

CMB모델 적용을 위한 대기 미세먼지(PM_{2.5}) 중 원소분석방법에 관한 비교 연구

강병욱 · 박상찬 · 연익준 · 전준민¹ · 이학성^{2†}

충주대학교 환경공학부, ¹순천제일대학 그린전남환경종합센터, ²서원대학교 환경건설정보학과

Comparative Study of Elemental Analysis Methods in the Atmospheric Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) for the Application of CMB Receptor Model

Byung-Wook Kang, Sang-Chan Park, Ik-Jun Yeon, Jun-Min Jeon¹, and Hak Sung Lee^{2†}

Division of Environmental Engineering, Chungju National University

¹*Green Jeonnam Environmental Complex center, Suncheon First College*

²*Department of Environmental, Civil and Information System, Seowon University*

Received November 29, 2011/Accepted December 19, 2011

This study was performed to compare the uncertainty of elemental analysis methods and the species of elements that can be analyzed using ICP (Inductively Coupled Plasma spectrometry), PIXE (Proton Induced X-ray Emission), and XRF (X-Ray Fluorescence) for the PM_{2.5} (dp < 2.5 μm) filter samples. From this study, the XRF method has been proved to be the best way of elemental analysis for PM_{2.5}. The XRF method has relatively detected very low uncertainty values compared to the PIXE except for Na and Mg. The number of elements measured above the limits of detection for ICP, PIXE, and XRF were 10, 12, and 23, respectively. Using the ICP method, Si, S, Zn, and Cu elements were not detected. In the case of PIXE method, the important indicator elements for the CMB (chemical mass balance) receptor model, such as Na, Mg, Cl, Cu, Br, and Ni, were not detected. However, all of these elements were detected using the XRF method.

Key words: elements, XRF, ICP, PIXE, PM_{2.5}

1. 서 론

대도시를 중심으로 차량의 증가와 에너지 소비의 증대로 대기오염의 심각성은 더욱 커지고 있다. 일반적으로 대기 중 먼지는 다양한 배출원에서 배출되고 있으며 도시지역의 경우에 인간 활동에 의한 인위적인 배출원의 영향이 보다 폭넓고 중요하다. 먼지 중 특히 미세먼지(PM_{2.5})는 호흡 시에 인체 내로 흡입될 가능성이 매우 높아 폐질환 및 심혈관계 질환을 일으킬 가능성이 크다. 따라서 국내의 경우에도 PM_{2.5}에 대한 대기환경기준을 신설하고 2015년 1월 1일부터 적용하는 것으

로 예고하고 있다.

미세먼지를 구성하는 주요 화학적 성분으로는 황산염(SO₄²⁻), 질산염(NO₃⁻), 암모늄(NH₄⁺) 등의 수용성 이온성분, 유기탄소(organic carbon)와 원소탄소(elemental carbon) 등의 탄소성분이 미세먼지를 구성하는 주요 구성성분이나 이와 더불어 원소(element)의 농도를 파악하는 것이 중요하다. 미세먼지의 화학적성분에 관한 연구는 미량으로도 직접적으로 인체에 심각한 영향을 나타낼 수 있는 중금속(Cr, Cu, Zn, Pb, Hg, Cd, As)을 다수 포함하고 있기 때문에 원소의 측정이 필요하다. 또한 미세먼지는 배출원 주변뿐만 아니라 장거리를

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-43-299-8722, E-mail: hsl@seowon.ac.kr

이동하여 환경에 영향을 주고 있으며, 국내·외 많은 연구자들이 모니터링을 통해 미량원소의 농도를 측정하고 이 자료를 이용하여 오염원의 확인 및 정량적인 기여도 평가 등의 연구를 수행하고 있다¹⁻⁷⁾. 원소성분 중에는 배출원 특성에 관한 유용한 정보를 제공하고 있다. 예를 들어, 토양에서 배출되는 먼지의 경우에는 Si, Al, Fe, K, Ca 등이 풍부도가 크면서 구성비의 변화가 비교적 적은 성분이다. 소각로에서 배출되는 먼지의 경우에는 Cl, Zn, Cu, V 등을 많이 함유하고 있으며 자동차에서 배출되는 먼지의 경우 OC와 EC 등의 탄소 함유량이 대부분을 차지하는 가운데 S, Cl, Br, Zn 등의 비율이 특이치를 보여준다. 석탄 화력 발전소에서 배출되는 먼지에는 이온성분인 황산염이 가장 많은 비율을 보이며, Si, Ca, Fe 등 성분도 일반적으로 30~50% 풍부도로 비교적 높으며, P, K, Ti, Cr, Mn, Sr, Zr, Ba 등의 원소들이 1% 이하의 분포를 나타내고 특히, Se이 0.2~0.4% 함유되는 것이 특징이다.

