

Article

동북아시아 초미세먼지의 희토류 원소 특성 비교: 북경과 광주

정 석¹⁾ · 이지영²⁾ · 박상희³⁾ · 양민준⁴⁾ · 장혜정⁵⁾ · 류종식⁶⁾†

Rare Earth Elements of Atmospheric Particulates (PM_{2.5}) in Northeast Asia: Beijing and Gwangju

Seok Jeong¹⁾ · Jiyeong Lee²⁾ · Sanghee Park³⁾ ·
Minjune Yang⁴⁾ · Hyejung Chang⁵⁾ · Jong-Sik Ryu⁶⁾†

Abstract: Rare earth elements (REEs) have been used as one of power tracers for understanding geological and environmental changes due to their similar physico-chemical properties. In this study, we investigated the characteristics of rare earth elements in atmospheric particulates (PM_{2.5}) collected in Beijing and Gwangju during January 2018. The total concentrations of REEs in the Beijing samples were about 16X higher than those in Gwangju samples, and both samples are enriched in light REE than heavy REE, up to 8-10 times. The Post Archean Australian Shale (PAAS)-normalized pattern showed that both samples are enriched in Eu, Tb, and Er, and displayed positive Eu but negative Ce anomalies. The elemental correlations indicate that both samples originated from China desert and Loess plateau as well as cities surrounding Beijing. This study suggests that REEs in PM_{2.5} can be used as a powerful proxy of revealing the difference between China and Korea, and provide basic information on the source and transport of PM_{2.5}.

Key Words: Atmospheric particulate (PM_{2.5}), Rare earth elements, Source, Beijing, Gwangju

Received October 6, 2022; Revised October 9, 2022; Accepted October 11, 2022; Published online October 31, 2022

¹⁾ 부경대학교 지구환경시스템과학부 지구환경과학전공 석사과정생(Master Student, Department of Earth and Environmental Sciences, Division of Earth Environmental System Science, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea)

²⁾ 부경대학교 지구환경시스템과학부 지구환경과학전공 박사수료생(PhD Candidate, Department of Earth and Environmental Sciences, Division of Earth Environmental System Science, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea)

³⁾ 한국기초과학지원연구원 연구장비운영부 연구원(Researcher, Center for Research Equipment, Korea Basic Science Institute, Daejeon, Republic of Korea)

⁴⁾ 부경대학교 지구환경시스템과학부 지구환경과학전공 부교수(Associate Professor, Department of Earth and Environmental Sciences, Division of Earth Environmental System Science, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea)

⁵⁾ 한국과학기술연구원 첨단분석센터 책임연구원(Principal Researcher, Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Republic of Korea)

⁶⁾ 부경대학교 지구환경시스템과학부 지구환경과학전공 조교수(Assistant Professor, Department of Earth and Environmental Sciences, Division of Earth Environmental System Science, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea)

† Corresponding Author: Jong-Sik Ryu (jongsikryu@pknu.ac.kr)

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

요약: 희토류 원소(rare earth elements, REEs)는 유사한 물리적·화학적 성질을 가지고 있어 지질학적 환경변화를 해석하는 유용한 도구로 사용되고 있다. 이번 연구에서는 2018년 1월 한 달간 북경 및 광주광역시에서 포집된 초미세먼지 내 희토류 원소의 특성을 비교하였다. 북경 및 광주 초미세먼지 내 총 희토류 원소 농도는 북경이 광주보다 약 16배 높았으며 두 지역 모두 경희토류가 중희토류에 비해 8-10배 이상 부화되었다. Post Archean Australian Shale (PAAS) 표준화 분포 패턴을 통해 북경과 광주 초미세먼지는 Eu, Tb, Er이 다른 원소보다 부화된 양상을 보였고, 두 지역 모두 양(+)의 Eu 이상치와 음(-)의 Ce 이상치가 나타났다. 희토류 원소 간 상관관계를 통해 북경과 광주의 초미세먼지는 중국 사막 및 황토 고원과 북경 주변 도시(Zhangbei, Fengning, Miyun)의 영향을 받는 것으로 나타났다. 이번 연구를 통해 초미세먼지 내 희토류 원소는 국가 간 미세먼지의 차이를 밝힐 수 있는 중요한 지시자로 활용될 수 있으며, 국내 미세먼지 기원 및 이동에 대한 보다 명확한 정보를 제공하는 유용한 도구로 활용될 것으로 판단된다.

1. 서론

미세먼지란 일반적으로 대기 중에 떠다니거나 흩날려 내려오는 입자상 물질을 말하는데, 석탄이나 석유 등의 화석연료를 태울 때 공장이나 자동차 등의 배출가스에 의해 많이 발생하지만 중국 북부의 황토 지대 혹은 사막에서 바람에 의하여 발생하기도 한다. 특히, 초미세먼지(PM_{2.5})로 이루어진 스모그는 태양 빛을 막아 농사량 감소로 이르게 되어 삶의 질을 하락시키거나 호흡을 통해 인체 내에 흡입되면 심각한 건강 문제를 일으킬 수 있다(Janssen *et al.*, 2013; Schneidmesser *et al.*, 2015; Harrison *et al.*, 2017; Manojkumar *et al.*, 2019). 이러한 미세먼지로 인한 악영향 때문에 최근 전 세계적으로 미세먼지에 관련된 연구가 증가하는 추세이다.

