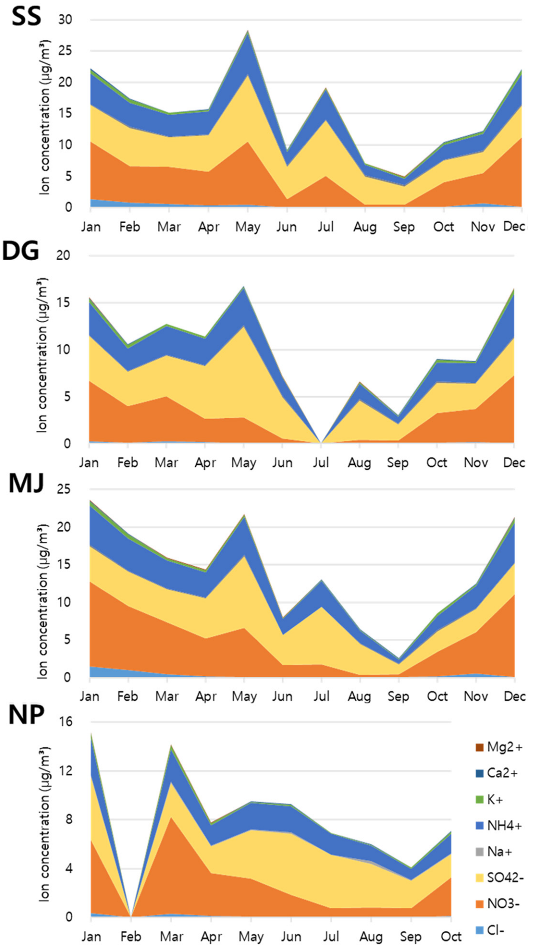


**Fig. 4.** Monthly distribution of ionic species concentration in $PM_{2.5}$ collected at 4 sites.

다. 그러나 $SO_4^{2-}$는 여름철에 높은 농도로 다른 이온 성분들과는 상이한 계절적 변화 특성을 가졌다. 이는 $SO_2$가 광화학 반응으로 $H_2SO_4$로 전환되고 $SO_4^{2-}$를 생성하는 작용이 여름철에 활발해져 $SO_4^{2-}$가 높게 나타난 것으로 판단된다.[19]

### 3.3. 탄소성분 분포 특성

Table 2는 배출원별 탄소 성분의 평균 농도를 보여준다. 유기탄소의 평균 농도는 모종동 5.67 ± 2.02 μg/m³, 송산면 5.01 ± 1.95 μg/m³, 독곶리 4.11 ± 1.60 μg/m³, 내포 4.09 ± 1.99 μg/m³이며, 원소탄소의 평균 농도는 모종동 0.51 ± 0.17 μg/m³, 송산면 0.48 ± 0.17 μg/m³, 독곶리 0.42 ± 0.17 μg/m³, 내포 0.41 ± 0.14 μg/m³이다. 모종동은 모든 탄소성분에서 높은 농도를 보였다. 이는 모종동이 북쪽의 버스터미널, 남서쪽의 기차역, 동쪽의 대규모거주단지가 분포하여 도로변에서 배출된 원소탄

**Table 2.** Descriptive statistics of concentration of carbon species collected in 4 sites (unit: μg/m³)

| Site | Statistics | OC | EC |
|---|---|---|---|
| SS | Mean | 5.01 | 0.48 |
| | S.D | 1.95 | 0.17 |
| | Min | 2.02 | 0.11 |
| | Max | 10.81 | 0.91 |
| DG | Mean | 4.11 | 0.42 |
| | S.D | 1.60 | 0.17 |
| | Min | 1.67 | 0.07 |
| | Max | 12.78 | 0.79 |
| MJ | Mean | 5.67 | 0.51 |
| | S.D | 2.02 | 0.17 |
| | Min | 2.33 | 0.11 |
| | Max | 10.69 | 0.84 |
| NP | Mean | 4.09 | 0.41 |
| | S.D | 1.99 | 0.14 |
| | Min | 1.15 | 0.18 |
| | Max | 11.76 | 0.78 |