국내의 경우에도 CMB(chemical mass balance) 수용모델(receptor model)을 이용하여 도시지역에서 미세먼지의 주요 배출원을 규명하려는 연구가 수행되고 있으며, 수용모델방법론에 있어서 미세먼지의 원소농도에 관한 정보는 필수적이며 매우 유용하게 이용될 수 있다^{2,6)}. 그러나 국내의 경우 미세먼지 중 원소분석의 경우 시료의 채취량이 매우 미량이기 때문에 고감도의 장비를 사용하여야 하는 이유 등으로 인하여 상대적으로 관련 연구가 활발하지 못한 실정이다. 대기입자상물질 중 원소의 분석에 최근에 주로 사용되는 분석방법으로는 INAA(Instrumental Neutron Activation Analysis), PIXE(Proton Induced X-ray Emission), XRF(X-Ray Fluorescence), ICP(Inductively Coupled Plasma spectrometry) 및 ICP-MS 등을 이용할 수 있다. 미세먼지의 심층적인 연구를 위하여 미량원소의 정확한 분석은 필수적이고 이를 위해 객관적으로 인정받을 수 있는 분석법의 확립이 시급하고 중요한 일이다. 그런데 각각의 분석법은 그 분석 원리 및 특성상 분석 가능한 원소의 종류와 검출한계 등에서 한계를 가지고 있다. 따라서 오염원의 확인 및 정량적인 기여도 평가 등의 연구를 수행하는데 있어서 반드시 포함이 되어야 할 원소에 관한 분석이 가능한지의 여부는 매우 중요하다.

본 연구에서는 실제 대기 중에서 포집한 시료에 대하여 원소분석방법 중 ICP, PIXE, XRF에 의한 분석 결과를 상호 비교함으로써 미세먼지의 오염원의 확인 및 기여도 연구에 필수적인 원소농도 정량을 위한 연

구에 적합한 분석방법에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 재료 및 분석방법

2.1. 미세먼지 시료채취

미세먼지에 포함된 미량 원소성분의 정량을 위하여 XRF, PIXE, ICP 등 분석방법에 대한 분석감도 및 불확도 등을 비교평가하기 위한 시료는 대기 중에서 실제 시료를 동시에 포집하여 사용하였다. 대기 중 시료 채취는 기상상태가 양호한 날짜를 선택하여 2007년 11월 20일부터 11월 28일까지 2.5 μm 이하의 미세먼지를 채취할 수 있는 싸이클론과 필터 팩으로 구성된 동일한 시료채취장치 3개 시스템을 이용하여 동시에 시료를 채취하였으며, 총 6회에 걸쳐서 시료채취가 이루어 졌다. 시료채취유량은 16.7 L/min으로 24시간 동안 시료를 채취하였고, 시료채취장치의 구성은 Fig. 1과 같다.

2.2. 분석방법

ICP 분석을 위한 시료용해는 microwave digestion 방법(TERMINAL640, MILESTONE사제)을 사용하였다. 시료가 채취된 여과지는 PTFE 용기에 넣은 후 미국 EPA IO-3 method에서 권장한 희석왕수(5.55% HNO₃과 16.75% HCl 혼합용액)를 10 ml 넣고 microwave digestion system을 이용하여 10분 동안 200°C 까지 온도를 상승시킨 후 20분 동안 온도를 유지한 후 20분 동안 서서히 상온으로 냉각시켰다. 희석왕수는 1000 mL 용량플라스크에 초순수 500 mL 정도를 채우고, 진한 질산 55.5 mL를 넣고, 진한 염산 167.5

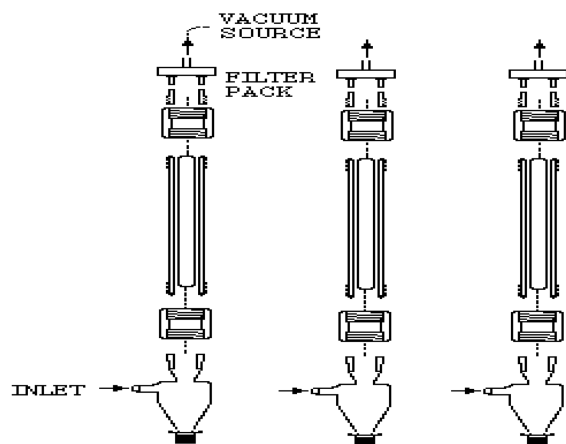


Fig. 1. Sampling train for ICP, PIXE and XRF.

mL를 넣은 후 초순수로 표선을 채워 제조하였다.