국제 순수·응용 화학 연합(IUPAC)에서 정의한 희토류 원소(rare earth elements, REEs)는 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란타넘(La)부터 루테튬(Lu)까지의 란탄족 15개 원소를 포함하고, 경(light REE; LREE; La-Sm)·중(heavy REE; HREE; Eu-Lu) 희토류로 구분된다(Wall, 2014). 희토류 원소는 일반적으로 +3가의 원자가를 갖고 원자번호가 증가하면서 이온 반경은 감소한다. 원자번호에 따라 희토류 원소의 지구화학적 특성이 연속적으로 변화하는 것을 이용하여 화성암의 분화와 기원 추적 등 지질과학과 환경과학 분야에서 널리 활용되고 있다(Taylor and McLennan, 1985; Johannesson *et al.*, 1995, 1996, 1997; Dia *et al.*, 2000; Monecke *et al.*, 2007). 희토류 원소 중 예외적으로 두 원소(Eu과 Ce)는 산화-환원 환경에 영향을 받아 산화수가 변하며 이때 원소의 분포에서 이상(anomaly)이 발생한다(Takahashi *et al.*, 2000; Shimizu *et al.*,

2001; Lee *et al.*, 2003). 예를 들어, Eu의 경우에 환원환경에서 +2의 산화수를 갖게 되어 사장석의 Ca²⁺나 K-장석의 K⁺ 이온을 교대한다. 또한 Ce은 산화환경에서 +4의 원자가를 갖게 되어 해수에서 침전된 탄산염의 Ce 이상치를 유발시킨다.

이러한 희토류 원소의 특성을 다양한 환경물질(미세먼지, 토양, 수질 등)에 적용하여 지구화학적 환경변화를 해석하는 연구가 국내외에서 널리 수행되고 있다(Taylor and McLennan, 1985; Johannesson *et al.*, 1995, 1996, 1997; Dia *et al.*, 2000; Monecke *et al.*, 2007; Lee and Yeum, 2008). 특히 국내에서는 대전에서 포집된 황사 내 희토류 원소를 이용한 근원지 규명 연구(Lee and Yeum, 2008)와 제주도에서 포집된 미세먼지 내 희토류 원소를 이용한 중국 기원 광물성 먼지의 지화학 추적자 개발에 관한 연구(Lee *et al.*, 2019) 등이 보고되었다. 그러나, 동일 시기에 포집된 미세먼지에 대한 국가 간 비교 연구는 아직 전무하며, 이번 연구에서는 중국 북경과 대한민국 광주광역시에서 2018년 1월간 포집된 초미세먼지 내 희토류 원소 특성 비교 및 기원 추적에 적용 가능성을 통하여 국내 미세먼지 기원 및 이동에 대한 보다 명확한 정보를 제공하는 유용한 도구로 활용될 것으로 판단된다.

2. 연구 방법

1) 연구 지역

북경 초미세먼지는 중국의 북경대학교 창핑캠퍼스(Peking University Chanping Campus, PKU CP)에서 포집되었다. 창핑 지역은 북경의 북서쪽에 위치하며 17개의

Table 1. Concentrations of rare earth elements of blank filters (Unit: µg/kg)

Sample (Date)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	LREE	HREE	TREE
PKU CP																	
2018.01.03	0.27	0.83	0.04	0.15	0.03	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.02	<0.01	0.02	<0.01	1.32	0.16	1.48
2018.01.10	0.22	0.44	0.04	0.17	0.03	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01	0.90	0.15	1.05
2018.01.17	0.21	0.37	0.04	0.15	0.03	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01	0.80	0.14	0.94
2018.01.24	0.29	0.59	0.07	0.24	0.05	0.02	0.06	0.01	0.06	0.01	0.03	<0.01	0.02	<0.01	1.25	0.22	1.47
2018.01.31	0.59	1.30	0.15	0.56	0.11	0.02	0.12	0.02	0.08	0.01	0.04	<0.01	0.03	<0.01	2.70	0.34	3.04
Average (n=5)	0.32	0.70	0.07	0.25	0.05	0.02	0.06	0.01	0.05	0.01	0.02	<0.01	0.02	<0.01	1.39	0.20	1.59
GIST																	
2018.01.03	0.05	0.11	0.01	0.04	0.02	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.24	0.10	0.33
2018.01.10	0.04	0.10	0.01	0.04	0.02	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.21	0.09	0.30
2018.01.17	0.05	0.11	0.01	0.04	0.02	0.01	0.03	<0.01	0.03	<0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.22	0.10	0.32
2018.01.24	0.09	0.27	0.02	0.08	0.03	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01	0.49	0.15	0.64
2018.01.31	0.06	0.14	0.01	0.05	0.02	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01	0.29	0.13	0.42
Average (n=5)	0.06	0.15	0.01	0.05	0.02	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.29	0.11	0.40

마을에 594,903명의 인구가 거주하고 있고, 겨울 기간에 다양한 지역적인 연소 오염원(석탄, 교통 등)이 존재한다(Park *et al.*, 2021). 광주광역시 초미세먼지는 광주광역시 광주과학기술원(Gwangju Institute of Science and Technology, GIST)에서 포집되었고, 광주과학기술원 주변에는 다양한 연구시설 및 산업단지와 고속도로가 존재한다.

미세먼지 이동은 계절성 풍향에 영향을 받으며 두 도시간 지리적 특성과 풍향에 따른 미세먼지의 이동성을 고려할 때 대한민국은 1월에 카자흐스탄, 몽골, 중국으로부터 전 고도에 걸쳐 미세먼지 유입이 일어난다(Vellingiri *et al.*, 2015; Park and Shin, 2017). 또한 중국에서도 겨울에는 러시아, 몽골을 비롯한 북서쪽지역에서 유입되는 미세먼지 비중이 높으며(Yao *et al.*, 2016; Park and Shin, 2017), 2018년도 1월에 북경은 빠른 북서풍과 느린 북풍에 가장 큰 영향을 받았으며 느린 서풍과 빠른 북풍에 영향을 받았다. 또한 광주는 빠른 북서풍과 서풍에 큰 영향을 받았으며 빠른 북풍과 느린 서풍 및 북서풍, 남서풍에도 영향을 받았다(Park *et al.*, 2021).