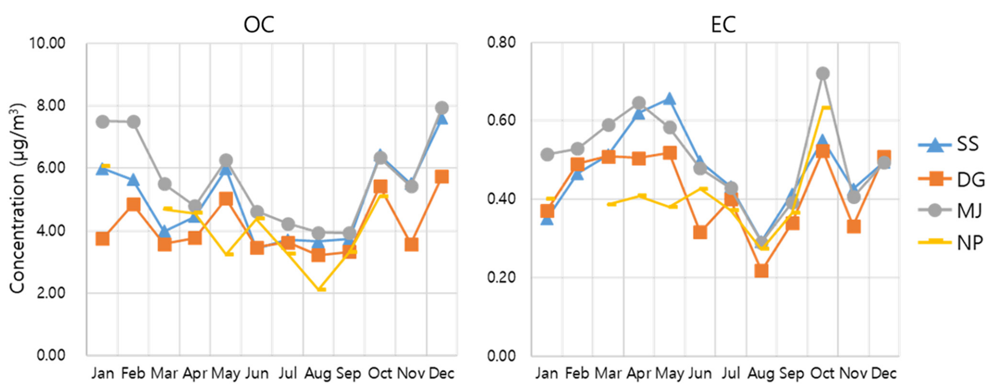


**Fig. 5.** Monthly variation of OC and EC concentration collected at 4 sites.

소의 영향과 상업지역과 거주단지에서 배출된 유기탄소의 영향을 받아 나타난 결과로 사료된다.[10)]

월별 탄소성분의 농도변화를 보면(Fig. 5), 유기탄소는 여름철인 8월에 3.23 μg/m$^3$으로 가장 낮은 농도를 보였으며, 겨울철인 12-2월에는 평균 6.25 μg/m$^3$로 높은 농도를 가졌다. 이는 여름철에 강우에 의한 세정효과와 겨울철 난방사용량의 증가, 낮은 혼합고로 인한 대기정체의 결과로 판단된다.[20)] 원소탄소의 경우 여름철인 8월에 0.27 μg/m$^3$로 가장 낮았으며 유기탄소와 동일하게 여름철에 낮았다. 그러나 봄철인 3-5월(0.53 μg/m$^3$), 가을철인 10월(0.61 μg/m$^3$)에 농도가 높았다. 원소탄소는 화석연료의 사용뿐만 아니라 생물성 연소와 관련이 있으므로, 봄과 가을철에 농업잔재물의 소각 증가가 원소탄소 농도 증가에 영향을 미친 것으로 사료된다.[21)]

### 3.4. 원소성분 분포 특성

네 곳의 대상 측정지점 원소성분의 평균농도는 Table 3에 제시하였다. 모든 지점에서 Fe은 0.0694 - 0.455 μg/m$^3$로 가장 높은 농도를 보였다. 그러나 Fe을 뒤이은 그 외 원소성분들의 농도 분포는 차이점이 나타났다. 송산면과 독곶리는 Fe > Zn > Al > Pb순의 농도 분포를 보였으며, 모종동과 내포는 Fe > Al > Zn > Pb순의 농도 분포를 보였다. 모종동과 내포는 토양기원 원소인 Al의 영향을 받아 높은 농도를 갖는 것으로 판단된다.[5)]

