

서울시 환경대기 미세먼지 중 희토류금속(Rare Earth Elements) 성분 조사

대기환경연구부 기후대기팀

엄정훈 · 신윤미 · 박찬구 · 어수미

Evaluation of Rare Earth Elements(REEs) in Atmospheric Fine Particles in Seoul, Korea

Climate and Air Quality Research Team

Jung-hoon Uhm, Yoon-mi Shin, Chan-koo Park and Soo-mi Eo

Abstract

Sixteen REEs(Rare Earth Elements) were analyzed for PM₁₀ and PM_{2.5} samples in Seoul. The REE concentrations in the atmosphere over Seoul were compared with the data from Beijing and Inner Mongolia. The amounts of Ce, La, Nd and Y were higher than that of the other elements. The total amount of REEs was about 80 times less than that in Bayan Obo, in Inner Mongolia, China. The order of concentration of REEs in PM₁₀ was the same as those in Bayan Obo and Beijing(in China, for total suspended solids). As for the ratio of PM₁₀ and PM_{2.5}, at the same sampling site and time, the mass of the sampled particulate of PM₁₀ was about 2 times higher than that of PM_{2.5}. The increased amounts of Ce and La were the same as well, while the amounts of Nd and Y were 10 times higher than those of PM_{2.5}.

Key words : PM₁₀, PM_{2.5}, REEs

서 론

희토류(稀土類, Rare Earth Elements) 금속이란 주기율표 상 57~71번인 란타넘계 원소 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 15종과 Y, Sc 2종을 합한 17종의 금속을 일컫는 용어로써, 화학적으로 안정적이

면서 열을 잘 전달해 첨단 전자 산업 및 의료기구, 석유화학 산업의 촉매로 널리 쓰인다. 특히 최근 에 하이브리드 자동차 전지, 풍력발전, 2차전지 등에 필수적 재료로 사용되며 사용량이 급증하고 있는 실정이다(9, 10).

희토류 금속은 사실상 이름과 달리 지각상에 존재량이 "Rare"하진 않으나 낮은 농도로 널리 존재

하여 채굴의 경제성이 없고 원소간 화학적, 물리적 성질이 비슷해 분리가 매우 어렵다. 또한 제련 과정에 환경오염 유발이 심각하여 미국 등 선진국에서는 채굴에 적극적 관심을 보이지 않았다. 풍부한 매장량과 더불어 이러한 이유로 현재 중국이 세계 희토류 공급시장에 절대적 우위를 점하고 있다(7, 9, 10).

우리나라의 경우 희토류 광산에 의한 토양, 수질 등의 오염은 없지만 세계최대의 희토류 광산설비가 있는 중국 내몽고 지역에서 불어오는 황사 및 편서풍의 영향으로 대기질이 영향을 받고 있다고 추정할 수 있다. 하지만 서울시 대기 중 미세먼지 내 희토류의 구성성분과 양을 확인한 바가 없어 PM10과 PM2.5 중 희토류 금속에 대한 농도 수준을 조사하고 또한 중국의 자료와 비교하여 원소별 농도 양상, 총량 등을 비교해 보기로 하였다.

시험 및 분석 방법

1. 시료 채취

2015년 9~11월 그림 1과 같이 서울시 대기오염 측정망 5지점(구로, 마포, 광진, 송파, 서초 측정소)에서 PM10, 2지점(종로, 광진 측정소)에서 PM2.5 시료를 채취하였다. PM10의 경우 하이볼륨에어샘플러(DHA-80, Digitel, Netherlands), PM2.5의 경우 로우볼륨에어샘플러(KN-L25P1, KNJ, Korea 및 LV-250R, Sibata, Japan)를 이용하여 각각의 유량 1,130 L/min, 16.7 L/min으



Fig. 1. Sampling Site of PM10 & PM2.5.

로 24시간 씩 채취하였다.

2. 시료의 전처리 및 분석

시료의 전처리는 대기오염공정시험방법의 '환경 대기 중 금속-유도결합플라즈마 원자발광분광법 (Metals in Ambient air - Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry)'에 의거하여 수행하였다(1). 분석절차는 시료여지를 세라믹 가위로 조각낸 후 5.5% 질산/16.7% 염산 혼합액 10 mL를 가하여 마이크로파 웨이브(Qwave 2000, Question Technologies Corp., Canada)로 180°C로 가열한 후 4.5 μm 필터를 이용하여 고형물을 거르고 25 mL로 Volume-up 하였다.