중금속을 포함하는 미량 원소물질은 유도결합플라즈마(ICP)방출 분광광도계(OPTIMA 3000, Perkin Elmer)를 이용하여 23개 물질이 혼합된 표준용액(ICP Multi Element Standard Solution CertiPUR®, MERCK사제, Lot No. OC467566)을 사용하여 검량선을 작성하고 시료를 분석하였다. 분석대상원소 중 혼합 표준용액에 포함되어 있지 않은 As, Be, Se, Ti, V는 개별 표준용액을 사용하였다.

PIXE 분석은 고에너지의 양성자 빔(proton beam)을 시료에 조사시켜 시료 내 원자들을 여기시켜 내각전자를 방출시키고, 이와과정에서 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.

PIXE 분석을 위한 시료는 테프론 여과지(1 µm pore size, Gelman Science)에 의하여 포집하였고, 동일한 필터 3장을 공시료(filter blank)로 사용하여 시료와 동시에 분석하여 실시료 값에 대하여 보정하였다. PIXE 분석은 미국 EAC(Element Analysis Corporation, Kentucky, USA)에서 분석하였으며, 양성자의 조사량이 수 nA ~ 수십 nA를 조사시킬 수 있는 4 MV가속기를 이용하여 분석하였다. PIXE분석에 의한 농도($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)는 공시료 분석에 의하여 검출된 원소의 농도를 보정한 후, 필터포집면적(6.6 cm^2)을 곱하고 필터를 통과한 공기량으로 나누어 대기 중 농도를 계산하였다.

XRF 분석방법을 이용한 미세먼지 시료의 분석은 얇은 필터 중 원소 성분의 ED-XRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence)를 이용하여 분석하였다. 시료로부터 x-ray photons 방출량을 이용하여 Al~U까지 속하는 원소의 정량분석과 Na~Mg까지 속하는 원소에 대하여도 정량분석이 가능하다. XRF분석의 장점으로는 시료 량이 적어도 분석이 가능한 여러 원소에 대하여 감도가 높다는 점이다. 이와 더불어 X-ray fluorescence는 M, L, K궤도에서 광자의 방출과 양자흡수(quantum absorption)와 관련되기 때문에 원소들의 화학적 상태에 민감하지 않다.

XRF 분석을 위한 시료는 테프론 여과지(2 µm pore size, Gelman Science)를 사용하여 대기 중 미세먼지를 채취하였으며, 동일한 여과지 3장을 공시료로 이용하여 시료와 동시에 분석하여 실시료 값에 대하여 보

정하였다. XRF 분석은 대기시료를 전문적으로 취급하는 것으로 세계적으로 유명한 미국 DRI (Desert Research Institute)에 분석을 의뢰하였으며, XRF 분석에 의한 농도($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)는 공시료 분석에 의하여 검출된 원소의 농도를 보정한 후, 필터 채집 면적을 곱하고 여과지를 통과한 공기량으로 나누어 원소농도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석불확도 평가

최근 들어 측정기술의 발달로 측정분석방법도 다양화되고 정밀화되어 가고 있으며 그에 따른 측정방법들의 효율과 정확성을 검증하기 위한 체계의 확립은 측정분석의 결과가 과학적 객관성을 유지할 수 있도록 이루어져야 한다.

지금까지 대기오염물질에 대한 많은 자료가 국내에 축적되고 있음에도 불구하고 각 오염물질에 대한 측정 불확도(uncertainty)가 평가된 적은 매우 드물다. 인체에의 영향 및 대기 질 평가를 위해서 대기오염물질에 대한 정확한 농도 분석 및 불확도 평가는 매우 시급한 사항이나 지금까지 소홀히 다루어져 왔다. 측정결과의 신뢰성을 나타내기 위하여 1993년 국제 표준화 기구(ISO)에서 측정 불확도 표현지침서를 발행하였고 이 지침에 따라서 측정 불확도를 구하고 표현하는 방법이 세계적으로 사용되고 있다. 일반적으로 측정결과는 측정량의 값에 대한 근사 값 또는 추정 값일 뿐이므로 그 값에 대한 불확도가 함께 명시될 때에 완전해 질 수 있다.

CMB 수용모델을 이용할 경우 배출원의 기여도를 계산하기 위하여는 입력자료로서 측정치의 불확도가 필수적으로 요구된다. 특히 미세먼지에 포함되어 있는 미량 원소의 분석은 대부분 수용모델 적용을 목적으로 하기 때문에 모델 입력자료로서 분석결과는 원소항목 각각에 대하여 불확도를 산정할 수 있는 분석법을 선택하여야 한다. 그러나 원소항목 각각에 대하여 불확도를 산정할 수 없어 평균 불확도를 이용할 경우에는 불확도의 허용 범위가 크기 때문에 심각한 오류를 발생할 수 있다.