배출원에 따른 측정지점의 농도 특성을 살펴보면, 송산면은 타 지점에 비해 Fe, Zn, Mn, Cu, Cr, Cd의 농도가 높았고 이중 Fe, Zn, Mn은 각각 3.5 - 6.6배, 3.5 - 20.1배, 2.2 - 4.1배로 나타났다. 이는 철강산업단지에서 Fe, Zn, Mn이 상당히 높은 농도로 나타난다는 기존의 연구결과와 일치한다.[22)] 더욱이, Fe, Zn, Mn은 철강제조산업의 지시원소로 알려진 바 있으므로,[23,24)] 송산면은 인근 제철소의 영향을 받은 것으로 생각된다. 독곶리의 경우 V, Ni, As가 각각 1.2 - 22.0배, 1.5 - 4.1배, 1.1 - 3.1배의 농도 값을 보였다. V과 Ni은 석유연소의 지표이고, As는 화력발전 및 석탄연소의 추적자이므로,[7,8)] 독곶리는 석유화학단지와 화력발전소에서 배출된 대기오염물질에 영향을 받는 것으로 사료된다. 교통량이 많은 모종동은 자동차 배기가스, 자동차 타이어 마모로 인해 Fe, Zn이 높을 것으로 기대되었으나,[1,25,26)] 모종동의 Fe 농도는 타 측정소의 0.29 - 1.88배, Zn은 0.13 - 2.52배에 불과하였다. 특히 Zn의 평균농도는 독곶리보다 0.43배 낮아, 교통이 밀집된 지역에서 보이는 원소성분의 분포특성이 관찰되지 않았다. 따라서 모종동의 도로오염원 배출특성을 살피기 위해서는 원소성분보다 탄소성분의 분포 특성을 살펴보는 것이 타당하다고 사료된다. 마지막으로 내포지점은 주변에 대형 점오염원이 없어 네 측정지점 중 가장 낮은 농도를 보여주었다.

원소성분의 월별 농도변화의 경우, 원소성분은 겨울철에 높고 지각성분은 여름철 보다 봄철이 높게 나타난다고 보고된 바 있으나,[1)] 본 연구에서는 원소성분의

**Table 3.** Descriptive statistics of concentration of element species collected in 4 sites (unit: μg/m$^3$)

| | | Fe | Zn | Al | Pb | Mn | Cu | V | As | Ni | Cd | Cr | Sr | Be |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SS | Mean | 0.4549 | 0.2051 | 0.0242 | 0.0216 | 0.0206 | 0.0106 | 0.0075 | 0.0061 | 0.0024 | 0.0012 | 0.0008 | 0.0002 | 0.0000 |
| | S.D | 0.3874 | 0.2877 | 0.0405 | 0.0408 | 0.0170 | 0.0179 | 0.0050 | 0.0073 | 0.0032 | 0.0009 | 0.0022 | 0.0005 | 0.0002 |
| | Min | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.0008 | 0.0008 | ND | 0.0001 | ND | ND | ND |
| | Max | 2.1856 | 1.4847 | 0.1888 | 0.2590 | 0.0783 | 0.1162 | 0.0246 | 0.0602 | 0.0124 | 0.0043 | 0.0090 | 0.0033 | 0.0013 |
| DG | Mean | 0.1035 | 0.0586 | 0.0330 | 0.0257 | 0.0076 | 0.0067 | 0.0088 | 0.0065 | 0.0037 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0002 | 0.0000 |
| | S.D | 0.0822 | 0.0728 | 0.0502 | 0.0174 | 0.0061 | 0.0125 | 0.0069 | 0.0106 | 0.0083 | 0.0005 | 0.0012 | 0.0008 | 0.0003 |
| | Min | ND | ND | ND | 0.0026 | ND | ND | 0.0007 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | Max | 0.3500 | 0.3388 | 0.2358 | 0.0916 | 0.0249 | 0.0690 | 0.0314 | 0.0834 | 0.0639 | 0.0027 | 0.0058 | 0.0063 | 0.0021 |
| MJ | Mean | 0.1305 | 0.0257 | 0.0494 | 0.0156 | 0.0092 | 0.0061 | 0.0031 | 0.0032 | 0.0011 | 0.0007 | 0.0007 | 0.0006 | 0.0000 |
| | S.D | 0.1228 | 0.0804 | 0.0436 | 0.0140 | 0.0072 | 0.0126 | 0.0027 | 0.0033 | 0.0024 | 0.0006 | 0.0020 | 0.0006 | 0.0003 |
| | Min | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | Max | 0.7135 | 0.4020 | 0.1437 | 0.0578 | 0.0355 | 0.0712 | 0.0117 | 0.0173 | 0.0090 | 0.0039 | 0.0114 | 0.0038 | 0.0021 |
| NP | Mean | 0.0694 | 0.0102 | 0.0293 | 0.0087 | 0.0050 | 0.0030 | 0.0004 | 0.0021 | 0.0009 | 0.0003 | 0.0014 | 0.0003 | 0.0000 |
| | S.D | 0.0780 | 0.0168 | 0.0378 | 0.0085 | 0.0059 | 0.0035 | 0.0003 | 0.0028 | 0.0014 | 0.0002 | 0.0017 | 0.0004 | 0.0000 |
| | Min | 0.0022 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | Max | 0.5034 | 0.0842 | 0.1601 | 0.0453 | 0.0270 | 0.0134 | 0.0016 | 0.0155 | 0.0071 | 0.0011 | 0.0068 | 0.0017 | 0.0001 |