2) 시료 채취

PM_{2.5}의 포집과 측정은 2018년 1월간 진행되었고, 북경대학교에서는 four-channel mini-volume sampler (TH-

16A, Wuhan Tianhong Instruments, Wuhan, China)와 high-volume sampler (TH-1000C, Wuhan Tianhong Instruments, China)를 이용하였고, 광주과학기술원에서는 세 개의 mini-volume samplers (URG-2000-30EH, URG, Chapel Hill, NC, USA)와 두 개의 high-volume samplers (TE-6001-2.5I, Tisch Environmental, Cleves, OH, USA and HV-RW, Sibata, Soka, Japan)를 이용하였다. 포집 시 사용한 필터는 석영 필터(20×25 cm)이며, 북경에서는 09:00-08:30 (23.5 h), 광주에서는 10:00-09:30 (23.5 h) 동안 포집하였다.

3) 전처리 및 분석

석영 필터를 5×5 cm 크기로 잘라 미국 환경 보호청 (Environmental Protection Agency, EPA)에서 제시한 왕수(중류수:염산:질산 = 14:3:1) 추출법을 이용하여 필터에 포집된 미세먼지 내 희토류 원소를 추출한 후 2% 질산으로 희석하였다. 희토류 원소 농도는 한국기초과학지원연구원의 유도결합 플라즈마 질량분석기 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS, iCAP-TQ, Thermo Elemental, USA)를 이용해 분석하였고, 검출한계는 < 0.01 µg/kg였다. 지역별 총 5개의 공 필터를 시료와 같은 방법으로 용해 후 분석하였고 미세먼지 분석 결과에서 제외하였다. 공 필터 내 희토류 원소 함량은 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 토의

1) 미세먼지 내 희토류 특성 비교

두 국가 간 미세먼지 내 희토류 원소 농도를 총희토류 (Total REE; TREE), 경희토류(LREE), 중희토류(HREE)로 구분하여 특성을 비교하였다.

(1) 희토류 농도 특성

광주 미세먼지 내 총희토류 평균 농도는 4.63 µg/kg, 경희토류 4.20 µg/kg, 중희토류 0.43 µg/kg였으며, 북경 미세먼지 내 총희토류 평균 농도는 74.1 µg/kg, 경희토류 67.5 µg/kg, 중희토류 6.66 µg/kg였다(Table 2). 광주에 비해 북경 미세먼지 내 희토류 농도는 총희토류, 경희토류, 중희토류 모두에서 약 16배의 차이를 보였다.

Table 2. Concentrations of rare earth elements in the atmospheric particulates collected at Beijing and Gwangju cities (Unit: µg/kg)

Sample (Date)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	LREE	HREE	TREE
PKU CP																	
2018.01.03	2.68	5.42	0.61	2.23	0.39	0.17	0.41	0.06	0.31	0.06	0.32	0.02	0.12	0.02	11.3	1.48	12.8
2018.01.04	4.97	10.3	1.42	5.07	0.75	0.20	0.81	0.11	0.63	0.11	0.54	0.04	0.24	0.03	22.5	2.70	25.2
2018.01.05	5.03	10.5	1.24	4.53	0.73	0.44	0.75	0.10	0.53	0.10	0.48	0.03	0.22	0.03	22.0	2.69	24.7
2018.01.06	4.85	9.84	1.29	4.69	0.67	0.24	0.76	0.11	0.58	0.10	0.44	0.04	0.23	0.03	21.4	2.53	23.9
2018.01.07	9.11	18.7	2.16	7.70	1.27	0.59	1.26	0.18	0.84	0.16	0.67	0.06	0.35	0.05	39.0	4.17	43.1
2018.01.08	36.4	72.9	8.38	29.7	4.87	2.58	4.67	0.68	3.10	0.52	2.93	0.19	1.22	0.18	152	16.1	168
2018.01.09	11.6	23.8	2.77	10.2	1.71	1.04	1.67	0.24	1.18	0.20	1.03	0.07	0.44	0.06	50.0	5.92	56.0
2018.01.10	2.90	5.85	0.70	2.63	0.47	0.15	0.49	0.07	0.35	0.08	0.19	0.02	0.13	0.02	12.6	1.49	14.1
2018.01.11	3.86	7.63	0.86	3.27	0.57	0.19	0.59	0.08	0.43	0.08	0.22	0.03	0.17	0.03	16.2	1.82	18.0
2018.01.12	7.16	13.8	1.49	5.36	0.78	0.20	0.80	0.13	0.60	0.10	0.28	0.04	0.23	0.03	28.6	2.41	31.0
2018.01.13	8.77	16.6	1.89	6.79	1.17	0.37	1.14	0.17	1.62	0.16	0.41	0.05	0.34	0.05	35.2	4.32	39.6
2018.01.14	12.8	24.5	2.89	10.3	1.74	0.52	1.76	0.25	1.28	0.22	0.68	0.08	0.46	0.07	52.2	5.32	57.5
2018.01.15	27.6	56.5	6.60	23.7	3.92	1.12	4.03	0.55	2.62	0.48	1.29	0.17	0.99	0.14	118	11.4	130
2018.01.16	39.2	82.2	9.23	33.8	5.22	1.24	5.45	0.68	3.29	0.60	1.69	0.21	1.27	0.19	170	14.6	184
2018.01.17	16.4	34.4	3.82	13.9	2.19	0.51	2.17	0.39	1.35	0.25	0.84	0.09	0.55	0.08	70.7	6.23	77.0
2018.01.18	5.53	11.4	1.30	4.76	0.75	0.19	0.77	0.10	0.50	0.08	0.23	0.03	0.19	0.03	23.8	2.12	25.9
2018.01.19	10.1	20.3	2.17	7.81	0.99	0.62	1.08	0.13	0.57	0.09	0.35	0.03	0.22	0.03	41.3	3.12	44.4
2018.01.20	11.3	22.5	2.54	9.29	1.45	0.36	1.42	0.19	0.98	0.17	0.45	0.06	0.37	0.06	47.1	4.04	51.1
2018.01.21	12.2	24.0	2.67	9.64	1.61	0.41	1.61	0.21	1.19	0.19	0.66	0.07	0.42	0.06	50.1	4.83	54.9
2018.01.22	16.8	33.8	3.88	13.7	2.24	0.72	2.30	0.30	1.46	0.26	0.92	0.10	0.57	0.09	70.3	6.71	77.0
2018.01.23	18.3	37.6	4.22	15.2	2.51	2.03	2.54	0.33	1.62	0.29	1.19	0.11	0.64	0.09	77.9	8.83	86.7
2018.01.24	9.56	20.0	2.22	8.14	1.28	0.39	1.31	0.27	0.83	0.15	0.53	0.05	0.34	0.06	41.2	3.94	45.1
2018.01.25	5.88	11.8	1.41	5.25	0.85	0.31	0.89	0.14	0.60	0.12	0.38	0.04	0.24	0.04	25.2	2.76	27.9
2018.01.26	9.66	19.3	2.24	8.17	1.36	0.40	1.45	0.22	1.14	0.19	0.55	0.07	0.43	0.06	40.7	4.50	45.2
2018.01.27	20.5	41.3	4.67	17.2	2.89	0.79	2.99	0.44	2.16	0.37	1.08	0.13	0.81	0.12	86.6	8.89	95.5
2018.01.28	64.4	131	14.9	54.0	9.18	2.45	9.43	1.77	5.97	1.09	3.89	0.39	2.36	0.36	273	27.7	301
2018.01.29	25.1	50.4	5.71	20.7	3.28	1.09	3.31	1.22	2.07	0.38	1.78	0.13	0.85	0.13	105	11.0	116
2018.01.30	33.2	68.5	7.61	27.8	4.26	1.49	4.43	0.75	2.60	0.46	1.81	0.17	1.00	0.15	141	12.9	154
2018.01.31	28.1	56.3	6.46	22.9	3.43	0.90	3.59	0.50	2.09	0.38	1.07	0.13	0.79	0.12	117	9.55	127
2018.02.01	14.4	29.0	3.42	12.5	2.03	0.50	2.07	0.34	1.30	0.23	0.67	0.08	0.50	0.08	61.3	5.76	67.1
Average (n=30)	15.9	32.3	3.69	13.4	2.15	0.74	2.20	0.36	1.46	0.25	0.92	0.09	0.56	0.08	67.5	6.66	74.1