미세먼지($\text{PM}_{2.5}$)에 포함된 미량 원소성분의 분석 시 측정불확도를 분석방법별로 비교평가하기 위하여 실제 대기 중에서 채취된 6개의 시료에 대하여 XRF와 PIXE 분석 시 측정불확도 자료를 각각 Table 1과 2에 나타내었다. 분석법 중 ICP의 경우 측정불확도 자료는 확보하지 못하여 비교대상에서 제외하였다. XRF와

PIXE 분석 시 측정불확도의 결정은 두 가지 항목으로 결정되는데 첫 번째 항목은 다수의 실험실 바탕값(lab blank)을 측정하여 구한 표준편차이고 두 번째 항목은 각 원소별 계산오차(counting error)로 이 두 가지 항목을 합하여 측정불확도를 산정하였다.

Table 1에 나타난 바와 같이 PIXE를 이용하여 분석한 미세먼지 중 검출한계 이상으로 분석된 원소항목은 Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn 등 12개 항목이 분석되었으며, 측정불확도가 가장 낮은 원소항목으로는 Cu가 0.082 $\mu\text{g}/\text{filter}$ 로 나타났으며 다음으로 Mn이 0.103 $\mu\text{g}/\text{filter}$ 으로 낮은 값을 보였다. 측정불확도가 가장 큰 원소항목은 Na로 0.893 $\mu\text{g}/\text{filter}$ 로 나타났으며 다음으로 크게 나타난 원소는 S으로 0.884 $\mu\text{g}/\text{filter}$ 으로 나타났다.

Table 2에 나타난 바와 같이 XRF를 이용하여 분석한 미세먼지 중 검출한계 이상으로 분석된 원소항목은 Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Zr, Pb 등 23개 항목이 분석되었다. PIXE와 XRF의 측정불확도를 비교한 결과 Na와 Mg의 경우 PIXE의 불확도가 각각 평균 0.893, 0.519 $\mu\text{g}/\text{filter}$ 로 XRF의 측정불확도 1.402, 0.697 $\mu\text{g}/\text{filter}$ 보다 낮은 결과를 나타내었다. PIXE 분석에 의한 Al, Si, S, Fe의 측정불확도는 각각 0.475, 0.526, 0.884, 0.242 $\mu\text{g}/\text{filter}$ 이었으며, XRF 분석에 의한 측정불확도는 각각 0.133, 0.171, 0.341, 0.060 $\mu\text{g}/\text{filter}$ 으로 PIXE 분석방법에 비하여 낮은 측정불확도를 나타내었다. PIXE 분석에 의한 Cl, K, Ca의 측정불확도는 각각 0.418, 0.751, 0.724 $\mu\text{g}/\text{filter}$ 이었으며, XRF 분석에 의한 측정불확도는 각각 0.033, 0.042, 0.038

$\mu\text{g}/\text{filter}$ 으로 PIXE 분석방법에 비하여 매우 낮은 불확도를 나타내었다. 중금속에 속하는 Cu, Zn의 측정불확도는 PIXE의 경우 각각 0.082, 0.157 $\mu\text{g}/\text{filter}$ 이었으며 XRF의 경우 각각 0.014, 0.019 $\mu\text{g}/\text{filter}$ 으로 다른 원소와 마찬가지로 XRF의 불확도가 매우 낮음을 알 수 있다. 앞에서 살펴본 바와 같이 원소분석 시 측정불확도는 전체적으로 PIXE에 비하여 XRF가 매우 낮은 값을 나타내어 측정 시 발생하는 오차가 낮은 값을 가지는 것을 알 수 있으며 또한 동일한 조건으로 채취된 시료에 대하여 검출한계 이상으로 검출되는 원소의 종류도 PIXE보다 XRF가 훨씬 다양한 것을 알 수 있으며 따라서 XRF 분석방법이 CMB 수용모델 연구에 필요한 지표원소의 분석가능성이 매우 높다는 것을 알 수 있다.

3.2 PM_{2.5} 미량원소 농도 비교

도시대기에서 16.7 L/min 유량으로 24시간 47 mm 테프론 필터에 동시에 채취한 6개의 미세먼지 시료를 대상으로 ICP, PIXE와 XRF를 이용하여 분석한 원소 분석결과를 Table 3~5에 나타내었다.