ND : Not detected

뚜렷한 계절적인 변화 특성이 관찰되지 않았다.

## 4. 결 론

충남에 분포하는 배출원에 따른 $PM_{2.5}$ 중 질량, 이온, 탄소, 원소성분의 농도분포를 파악하고자, 2019년 1월부터 12월까지 송산면, 독곶리, 모종동 지점을, 2020년 1월부터 10월까지 내포지점을 선정하여 시료를 채취하였으며 23개의 화학종의 성분분석한 결과는 다음과 같은 결론을 내렸다.

1. $PM_{2.5}$의 농도는 송산면 30 μg/m$^3$, 모종동 27 μg/m$^3$, 독곶리 22 μg/m$^3$, 내포 19 μg/m$^3$로 제철소 및 화력발전소 인근에 있는 송산면이 가장 높은 질량농도를 보여주었으며, 인근에 배출원이 없는 내포는 가장 낮은 농도를 보여주었다. 월별로는 겨울철(1월, 12월)에 높고 여름철(8월, 9월)에 낮은 계절적 특성을 보였다.

2. $PM_{2.5}$ 중 이온성분의 농도를 살펴보면, 송산면, 독곶리, 내포측정소는 $SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+$, 모종동은 $NO_3^- > SO_4^{2-} > NH_4^+$ 순의 농도를 보여 모종동은 자동차 배기가스에서 나오는 NOx의 영향을 많이 받는 것으로 판단된다. 이를 뒤이어 송산면과 모종동은 $Cl^- > K^+$의 농도 분포를, 독곶리와 내포는 $K^+ > Cl^-$의 농도 분포를 보였다. 독곶리와 내포는 바이오연료 및 농업잔재물의 소각의 영향으로 $K^+$ 농도가 높아진 것으로 사료된다.

3. 도심지역에 위치하여 교통통행량이 많은 모종동은 유기탄소가 5.67 μg/m$^3$, 원소탄소가 0.51 μg/m$^3$로 4개의 지점 중 가장 높은 값을 보였다. 월별로는 유기탄소의 경우 여름철(8월)에 낮고 겨울철(12월)에 높았고, 원소탄소의 경우 여름철(8월)에 낮고 봄(3-5월), 가을철(10월)에 높게 나타났다.

4. 모든 지점에서 Fe 농도가 가장 높았으며 뒤이어 송산면과 독곶리는 Zn > Al > Pb 순의 농도분포를, 모종동과 내포는 Al > Zn > Pb 순의 농도 분포를 보였다. 송산면은 철강산업의 지시자인 Fe, Zn, Mn의 농도가 높았으며 독곶리는 석유 및 석탄연소의 지시자인 V, Ni, As의 농도가 높게 나타났다.