Table 2. Continued

Sample (Date)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	LREE	HREE	TREE
GIST																	
2018.01.03	1.05	1.94	0.19	0.73	0.14	0.05	0.17	0.02	0.10	0.02	0.05	0.01	0.05	0.01	4.05	0.46	4.51
2018.01.04	1.78	3.08	0.34	1.21	0.21	0.07	0.26	0.03	0.14	0.03	0.07	0.01	0.07	0.03	6.62	0.73	7.35
2018.01.05	0.66	1.07	0.11	0.38	0.08	0.02	0.09	0.01	0.05	0.01	0.03	<0.01	0.03	<0.01	2.29	0.25	2.54
2018.01.06	0.68	1.21	0.14	0.49	0.09	0.03	0.11	0.01	0.07	0.01	0.04	<0.01	0.03	<0.01	2.61	0.31	2.92
2018.01.07	0.63	1.08	0.11	0.37	0.07	0.02	0.10	0.02	0.07	0.01	0.04	<0.01	0.03	<0.01	2.26	0.29	2.55
2018.01.08	1.04	1.52	0.16	0.55	0.09	0.02	0.10	0.01	0.07	0.01	0.03	<0.01	0.03	<0.01	3.35	0.28	3.63
2018.01.09	0.60	0.90	0.10	0.34	0.06	0.01	0.07	0.01	0.04	0.01	0.02	<0.01	0.02	<0.01	2.00	0.18	2.18
2018.01.10	0.32	0.62	0.05	0.20	0.04	0.02	0.07	0.01	0.05	0.01	0.02	<0.01	0.02	<0.01	1.23	0.20	1.43
2018.01.11	0.26	0.42	0.04	0.13	0.03	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01	0.89	0.14	1.03
2018.01.12	0.38	0.56	0.04	0.17	0.04	0.03	0.04	0.02	0.03	0.01	0.02	<0.01	0.02	<0.01	1.20	0.18	1.38
2018.01.13	0.70	1.01	0.08	0.28	0.06	0.04	0.08	0.02	0.06	0.01	0.03	<0.01	0.02	<0.01	2.14	0.25	2.39
2018.01.14	0.78	1.02	0.08	0.34	0.07	0.02	0.09	0.01	0.06	0.01	0.03	<0.01	0.02	<0.01	2.30	0.25	2.55
2018.01.15	0.73	1.12	0.10	0.35	0.06	0.03	0.08	0.01	0.06	0.01	0.03	<0.01	0.02	<0.01	2.36	0.25	2.61
2018.01.16	0.24	0.41	0.03	0.10	0.03	0.01	0.03	0.01	0.03	<0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.82	0.11	0.92
2018.01.17	0.94	1.76	0.17	0.65	0.12	0.03	0.12	0.02	0.08	0.01	0.04	<0.01	0.03	<0.01	3.63	0.34	3.97
2018.01.18	4.03	6.57	0.67	2.40	0.40	0.10	0.49	0.05	0.31	0.05	0.14	0.02	0.13	0.02	14.1	1.31	15.4
2018.01.19	0.14	0.26	0.03	0.08	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.52	0.04	0.56
2018.01.20	2.63	4.36	0.45	1.64	0.29	0.07	0.32	0.04	0.21	0.04	0.11	0.01	0.09	0.01	9.37	0.90	10.3
2018.01.21	3.82	6.42	0.68	2.48	0.39	0.11	0.44	0.06	0.28	0.05	0.15	0.02	0.11	0.02	13.8	1.24	15.0
2018.01.22	0.23	0.40	0.04	0.15	0.03	0.01	0.03	<0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.85	0.07	0.92
2018.01.23	0.24	0.43	0.04	0.16	0.03	0.01	0.03	<0.01	0.02	0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.91	0.09	0.99
2018.01.24	0.26	0.52	0.06	0.21	0.04	0.01	0.04	0.01	0.03	0.00	0.01	<0.01	0.01	<0.01	1.08	0.12	1.20
2018.01.25	0.62	1.17	0.13	0.47	0.09	0.03	0.08	0.01	0.05	0.01	0.03	<0.01	0.02	<0.01	2.47	0.24	2.71
2018.01.26	1.09	2.05	0.22	0.81	0.16	0.05	0.18	0.02	0.12	0.02	0.06	0.01	0.06	0.01	4.34	0.52	4.86
2018.01.27	0.51	0.96	0.10	0.37	0.07	0.03	0.07	0.01	0.04	0.01	0.03	<0.01	0.02	0.01	2.00	0.22	2.22
2018.01.28	0.31	0.52	0.06	0.19	0.04	0.01	0.05	0.01	0.04	<0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	1.13	0.14	1.27
2018.01.29	2.35	4.62	0.48	1.84	0.32	0.09	0.37	0.05	0.26	0.05	0.13	0.02	0.10	0.01	9.61	1.07	10.7
2018.01.30	2.00	3.96	0.44	1.61	0.30	0.08	0.31	0.04	0.21	0.04	0.11	0.01	0.09	0.01	8.31	0.90	9.20
2018.01.31	3.06	5.03	0.49	1.79	0.32	0.10	0.32	0.05	0.18	0.03	0.10	0.01	0.08	0.01	10.7	0.88	11.6
2018.02.01	2.17	4.04	0.54	2.10	0.28	0.09	0.31	0.05	0.20	0.04	0.11	0.01	0.09	0.01	9.13	0.90	10.0
Average (n=30)	1.14	1.97	0.21	0.75	0.13	0.04	0.15	0.02	0.10	0.02	0.05	0.01	0.04	0.01	4.20	0.43	4.63