정량을 위한 표준물질은 AccuStandard에서 판매하는 MISA-01-1 표준물질을 이용하였으며, 자연계에서 극히 희귀한 Pm(프로메튬)을 제외한 16종의 희토류 금속이 100 mg/L 포함되어 있다. 분석 역시 이들 물질에 대하여 수행하였다.

분석은 ICP-MS(iCAP Q, Thermo Scientific, Germany)를 이용하였다.

결과 및 고찰

2015년 9월 PM10 18개(광진 5개, 송파 4개, 구로 3개, 마포 3개, 서초 3개) 시료, 9~11월 PM2.5 42개 시료(종로, 광진 9월 각 9개, 10월 각 11개, 11월 각 1개)에 대하여 Sc 등 총 16개 희토류 금속에 대한 분석을 실시하였다. 미세먼지의 기원을 밝히기 위해서는 먼지 중량당 희토류금속의 함유량을 계산하여 각 지역이나 발생원의 먼지 중 함유량과 비교하는 방법이 필요하지만, 중국 등에서 발표한 자료에는 공기 체적당 희토류금속에 대한 값으로 표현되어 있어 비교를 위하여 결과 계산방식을 ng/m³으로 통일하였다. 아울러 환경 중 희토류에 대한 연구는 중국을 제외하고는 많이 이루어지고 있지 않다.

표 1에서 PM10 및 PM2.5에 대하여 원소별 평균, 표준편차, 최대, 최소값을 나타내었다.

원소별 검출량은 PM10의 경우 Ce > La > Nd > Y의 순이었고, PM2.5의 경우 Ce > La > Y > Nd

의 순으로, 4개 원소들이 PM10의 경우 희토류 전체의 73%, PM2.5의 경우 45%를 차지하였다. 아울러 Heavy REEs로 구분되기도 하는 큰 원자번호를 가진 Gd 이후의 원소들의 검출량은 매우 낮

Table 1. REEs concentrations(ng/m^3) in atmospheric particles in Seoul, Korea

	PM10				PM2.5			
	Average	Standard deviation	Maximum	Minimum	Average	Standard deviation	Maximum	Minimum
Sc	0.032	0.014	0.068	0.015	0.011	0.006	0.027	N.D
Y	0.089	0.046	0.184	0.034	0.051	0.051	0.539	0.002
La	0.183	0.092	0.433	0.085	0.145	0.094	0.900	0.012
Ce	0.323	0.162	0.770	0.146	0.165	0.097	1.150	0.018
Pr	0.035	0.017	0.083	0.017	0.010	0.005	0.021	0.001
Nd	0.130	0.062	0.307	0.062	0.031	0.016	0.066	0.005
Sm	0.022	0.010	0.052	0.010	0.006	0.003	0.013	0.001
Eu	0.006	0.002	0.012	0.002	0.001	0.0005	0.003	N.D
Gd	0.019	0.009	0.043	0.009	0.004	0.002	0.011	0.001
Tb	0.003	0.001	0.006	0.001	0.001	0.001	0.003	N.D
Dy	0.014	0.006	0.032	0.006	0.004	0.002	0.009	0.001
Ho	0.003	0.001	0.006	0.001	0.001	0.001	0.003	N.D
Er	0.007	0.003	0.016	0.003	0.002	0.001	0.006	N.D
Tm	0.001	0.0005	0.002	N.D ¹⁾	0.001	0.001	0.002	N.D
Yb	0.007	0.003	0.015	0.003	0.002	0.001	0.004	N.D
Lu	0.001	0.0004	0.002	N.D	0.001	0.0003	0.001	N.D