Table 3~5에 나타난 바와 같이 ICP를 이용하여 분석한 결과, 검출된 성분은 Na, Mg, Al, K, Ti, Mn, Fe, As, Se, Pb 등 10가지 성분이 분석되었으며, 6회의 시료 중 Pb와 Mn은 각각 3회의 시료가 검출한계 이하를 나타내었고, Se은 검출한계 이하인 시료가 1회 나타났다. PIXE를 이용하여 분석한 결과, 검출한계 이상으로 분석된 성분은 Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn 등 12가지가 분석되었으며, 분석된 6회의 시료 중 Mg과 Cu의 경우 각각 4회의 시료

Table 1. Uncertainty of PIXE method with particulate matter on filter media

Element	Uncertainty ($\mu\text{g}/\text{filter}$)						Mean
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	
Na	-	-	0.902	0.949	-	0.827	0.893
Mg	-	-	-	0.552	-	0.487	0.519
Al	0.623	0.353	0.413	0.487	0.586	0.390	0.475
Si	0.720	0.359	0.424	0.557	0.686	0.411	0.526
S	0.863	0.643	0.913	1.341	0.954	0.589	0.884
Cl	-	-	0.401	0.484	-	0.370	0.418
K	0.814	0.514	0.715	0.905	1.005	0.555	0.751
Ca	0.888	0.472	0.625	0.788	1.046	0.524	0.724
Mn	-	0.089	0.110	0.114	-	0.099	0.103
Fe	0.225	0.170	0.335	0.257	0.248	0.216	0.242
Cu	-	-	-	0.086	-	0.078	0.082
Zn	0.119	0.114	0.198	0.168	0.163	0.180	0.157

Table 2. Uncertainty of XRF method with particulate matter on filter media

Element	Uncertainty ($\mu\text{g}/\text{filter}$)						Mean
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	
Na	1.393	1.338	1.435	1.518	1.357	1.374	1.402
Mg	0.703	0.693	0.698	0.702	0.690	0.697	0.697
Al	0.146	0.125	0.130	0.145	0.128	0.126	0.133
Si	0.205	0.149	0.160	0.200	0.158	0.154	0.171
P	0.041	0.042	0.047	0.053	0.041	0.041	0.044
S	0.224	0.271	0.405	0.691	0.220	0.232	0.341
Cl	0.031	0.029	0.038	0.034	0.033	0.037	0.033
K	0.032	0.034	0.051	0.064	0.035	0.036	0.042
Ca	0.040	0.034	0.038	0.051	0.034	0.034	0.038
Ti	0.018	0.018	0.018	0.019	0.018	0.018	0.018
V	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Cr	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016
Mn	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034
Fe	0.056	0.052	0.080	0.064	0.053	0.056	0.060
Ni	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008
Cu	0.014	0.014	0.015	0.015	0.014	0.015	0.014
Zn	0.016	0.017	0.023	0.020	0.017	0.020	0.019
As	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Se	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033
Br	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024
Rb	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017
Zr	0.055	0.056	0.055	0.056	0.055	0.055	0.055
Pb	0.041	0.042	0.043	0.045	0.042	0.042	0.043

가 검출한계 이하를 나타내었고, Na와 Cl의 경우에도 각각 3회의 시료가 검출한계 이하를 나타내었다. XRF를 이용하여 분석한 결과 검출한계 이상으로 나타난 원소성분은 Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Zr, Pb

등 23가지 성분이 분석되었다. XRF 분석시료 중 Se와 Rb 등이 검출한계 이하를 나타내는 경우가 많았다.

Table 3~5에 의하면 Na의 평균 농도는 ICP로 분석한 경우에 가장 높은 $0.254 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 다음으로 XRF가 $0.229 \mu\text{g}/\text{m}^3$, PIXE가 가장 낮은 $0.205 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Table 3. Airborne elemental concentrations obtained using ICP technique in $\text{PM}_{2.5}$

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						Mean	S.D.
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6		
Na	0.247	0.203	0.288	0.330	0.226	0.227	0.254	0.043
Mg	0.098	0.026	0.070	0.089	0.034	0.080	0.066	0.027
Al	0.267	0.068	0.127	0.209	0.078	0.110	0.143	0.072
K	0.110	0.099	0.431	0.636	0.097	0.085	0.243	0.214
Ti	0.035	0.030	0.033	0.043	0.031	0.036	0.035	0.004
Mn	b.d.	b.d.	0.010	0.010	b.d.	0.007	0.009	0.001
Fe	0.563	0.209	0.771	0.489	0.203	0.333	0.428	0.203
As	0.014	0.019	0.018	0.018	0.004	0.026	0.017	0.007
Se	0.014	0.015	0.031	0.017	b.d.	0.006	0.017	0.008
Pb	b.d.	b.d.	b.d.	0.038	0.009	0.004	0.017	0.015

b.d. = below detection

S.D. = standard deviation

Table 4. Airborne elemental concentrations obtained using PIXE technique in PM_{2.5}