2018년 1월 중 광주 시료에서 총희토류 농도가 가장 높은 날은 1월 18일(15.4 µg/kg)이며 북경의 경우 1월 28일(301 µg/kg)이었다. 1월 28일 이후 광주의 미세먼지 내 총희토류 농도는 평균 농도(4.63 µg/kg)보다 증가하였다(9.20-11.6 µg/kg). 이는 편서풍을 통해 중국에서 한국으로 미세먼지가 유입된 결과로 판단된다(Lee and Yeum, 2008). 북경과 광주 미세먼지의 평균 경희토류/중희토류 비는 각각 10.14과 9.77로 중희토류에 비해 경희토류

가 상당히 부화가 된 경향을 보인다.

(2) PAAS-표준화 분포 특성

분석된 희토류 원소에 대한 표준지질물질인 PAAS-표준화 분포패턴은 미세먼지 근원지 규명연구에 널리 활용되고 있다(Liu et al., 1994; Honda et al., 2004; Zdanowicz et al., 2006; Lee and Youm, 2008). PAAS-표준화 분포를 통해 두 도시 간 미세먼지 내 희토류 원소의 결핍 및 부

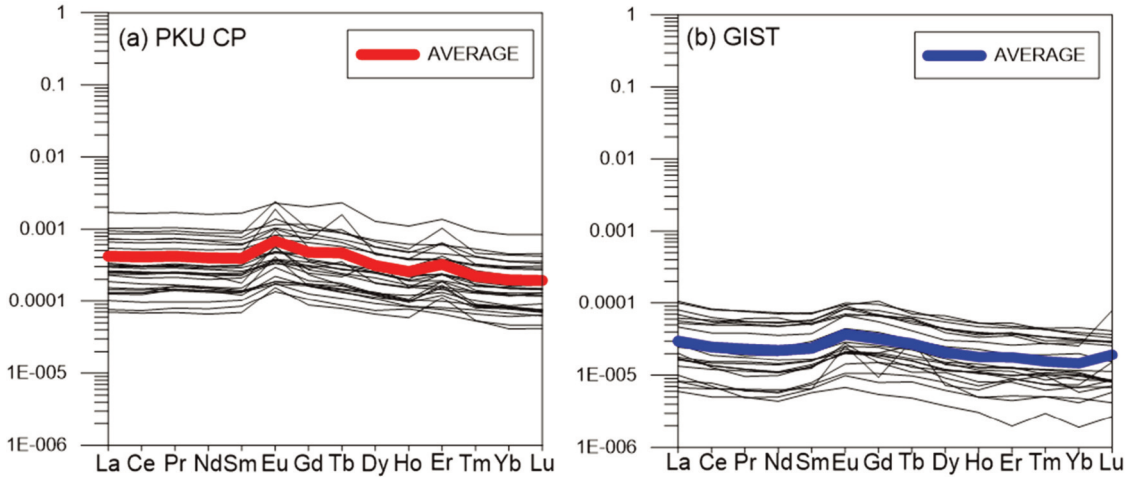


Fig. 1. Post Archean Australian shale-normalized REE patterns for atmospheric particulates: (a) the Beijing (PKU CP) and (b) the Gwangju (GIST).

화에 따른 상호 관계를 알아볼 수 있다(Fig. 1). 두 도시 시료에서 모두 양(+)의 Eu 이상치가 확인되었으며, 다른 원소에 비해 Tb와 Er 역시 부화된 양상을 보인다(Fig. 1). 이러한 특성은 두 도시 간 미세먼지 내 희토류 원소 분포가 밀접하게 연관되었음을 의미한다(Lee and Youm, 2008; Ferrat *et al.*, 2011).