1) N.D : Non Detected

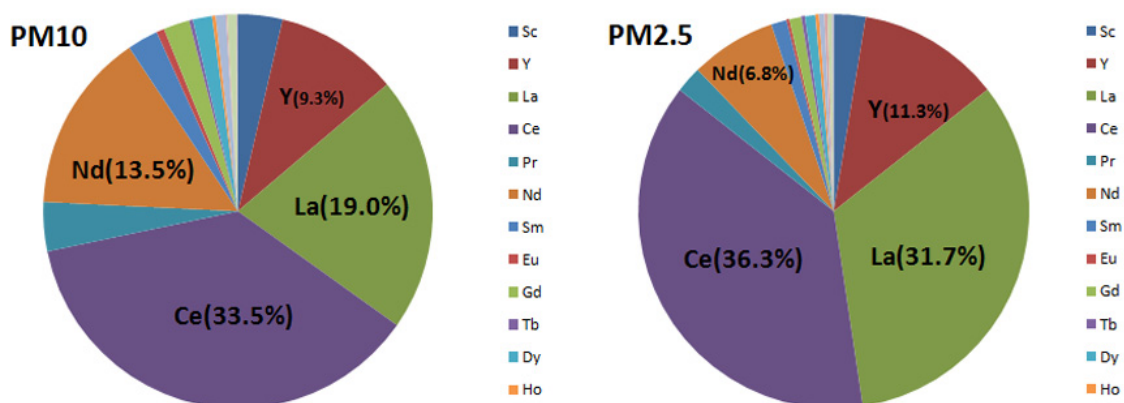


Fig. 2. Comparison of each REEs composition for PM10 & PM2.5.

Table 2. The industrial usage and abundance ratio at earth-crust for some REEs(11, 12)

Atomic number	Element	Symbol	Use	Abundance ratio at earth-crust
21	Scandium	Sc	Aerospace framework, High-intensity street lamps, High performance equipment	0.0025
37	Yttrium	Y	TV sets, Cancer treatment drugs, Enhances of alloys	0.0031
57	Lanthanum	La	Camera lenses, Battery-electrodes, Hydrogen Storage	0.0032
58	Cerium	Ce	Catalytic converters, Colored Glass, Steel production	0.0046
59	Praseodymium	Pr	Super-strong magnets, Welding goggles, Lasers	0.00095
60	Neodymium	Nd	Extremely strong permanent magnets, Microphones, Electricmotors of hybrid automobiles, Laser	0.0038

았다. 그림 2에 희토류 원소들의 평균값에 대한 비교도형과 표 2에 검출량이 많은 원소에 대한 사용처 및 토양 지각의 존재비를 나타내었다.

서울시 대기를 대상으로 조사한 값은 중국의 대규모 희토류 광산이 있는 내몽고 바오타우 북부 바이원얼보(Bayan Obo)지역에서 측정된 값에 비하여 PM10의 경우 La, Ce 등은 최고 1/100값을 보였으며, 희토류 원소 총합의 경우 약 1/80값을 나타내었다(3). 원소별 검출량의 순위는 이번 조사결과와 같았다. 또한 중국 베이징에서 조사된 값과 비교하면, 총량에 대하여는 먼지 포집방식이 총부유먼지 포집방식이어서 직접 비교는 어렵지만 농도가 가장 높은 원소들에 대한 순위는 동일하였으며(4), 네덜란드 Delft 지역에서 조사한 바도 순위가 같았다(7). 가장 농도가 높았던 4가지 Ce, La, Nd, Y 4가지 원소는 희토류 원소들 중 지각 내 존재비율이 가장 큰 원소들이기도 하여 대기 중 존재량이 많은 것으로 추정되지만, 존재비가 약 1/5인 Pr의 농도가 Ce와 비슷한 것으로 미루어 상업적 사용으로 말미암아 대기 중 희토류의 농도비가 지각과 같지 않음을 확인할 수 있었다. 아울러 한국 대전지역에서 황사기간 중 대기시료와 인근 토양에 대한 희토류 농도 및 경향을 조사한 결과 황사기간 미세먼지 내 희토류 금속은 중국의 요인이 크다고 밝힌바 있다(8).

다음으로 PM10과 PM2.5의 비교를 위하여 광진 Site에서 같은 날 채취·분석한 시료(9월 3개 시료)에 대한 비교값을 표 3에 나타내었다.

가장 많은 양이 검출되는 Ce, La 등의 원소는 PM10의 값이 PM2.5에 비하여 약 2배 많았다. 이때 포집된 먼지의 무게 차이는 1.8~2.4배로서, 증가된 포집 먼지의 질량과 희토류 원소 증가치가 비슷한 값을 보였다. 하지만 Y, Nd의 경우는 10배 이상 차이가 PM10과 PM2.5의 발생원이 다를 것을 시사한다. 이후 대기질의 변화, 먼지 중량과 희토류 금속과의 관계 등에 대한 추가 조사 및 발생원에 대한 고찰이 필요하다 판단된다.

결론

서울시 대기 중 PM10과 PM2.5에 대하여 희토류 금속 16종을 분석하였다. 원소별 검출량은 PM10의 경우 Ce>La>Nd>Y의 순이었고, PM2.5는 Ce>La>Y>d의 순이었다.