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						Mean	S.D.
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6		
Na	b.d.	b.d.	0.300	0.178	b.d.	0.138	0.205	0.069
Mg	b.d.	b.d.	b.d.	0.113	b.d.	0.088	0.101	0.013
Al	0.175	0.080	0.109	0.274	0.095	0.126	0.143	0.066
Si	0.600	0.204	0.341	0.693	0.262	0.281	0.397	0.183
S	0.818	0.998	2.038	4.275	0.529	0.703	1.560	1.308
Cl	b.d.	b.d.	0.108	0.079	b.d.	0.072	0.086	0.016
K	0.153	0.210	0.532	0.718	0.136	0.193	0.324	0.221
Ca	0.233	0.106	0.182	0.364	0.176	0.137	0.200	0.083
Mn	b.d.	0.012	0.034	0.035	b.d.	0.023	0.026	0.009
Fe	0.223	0.149	0.669	0.367	0.179	0.203	0.298	0.180
Cu	b.d.	b.d.	b.d.	0.020	b.d.	0.010	0.015	0.005
Zn	0.026	0.031	0.031	0.113	0.034	0.096	0.055	0.035

b.d. = below detection

S.D. = standard deviation

Table 5. Airborne elemental concentrations obtained using XRF technique in PM_{2.5}

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						Mean	S.D.
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6		
Na	0.262	0.088	0.291	0.454	0.123	0.156	0.229	0.124
Mg	0.143	0.049	0.080	0.105	0.026	0.067	0.078	0.038
Al	0.339	0.090	0.136	0.253	0.114	0.098	0.172	0.092
Si	0.804	0.194	0.287	0.589	0.255	0.233	0.394	0.225
P	0.026	0.037	0.089	0.156	0.017	0.027	0.059	0.049
S	0.879	1.040	2.069	4.148	0.616	0.712	1.577	1.245
Cl	0.135	0.076	0.205	0.150	0.117	0.176	0.143	0.041
K	0.240	0.216	0.543	0.768	0.232	0.254	0.376	0.209
Ca	0.354	0.126	0.234	0.528	0.121	0.113	0.246	0.152
Ti	0.035	0.012	0.015	0.034	0.012	0.013	0.020	0.010
V	0.001	0.001	0.006	0.004	0.001	0.002	0.003	0.002
Cr	b.d.	0.001	0.003	0.001	b.d.	b.d.	0.002	0.001
Mn	0.015	0.013	0.038	0.038	0.011	0.020	0.023	0.011
Fe	0.350	0.184	0.807	0.461	0.195	0.257	0.376	0.215
Ni	0.002	0.001	0.003	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001
Cu	0.007	0.005	0.010	0.016	0.006	0.008	0.009	0.004
Zn	0.032	0.044	0.177	0.123	0.048	0.110	0.089	0.052
As	b.d.	b.d.	0.003	0.005	0.002	0.005	0.004	0.001
Se	b.d.	b.d.	0.006	b.d.	b.d.	b.d.	0.006	0.000
Br	0.002	0.001	0.007	0.013	0.003	0.005	0.005	0.004
Rb	b.d.	b.d.	0.002	0.004	b.d.	b.d.	0.003	0.001
Zr	0.004	0.006	0.003	0.008	0.004	b.d.	0.005	0.002
Pb	0.016	0.019	0.039	0.062	0.021	0.019	0.029	0.016

b.d. = below detection

S.D. = standard deviation

으로 나타났다. Mg의 경우에는 PIXE로 분석한 경우에 가장 높은 0.101 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 ICP와 XRF는 각각 0.066, 0.078 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 유사한 농도를 나타내었다. Si

와 S는 PIXE와 XRF에서만 분석이 가능한데 Si의 농도는 0.397, 0.394 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 S의 농도는 각각 1.560, 1.577 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 거의 같은 분석결과를 나타내

었다. Cl과 K농도에 대하여 PIXE와 XRF 결과를 비교한 결과 Cl의 농도는 0.086, 0.143 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 K의 농도는 각각 0.324, 0.376 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 PIXE에 비하여 XRF 농도가 높게 나타났다. 중금속인 Mn의 경우 ICP의 농도는 낮게 나타났으며 PIXE와 XRF의 농도는 거의 유사한 결과를 나타내었다. Fe의 분석결과는 ICP, PIXE, XRF에 대하여 각각 0.428, 0.298, 0.376 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 차이를 나타내었으며 중금속인 Cu와 Zn의 경우에는 PIXE와 XRF에서 분석되었으며 Zn의 농도는 두 가지 분석방법의 의한 결과가 많은 차이를 나타내었다.