(3) Eu와 Ce 이상치

Eu과 Ce은 다른 희토류 원소와 달리 산화환원 환경에서 전하수 변화를 통해 특정 광물 내 부화된 특성을 갖는다(Taylor and McLennan, 1995; Laveuf *et al.*, 2008; Han *et al.*, 2009; Hannigan *et al.*, 2010). 미세먼지 내 Eu와 Ce 이상치는 다음 식(Elderfield, 1988; Han *et al.*, 2009)을 통해 계산된다:

$$Eu/Eu^* = \frac{2(Eu_{sample}/Eu_{PLAS})}{(Sm_{sample}/Sm_{PLAS} + Gd_{sample}/Gd_{PLAS})} \quad (1)$$

$$Ce/Ce^* = \frac{2(Ce_{sample}/Ce_{PLAS})}{(La_{sample}/La_{PLAS} + Pr_{sample}/Pr_{PLAS})} \quad (2)$$

북경 시료 내 Eu 이상치(1.09-3.77)와 광주 시료 내 Eu 이상치(1.05-3.23)는 모두 1보다 큰 양(+)의 Eu 이상치를 보인다. 또한 북경 Ce 이상치(0.89-1.00)와 광주 Ce 이상치(0.85-1.09)는 주로 음(-)의 Ce 이상치를 보인다. 두 도시 시료에서의 음의 Ce 이상은 산화 과정에서 Ce^{3+} 가 $Ce^{4+}O_2$ 로 추출되어 발생하게 되는데 이는 두 지역의 미세먼지 모두 환원 과정이 제한되는 환경의 영향을 받았

기 때문이다(Lee *et al.*, 2002; Tang *et al.*, 2013). 선행 연구에 따르면 풍화 과정은 Eu 이상치에 큰 영향을 미치지 않기 때문에 Eu 이상치는 기원의 특성을 반영할 가능성이 높다(Tang *et al.*, 2013). 따라서 북경과 광주 시료에서의 동일한 부의 Eu 이상치는 두 지역 미세먼지의 기원이 유사함을 의미한다.

(4) 도시 간 희토류 원소비

PAAS-표준화된 희토류 원소간 상관관계($(La/Yb)_N$, $(Gd/Er)_N$, $(Eu/Eu^*)_N$, $(La/Er)_N$, $(La/Gd)_N$)는 미세먼지 입자 크기와 무관하게 기원을 추적할 수 있는 추적자로 사용될 수 있다(Ferrat *et al.*, 2011). 북경 및 광주 시료에서의 $(Gd/Er)_N$, $(Eu/Eu^*)_N$, $(La/Er)_N$, $(La/Gd)_N$ 비와 선행 연구(Yang *et al.*, 2007; Ferrat *et al.*, 2011; Tang *et al.*, 2013)와의 비교를 통해 두 도시 간 미세먼지의 기원을 확인하였다(Fig. 2). 먼저, $(Gd/Er)_N$ 과 $(Eu/Eu^*)_N$ 의 상관관계를 통하여 두 도시 시료의 대부분이 겹치는 것을 볼 수 있었으며 1월 21일, 24일, 28일의 북경 시료와 1월 11일의 광주 시료는 주변 도시인 Zhangbei의 값과, 1월 3일, 7일의 북경시료는 Hunshandake desert의 값과 유사하였다. 마찬가지로 $(La/Er)_N$ 과 $(La/Gd)_N$ 의 상관관계를 통하여 북경 시료는 주변 도시(Zhangbei, Fengning, Miyun)와 사막 및 고원(China deserts, Chinese loess plateau, Tibetan plateau, Hunshandake desert)에 영향을 받는 것으로 볼 수 있으며, 광주 시료 역시 북경 시료와 상당 부분 중첩

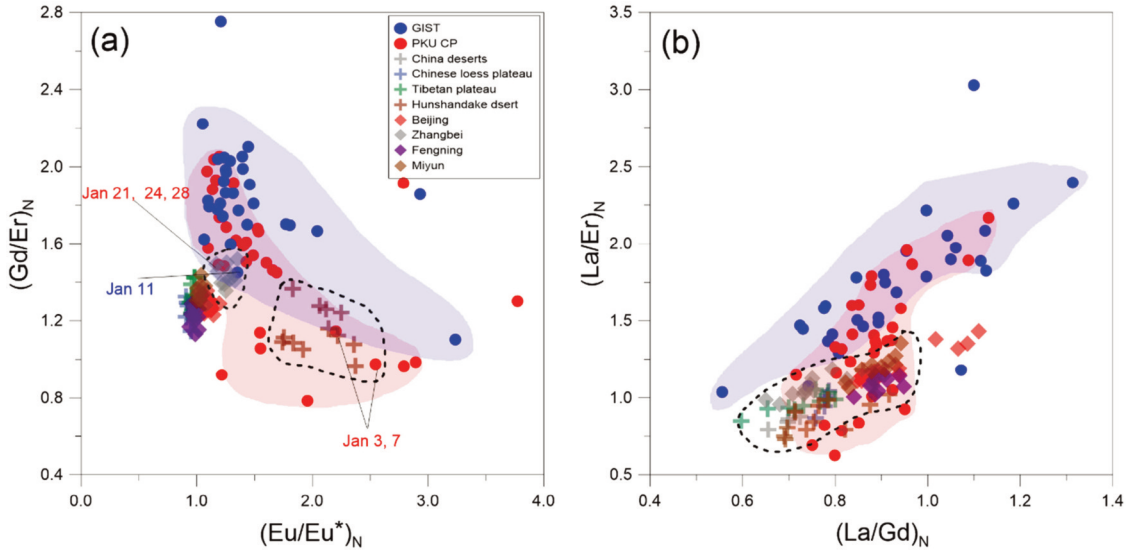


Fig. 2. Plots of (a) $(Gd/Er)_N$ vs $(Eu/Eu^*)_N$ and (b) $(La/Er)_N$ vs $(La/Gd)_N$. Data for China desert, Chinese loess plateau, and Tibetan plateau are from Ferrat *et al.* (2011). Data for Beijing, Zhangbei, Fengning, and Miyun dust from Tang *et al.* (2013). Data for Hunshandake desert from Yang *et al.* (2007). The subscript N indicates that values are normalized to PAAS.