본 연구는 제철소, 석유화학단지, 화력발전시설 등의 대형 점오염원의 주변지역, 도심지역, 점오염원이 위치하지 않은 농촌지역에서의 $PM_{2.5}$ 중 성분농도를 분석한 연구로, 충남 도내 배출원 분포에 따른 오염수준과 유해성분에 대한 자료를 확보한 것에 의의가 있다. 충남 대기질 개선을 위한 배출원 관리와 효율적인 대기정책 수립을 위해 향후 다양한 배출원과 배경농도지역에서 연구자료를 축적하고 기상모델 및 수용모델을 이용하여 배출원을 추적하는 연구가 필요할 것으로 판단된다.

## 감사의 글

이 연구는 국립환경과학원의 시도보건환경연구원 국고보조사업의 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. 성민영, 박진수, 김현재, 전하은, 홍유덕, 홍지형, “서울과 대전지역 $PM_{2.5}$ 중 원소성분의 농도 특성”, *한국환경분석학회지*, **2015**, 18(1), 49-58.
2. 김효선, 정진상, 이진홍, 이상일, “대전지역 대기 중 $PM_{2.5}$의 유기탄소와 원소탄소의 계절별 특성 연구”, *한국대기환경학회지*, **2015**, 31(1), 28-40.
3. 배현주, 이승민, 정다운, 오규림, 김시진, 이종태, “인체위해 저감방안 마련을 위한 미세먼지 구성성분별 건강영향 평가”, *환경포럼*, **2020**, 240, 1-19.
4. 이경빈, 김신도, 김동술, “서울지역 미세먼지($PM_{10}$) 중 이온성분의 존재형태 추정”, *대한환경공학회*, **2015**, 37(4), 197-203.
5. 김기주, 이승훈, 현동림, 고희정, 김원형, 강창희, “황사와 연무 시 $PM_{10}$ 및 $PM_{2.5}$ 미세먼지 조성 비교: 2010-2011년 고산지역 측정”, *분석과학*, **2014**, 27(1), 1-10.
6. 허종원, 성연국, 김현자, 김규석, 이정아, 임유진, 김찬혁, 박민빈, 문혜란, 오조교, “PMF 수용모델을 이용한 포천 지역 $PM_{2.5}$의 오염원 기여율 평가”, *경기도보건환경연구원보*, **2019**, 32, 221-234.
7. H. Z. Tian, Y. Wang, Z. G. Xue, K. Cheng, Y. P. Qu, F. H. Chai, and J. M. Hao, “Trend and characteristics of atmospheric emissions of Hg, As, and Se from coal combustion in China, 1980-2007”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2010**, 10(23), 11905-11919.
8. D. Mooibroek, M. Schaap, E. P. Weijers, and R. Hoogerbrugge, “Source apportionment and spatial variability of $PM_{2.5}$ using measurements at five sites in the Netherlands”, *Atmospheric Environment*, **2011**, 45(25), 4180-4191.
9. 김현재, 안준영, 문광주, 김종춘, 김정수, 이민도, 이석조, 전하은, 오준, 최진수, 박승명, 박종성,이상욱, A. K. Reddy, 신은상, “$PM_{2.5}$의 물리·화학적 특성에 관한 연구”, *환경관리학회지*, **2010**, 16(2), 81-88.
10. 이영재, 박미경, 정선아, 김선정, 조미라, 송인호, 유영숙, 임용재, 김정훈, 정해진, 이상욱, 최원준, 안준영,

이민희, 강현정, 박승명, 서석준, 정동희, 현주경, 박종성, 황태경, 홍유덕, 홍지형, 신혜정, "한반도 권역별 대기 중 입자상 탄소 특성 연구", *한국대기환경학회지*, **2015**, 31(4), 330-344.