CMB 수용모델 이용 시 여러 가지 배출원의 특성을 나타내는 지표원소(marker element)의 분석이 필수적이며 배출원별 주요 지표원소는 Table 6에 나타내었다^{8,9)}.

ICP를 이용한 분석방법에 의한 결과는 토양의 지표원소 중 가장 풍부한 Si, 오일연소시설에서 주로 배출되는 V, 소각로 지표원소인 Zn, Cu 등이 분석원리상 분석할 수 없거나 또는 검출한계 이하로 검출이 되지 않았다. 따라서 미세먼지의 오염원의 확인 및 기여도 연구를 위한 원소분석방법으로는 충분한 자료 확보가 어렵다는 것을 알 수 있다. PIXE를 이용한 분석방법에 의한 분석결과는 미세입자의 기본적인 배출원인 토양과 오일연소시설의 주요 지표원소는 분석되었으나, 해양입자의 지표원소 중 Na, Cl, 콘크리트의 주요 지표원

Table 6. Emission sources and their marker elements

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-making	Fe, Mn
Refineries	La, Ce, Na
Marine	Na, Cl
Limestone/concrete	Ca, Mg
Wood burning	K, OC, EC
Sulfide smelters	In

소인 Mg 등의 검출감도가 매우 낮게 나타났다. 또한 도시지역의 기본적인 배출원인 자동차의 지표원소인 Br 등이 검출되지 않았고, 소각로의 지표원소인 Cl 등의 검출감도가 매우 낮게 나타났다. XRF를 이용한 분석방법에 의한 분석결과는 토양의 지표원소인 Si, Al, Ca, Fe, Mn, Ti, 자동차 지표원소인 S, Br, Zn, 석탄 및 오일연소 화력발전소의 지표원소인 S, As, Se, V, Ni, 소각로 지표원소인 Cl, Zn, Cu, V, Mn, 철강산업의 지표원소인 Fe, Mn, 정유산업의 지표원소인 Na, 해양 지표원소인 Na, Cl, 콘크리트 지표원소인 Ca, Mg, 목재 연소 지표원소인 K 등이 분석되어 미세먼지의 오염원의 확인 및 기여도를 산출할 수 있는 CMB 수용모델 연구에 필요한 다양한 배출원에 대한 원소성분이 분석

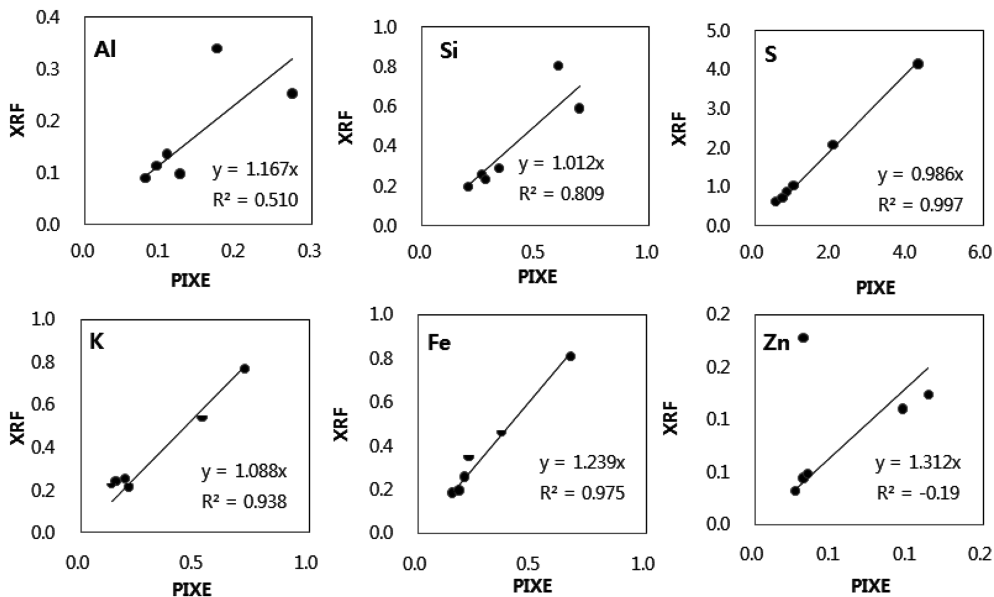


Fig. 2. Correlation between elemental concentrations determined by PIXE and XRF.

3.3. 분석방법별 원소농도 비교

PIXE와 XRF에 의해 동시에 분석된 PM_{2.5} 원소 중 전체 측정자료가 검출한계 이상으로 분석된 Al, Si, S, K, Fe, Zn의 분석 값을 비교하여 Fig. 2에 나타내었다.