됨을 알 수 있다. 이를 통해서 미세먼지는 계절풍의 영향을 많이 받으며, 두 지역 미세먼지 모두 겨울에 발생하는 계절풍의 방향에 따라 여러 지역의 영향이 혼합된 결과임을 알 수 있다. 따라서, 보다 명확한 기원추적을 위한 동위원소 프록시(Sr & Pb 동위원소)의 적용이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론 및 의의

이번 연구는 희토류 원소를 활용한 미세먼지 기원지 추적의 가능성을 확인하기 위하여 2018년 1월 한 달간 북경 및 광주광역시에서 포집된 미세먼지 내 희토류 원소를 분석하였다. 북경의 미세먼지 내 총희토류, 경희토류 중희토류의 평균 농도는 광주보다 약 16배 높게 차이가 났으며, 미세먼지 내 희토류 원소에 대한 PAAS-표준화 분포도를 통해 두 도시 모두 양(+)의 Eu 이상치를 확인하였다. 또한, 다른 원소에 비해 Tb와 Er이 부화된 특성을 보였다. 이러한 결과는 두 도시 간 미세먼지 내 희토류 원소 분포가 밀접한 연관이 있음을 의미한다. 표

준화된 희토류 원소간 상관관계를 통하여 두 도시의 미세먼지는 계절풍에 따라 여러 지역의 영향이 혼합된 결과임을 알 수 있었으며 대한민국의 광주로 유입되는 미세먼지는 주변환경뿐만 아니라 일부 시기에는 편서풍을 통한 중국 지역의 영향을 다소 받고 있음을 알 수 있었다. 이번 연구를 통하여 희토류 원소를 활용한 미세먼지 기원지 추적 가능성을 확인하였지만, 각 오염원에 대한 명확한 구분은 어려운 실정이다. 따라서 동북아시아 대기 순환을 통한 미세먼지의 장거리 이동 혹은 오염원 추적을 위해서는 동위원소 프록시를 활용한 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

사사

이 논문은 KIST 주요사업(대기환경복합대응연구사업; 과제번호 2E31292-21-069)와 2022년도 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원(KEITI) 「미세먼지관리 특성화대학원 전문인력 양성사업」의 지원을 받아 수행되었음.

References

- Dia, A., G. Gruau, G. Oilvie-Lauquet, C. Riou, J. Molenat, and P. Curmi, 2000. The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(24): 4131-4151. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00494-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00494-4)
- Elderfield, H., 1988. The oceanic chemistry of the rare-earth elements, *Philosophical Transactions of The Royal Society A*, 325(1583): 105-126. <https://doi.org/10.1098/rsta.1988.0046>
- Ferrat, M., J.W. Dominik, S. Strekopytov, S. Dong, H. Chen, J. Najorka, Y. Sun, S. Gupta, R. Tada, and R. Sinha, 2011. Improved provenance tracing of Asian dust sources using rare earth elements and selected trace elements for palaeomonsoon studies on the eastern Tibetan Plateau, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(21): 6374-6399. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.08.025>
- Han, G., Z. Xu, Y. Tang, and G. Zhang, 2009. Rare earth element patterns in the karst terrains of Guizhou Province, China: Implication for water/particle interaction, *Aquatic Geochemistry*, 15(4): 457-484. <https://doi.org/10.1007/s10498-009-9061-8>
- Hannigan, R., E. Dorval, and C. Jones, 2010. The rare earth element chemistry of estuarine surface sediments in the Chesapeake Bay, *Chemical Geology*, 272(1-4): 20-30. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.01.009>
- Harrison, R.M., D. Bousiotis, A.M. Mohorjy, A.K. Alkhalaf, M. Shamy, M. Alghamdi, M. Khoder, and M. Costa, 2017. Health risk associated with airborne particulate matter and its components in Jeddah, Saudi Arabia, *Science of The Total Environment*, 590: 531-539. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.216>
- Honda, M., S. Yabuki, and H. Shimizu, 2004. Geochemical and isotopic studies of aeolian sediments in China, *Sedimentology*, 51(2): 211-230. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2004.00618.x>
- Janssen, N.A.H., P. Fischer, M. Marra, C. Ameling, and F.R. Cassee, 2013. Short-term effects of PM_{2.5}, PM₁₀ and PM_{2.5-10} on daily mortality in the Netherlands, *Science of The Total Environment*, 463: 20-26. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.062>
- Johannesson, K.H., W.B. Lyons, K.J. Stetzenbach, and R.H. Byrne, 1995. The Solubility Control of Rare Earth Elements in Natural Terrestrial Waters and the Significance of PO₄³⁻ and CO₃²⁻ in Limiting Dissolved Rare Earth Concentrations: A Review of Recent Information, *Aquatic Geochemistry*, 1: 157-173. <https://doi.org/10.1007/BF00702889>
- Johannesson, K.H., K.J. Stetzenbach, V.F. Hodge, and W.B. Lyons, 1996. Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions, *Earth and Planetary Science Letters*, 139(1-2): 305-319. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00016-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00016-7)
- Johannesson, K.H., K.J. Stetzenbach, and V.F. Hodge, 1997. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(17): 3605-3618. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00177-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00177-4)
- Laveuf, C., S. Cornu, and F. Juillot, 2008. Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes, *Comptes Rendus Geoscience*, 340(8): 523-532. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2008.07.001>
- Lee, S.G. and S.J. Youm, 2008. Geochemical Implication of Rare Earth Element from Yellow sand (Asian Dust) at Daejeon Area, Korea: A Preliminary Study for Clarifying Source Area of Yellow Sand, *The Journal of the Petrological Society of Korea*, 17(1): 44-50 (in Korean with English abstract).
- Lee, S.G., D.Y. Yang, S.S. Hong, J.H. Kwak, and K.C. Oh, 2003. Provenance of the Seomjin River sediments of the Sunchang area based on the