11. 김순태, 김옥길, 김병욱, 김현철, "충남지역 대형 점오염원이 주변지역 초미세먼지 농도에 미치는 영향", *한국대기환경학회지*, **2017**, 33(2), 159-173.
12. 환경부, 국립환경과학원, "대기오염측정망 설치·운영지침", **2019**, 367-380.
13. 환경부, "대기오염공정시험기준-총칙, 시료채취 및 일반시험방법-ES 01102 시료 전처리", **2020**.
14. S. Saadat, D. Rawtani, and C. M. Hussain, "Environmental perspective of COVID-19", *Science of The Total Environment*, **2020**, 728, 138870.
15. 강공언, 김남송, 신은상, "익산지역 대기 중 $PM_{10}$과 $PM_{2.5}$의 계절별 특성", *한국환경보건학회지*, **2011**, 37(1), 29-43.
16. X. Wu, B. Chen, T. Wen, A. Habib, and G. Shi, "Concentrations and chemical compositions of $PM_{10}$ during hazy and non-hazy days in Beijing", *Journal of Environmental Sciences*, **2020**, 87, 1-9.
17. S. Y. Ryu, J. E. Kim, H. Zhuanshi, Y. J. Kim, and G. U. Kang, "Chemical composition of post-harvest biomass burning aerosols in Gwangju, Korea", *Journal of the Air & Waste Management Association*, **2004**, 54(9), 1124-1137.
18. Y. Ma, R. J. Weber, Y. N. Lee, D. A. Orsini, K. Maxwell-Meier, D. C. Thornton, A. R. Bandy, A. D. Clarke, D. R. Blake, G. W. Sachse, H. E. Fuelberg, C. M. Kiley, J. H. Woo, D. G. Streets, and G. R. Carmichael, "Characteristics and influence of biosmoke on the fine-particle ionic composition measured in Asian outflow during the Transport and Chemical Evolution Over the Pacific (TRACE-P) experiment", *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **2003**, 108(D21), 8816.
19. A. E. Wittig, S. Takahama, A. Y. Khlystov, S. N. Pandis, S. Hering, B. Kirby, and C. Davidson, "Semi-continuous $PM_{2.5}$ inorganic composition measurements during the Pittsburgh Air Quality Study", *Atmospheric Environment*, **2004**, 38(20), 3201-3213.
20. Y. J. Han, T. S. Kim, and H. Kim, "Ionic constituents and source analysis of $PM_{2.5}$ in three Korean cities", *Atmospheric Environment*, **2008**, 42(19), 4735-4746.
21. D. G. Streets, K. F. Yarber, J. H. Woo, and G. R. Carmichael, "Biomass burning in Asia: Annual and seasonal estimates and atmospheric emissions", *Global Biogeochemical Cycles*, **2003**, 17(4).
22. X. Querol, M. Viana, A. Alastuey, F. Amato, T. Moreno, S. Castillo, J. Pey, J. de la Rosa, A. de la Campa, B. Artíñano, P. Salvador, S. Garcia Dos Santos, R. Fernandez-Patier, S. Moreno-Grau, L. Negral, M. C. Minguillon, E. Monfort, J. I. Gil, A. Inza, L. A. Ortega, J. M. Santamaria, and J. Zabalza, "Source Origin of Trace Elements in PM from Regional Background, Urban and Industrial Sites of Spain", *Atmospheric Environment,* **2007**, 41, 7219-7231.
23. Q. L. Dai, X. H. Bi, J. H. Wu, Y. F. Zhang, J. Wang, H. Xu, L. Yao, L. Jiao, and Y. C. Feng, "Characterization and source identification of heavy metals in ambient $PM_{10}$ and $PM_{2.5}$ in an integrated iron and steel industry zone compared with a background site", *Aerosol and Air Quality Research*, **2014**, 15(3), 875-887.
24. K. Mohiuddin, V. Strezov, P. F. Nelson, E. Stelcer, and T. Evans, "Mass and Elemental Distributions of Atmospheric Particles nearby Blast Furnace and Electric Arc Furnace Operated Industrial Areas in Australia", *Science of the Total Environment*, **2014,** 487, 323-334.
25. 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, 485-495.
26. 나덕제, 이병규, "산업도시 대기 중 $PM_{10}$의 농도 및 금속원소 성분의 특성 연구", *한국대기환경학회지*, **2000**, 16(1), 23-35.