분석방법별 결과를 비교한 원소 중 Si, S, K, Fe 등의 원소는 두 분석법 간의 분석결과가 잘 일치하고 있음을 알 수 있었고 Si, S 그리고 K의 경우에는 기울기가 1에 가까운 값을 나타내어 두 가지 분석결과가 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. Fe의 경우에는 관계식의 기울기가 크게 나타났고 이는 PIXE로 분석한 결과보다 XRF로 분석한 결과가 높게 나타났다는 것을 의미한다. Al의 분석결과는 PIXE보다 XRF가 높은 농도를 보였고, 두 가지 분석법의 차이가 크게 나타나서 결정계수가 낮게 나타났으며($R^2=0.510$), 이는 시료채취시의 유량변동이 커서 농도에 영향을 준 측면도 원인이라고 할 수 있다. Zn의 경우에는 3번째 시료의 차이가 크게 나타나 전체적으로 결정계수 값이 낮게 나타났으며($R^2=-0.19$), 다른 원소들과 마찬가지로 전체적으로 PIXE보다 XRF가 높은 농도를 나타내었다.

4. 결 론

미세먼지(PM_{2.5})의 원소분석방법의 측정불확도와 분석가능한 원소의 종류를 비교하여 배출원기여도 연구에 적합성 여부를 비교평가하기 위하여 ICP, PIXE 그리고 XRF 분석기기를 대상으로 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

측정된 원소에 대한 측정불확도를 비교한 결과 Na와 Mg의 경우 XRF에 비하여 PIXE의 측정불확도가 낮은 값을 가지는 것으로 나타났으며, Na와 Mg를 제외한 나머지 원소의 경우에는 PIXE에 비하여 XRF가 전체적으로 매우 낮은 측정불확도 값을 나타내었다.

미세먼지에 대한 원소분석결과 검출한계 이상으로 분석된 원소는 ICP의 경우 10가지, PIXE의 경우 12가지 그리고 XRF가 23가지 원소성분이 분석되었다. ICP의 경우 Si, S, Zn, Cu 등 중요한 지표원소가 검출되지 않았으며, PIXE의 경우 Na, Mg, Cl, Cu, Br, Ni 등 주요 지표원소가 검출한계 이하이거나 검출되지 않아서 배출원 기여도 연구를 위한 측정방법으로 사용하기에 한계를 가지는 것으로 나타났다.

분석방법별 원소농도결과를 비교한 결과 전체적으로 비교적 잘 일치하는 결과를 나타내었으며 농도는 PIXE

에 의한 농도보다 XRF에 의해 분석된 농도가 크게 나타나는 특징을 보였다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(R01-2007-000-20313-0).

참고문헌

1. K.L. Magliano, V.M. Hughes, L.R. Chinkin, D.L. Coe, T.L. Haste, N. Kumar and F.W. Lurmann "Spatial and temporal variations in PM10 and PM2.5 source contributions and comparison to emissions during the 1995 integrated monitoring study", *Atmos. Environ.*, 1999, 33, 4757-4773.
2. 강병욱, 이학성, 김희강 "수용모델을 이용한 청주시 미세입자(PM2.5)의 기여도 추정", *한국대기환경학회지*, 2000, 16(5), 477-485.
3. J.J. Schauer and G.R. Cass "Source apportionment of wintertime Gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers", *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34, 1821-1832.
4. E. Vega, V. Mugica, E. Reyes, G. Snchez, J.C. Chow and J.G. Watson "Chemical composition of fugitive dust emitters in Mexico City", *Atmos. Environ.*, 2001, 35, 4033-4039.
5. S.S. Park, M.S. Bae and Y.J. Kim "Chemical Composition and source apportionment of PM2.5 particles in the Sihwa area, Korea", *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 2001, 51(3), 393-405.
6. 이학성, 강충민, 강병욱, 이상권 "수용모델을 이용한 서울지역 미세입자(PM_{2.5})에 영향을 미치는 배출원 특성에 관한 연구", *한국대기환경학회지*, 2005, 21(3), 329-341.
7. T.J. Ward, L.R. Rinehart and T. Lange "The 2003/2004 Libby, Montana PM_{2.5} source apportionment research study", *Aerosol Science and Technology*, 2006, 40, 166-177.
8. J.C. Chow "Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles", *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 1995, 45, 320-382.
9. X. Huang, I. Olmez, N.K. Aras, and G.E. Gorden, "Emissions of trace elements from motor vehicles : potential marker elements and source composition profile", *Atmos. Environ.*, 1994, 28(8), 1385-1391.