- rare earth element geochemistry, *Journal of the Geological Society of Korea*, 39(1): 81-97 (in Korean with English abstract).
- Lee, S.J., K.S. Hyeong, W.Y. Kim, and T.H. Kim, 2019. Development of Geochemical Tracers to Identify a Specific Source Region of Mineral Dust in China and Preliminary Test of Their Applicability, *Ocean and Polar Research*, 41(3): 169-181 (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.4217/OPR.2019.41.3.169>
- Liu, C.Q., A. Masuda, A. Okada, S. Yabuki, J. Zhang, and Z.L. Fan, 1993. A geochemical study of loess and desert sand in northern China: Implications for continental crust weathering and composition, *Chemical Geology*, 106(3-4): 359-374. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90037-J](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90037-J)
- Manojkumar, N. and B. Srimuruganandam, 2019. Health effects of particulate matter in major Indian cities, *International Journal of Environmental Health Research*, 31(3): 258-270. <https://doi.org/10.1080/09603123.2019.1651257>
- Monecke, T., P. Dulsk, and U. Kempe, 2007. Origin of convex tetrads in rare earth element patterns of hydrothermally altered siliceous igneous rocks from the Zinnwald Sn-W deposit, Germany, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(2): 335-353. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.09.010>
- Park, S.A. and H.J. Shin, 2017. Analysis of the Factors Influencing PM_{2.5} in Korea: Focusing on Seasonal Factors, *Journal of Environmental Policy and Administration*, 25(1): 227-248 (in Korean with English abstract). <http://dx.doi.org/10.15301/jepa.2017.25.1.227>
- Park, M.H., Y.J. Wang, J.H. Chong, H.B. Lee, J.H. Jang, H.Y. Song, N.H. Kwak, L.J.S. Borlaza, H.O. Maeng, E.M.R. Cosep, M.C.F.J. Denna, S. Chen, I.H. Seo, M.S. Bae, K.S. Jang, M.R. Choi, Y.H. Kim, M.H. Park, J.S. Ryu, S.H. Park, M. Hu, and K.H. Park, 2021. Simultaneous Measurements of Chemical Compositions of Fine Particles during Winter Haze Period in Urban Sites in China and Korea, *Atmosphere*, 11(3): 292. <https://doi.org/10.3390/atmos11030292>
- Schneidmesser, E.V., P.S. Monks, J.D. Allan, L. Bruhwiler, P. Forster, D. Fowler, A. Lauer, W.T. Morgan, P. Paasonen, M. Righi, K. Sindelarova, and M.A. Sutton, 2015. Chemistry and the Linkages between Air Quality and Climate Change, *Chemical Reviews*, 115(10): 3856-3897. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00089>
- Shimizu, H., T. Kunimaru, S. Yoneda, and M. Adachi, 2001. Sources and Depositional Environments of Some Permian and Triassic Cherts: Significance of Rb-Sr and Sm-Nd Isotopic and REE Abundance Data, *The Journal of Geology*, 109(1): 105-125. <https://doi.org/10.1086/317961>
- Takahashi, Y., H. Shimizu, H. Kagi, H. Yoshida, A. Usui, and M. Nomura, 2000. A new method for the determination of Ce^{III}/Ce^{IV} ratios in geological materials; application for weathering, sedimentary and diagenetic processes, *Earth and Planetary Science Letters*, 182(3-4): 201-207. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00250-8](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00250-8)
- Tang, Y., G. Han, Q. Wu, and Z. Xu, 2013. Use of rare earth element patterns to trace the provenance of the atmospheric dust near Beijing, China, *Environmental Earth Sciences*, 68: 871-879. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1791-z>
- Taylor, S.R. and S.M. McLennan, 1985. *The continental crust: Its composition and evolution*, Blackwell, Oxford, UK.
- Taylor, S.R. and S.M. McLennan, 1995. The geochemical evolution of the continental crust, *Reviews of Geophysics*, 33(2): 241-265. <https://doi.org/10.1029/95RG00262>
- Vellingiri, K., K.H. Kim, C.J. Ma, C.H. Kang, J.H. Lee, and I.S. Kim, 2015. Ambient particulate matter in a central urban area of Seoul, Korea, *Chemosphere*, 119: 812-819. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.049>

- Wall, F., 2014. Rare earth elements, In: Gunn, G. (eds), *Critical Metals Handbook*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, pp. 312-339. <https://doi.org/10.1002/9781118755341.ch13>
- Yang, X., Y. Liu, C. Li, Y. Song, H. Zhu, and X. Jin, 2007. Rare earth elements of aeolian deposits in Northern China and their implications for determining the provenance of dust storms in Beijing, *Geomorphology*, 87(4): 365-377. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2006.10.004>
- Yao, L., L. Yang, Q. Yuan, C. Yan, C. Dong, and C. Meng, 2016. Sources apportionment of PM_{2.5} in a background site in the North China plain, *Science of The Total Environment*, 541: 590-598. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.123>
- Zdanowicz, C., G. Hall, J. Vaive, Y. Amelin, J. Percival, I. Girad, P. Biscaye, and A. Bory, 2006. Asian dustfall in the St. Elias Mountains, Yukon, Canada, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(14): 3493-3507. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.05.005>