PM10의 경우 중국의 희토류 광산지역의 대기 중 값에 비하여 원소별 총합은 1/80 수준이며, 원소별 검출 순위는 같았다. 총부유먼지(TSP)에 대한 조사결과이지만 검출 순위는 중국의 베이징이나 네덜란드의 Delft 지역도 역시 동일하였다.

Table 3. The comparison of PM10 & PM2.5 at Gwang-jin sampling site (unit : ng/m³)

Particulate conc.	PM10		PM2.5	
	11,139~20,531		6,072~8,416	
	Average	Standard deviation	Average	Standard deviation
Sc	0.027	0.010	0.005	0.002
Y	0.065	0.028	0.005	0.002
La	0.148	0.055	0.096	0.134
Ce	0.264	0.103	0.123	0.161
Pr	0.030	0.011	0.003	0.001
Nd	0.109	0.041	0.010	0.004
Sm	0.019	0.008	0.002	0.001
Eu	0.005	0.002	0.001	0.000
Gd	0.016	0.006	0.002	0.001
Tb	0.002	0.001	N.D	-
Dy	0.012	0.005	0.001	0.000
Ho	0.002	0.001	N.D	-
Er	0.006	0.002	0.001	0.000
Tm	0.001	0.000	N.D	-
Yb	0.006	0.002	0.001	-
Lu	0.001	0.000	N.D	-

기상학적 요인에 의해 중국의 영향을 많이 받고 있는 우리나라의 경우도 중국의 영향이 있으리라 추정되지만 정량적 평가를 위해서는 토양에 대한 조사 및 면밀한 기상조건 확인 등 종합적 평가가 필요할 것이다.

이번 조사에서 가장 많이 검출된 4가지 원소는 지각 중 가장 많이 존재하는 희토류원소들이었지만, 토양 내 존재비가 약 1/5인 Pr의 농도가 Ce의 값과 비슷하여 Pr 등에 대한 인위적 오염요인이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

또한 같은 위치, 같은 날 채취한 PM10과 PM2.5의 포집된 먼지의 질량차이가 2배 전후일 때 Ce, La의 경우 역시 약 2배의 농도차이를 보였으나 그 다음으로 검출량이 많았던 Nd, Y의 경우 PM10에서 약 10배 많은 값을 보여 먼지 입경 별로 발생원에 차이가 있음을 시사하였다.

참고문헌

1. 환경부 : 대기오염공정시험방법, ES 01450.2, 2007
2. Yuefei Zhang, Zucheng Jiang, Man He and Bin Hu : Determination of trace rare earth elements in coal fly ash and atmospheric particulates by electro-thermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with slurry sampling. Environmental Pollution, 148: 459~467, 2007.
3. Lingqing Wang, Tao Liang, Qian Zhang and Kexin Li : Rare earth element components in atmospheric particulates in the Bayan Obo mine region. Environ-

- mental Research, 131:64~70, 2014.
4. Wang, CX, Zhu, W, Peng, A and Guichreit, R : Comparative studies on the concentration of rare earth elements and heavy metals in the atmospheric particulate matter in Beijing, China, and in Delft, the Netherlands. *Environment International*, 26:309~313, 2001.
 5. M. Lahd Geagea, P. Stille, M. Millet and Th. Perrone : REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions. *Science of the Total Environment*, 373:404~419, 2007.
 6. Dominique Aubert, Peter Stille, Anne Probst, Franc, Ois Gauthier-Lafaye, Laurent Pourcelot and Mireille Del Nero : Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(19):3339~3350, 2002.
 7. Chunxia Wang, W. Zhu, Zijian Wang and R. GuicheritRare : Earth Elements and Other Metals in Atmospheric Particulate Matter in the Western Part of The Netherlands. *Water, air, and soil pollution*, 121(1):109~118, 2000.
 8. 이승구, 염승준 : 대전지역 황사(아시아 먼지) 내 희토류원소 분포도의 지구화학적 특성-근원지 규명을 위한 초기연구. *Jour. Petrol. Soc. Korea*. 17(1):44~50, 2008.
 9. John Seaman : Rare earths and clean energy : Analyzing China's upper hand. Ifri, 2010.
 10. KBCC : 희토류 자료 보고서. http://www.kbcc.asia/bbs/board.php?bo_table=b05&wr_id=24, 2011
 11. 김한울 : 희토류 이야기. *한국광물자원공사 사보*, 206:12~15, 2014.
 12. How are rare earths used? : <http://www.namibiarareearth.com/rare-earth-industry.asp>