

대기 점오염원에서 배출되는 개별입자상물질의 물리화학적 특성

박 정 호 · 서 정 민*

진주산업대학교 환경공학과 · 밀양대학교 환경공학과
(2005년 3월 7일 접수; 2005년 7월 28일 채택)

Physico-chemical characterization of individual particles emitted from the air pollution point sources

Jeong-Ho Park and Jeong-Min Suh*

Department of Environmental Engineering, Jinju National University, Jinju 660-758, Korea

*Department of Environmental Engineering, Miryang National University, Miryang 627-702, Korea

(Manuscript received 7 March, 2005; accepted 28 July, 2005)

Scanning electron microscopy / energy dispersive X-ray analyzer(SEM/EDX) has played an important role for evaluation the source of atmospheric particle because it is a powerful tool for characterizing individual particles. The SEM/EDX system provides various physical parameters like optical diameter, as well as chemical information for a particle-by-particle basis.

The purpose of the study was to classify individual particle emitted from the point sources based on clustering analysis and physico-chemical analysis by SEM/EDX. The total of 490 individual particle were analyzed at 8 point sources including coal-fired power plant, incinerator, B-C oil boiler, and metal manufacturing industry.

The main components were Si and Al in the coal-fired power plant, Cl and Na in the domestic waste Incinerator, S in the B-C oil boiler and S and Fe in the metal manufactory industry, respectively.

Key Words : SEM/EDX, Individual particle analysis, Point source

1. 서 론

대기 중 입자상 오염물질은 크기, 형상, 화학적 조성 및 그 혼합 상태가 복잡한 다분산계를 구성하며, 다양한 배출원과 대기 중 물리화학적 과정을 반영하고 있다. 또한, 다양한 배출원에서 배출된 입자상 오염물질은 대기 중에서 발생, 성장, 소멸과정을 거치면서 시정악화, 스모그 발생 등 인간의 건강과 복지에 커다란 영향을 미친다.

이에 지난 십수년간 대기환경보전 및 개선대책을 위해 대기 입자상 오염물질에 대한 물리화학적 성상파악과 입자상 오염물질의 배출원 및 그 기여도 추정에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다. 하지만 대부분 입자상물질의 분석연구는 필터 전체에 포집된

입자상 오염물질의 전량분석(bulk analysis)을 통해 필터 단위의 평균적 화학성분만을 주 대상으로 하였다. 전량분석의 경우 각 배출원의 특성에 따라 배출되는 하나하나의 입자상 물질의 정보가 평균화되고 정확한 오염배출원의 물리화학적 확인자를 구별하기가 어려워 입자상 오염물질의 배출원 및 기여도를 분리 및 추정하는데 한계가 있을 수밖에 없다¹⁻⁴⁾. 또한, 도시규모의 경우 대기오염 배출원의 종류는 매우 다양하며 유사오염원도 다수 존재하기 때문에 오염원의 분리 및 확인과정이 어려운 실정이며, 따라서 특정 오염원에 대한 확인자 부재현상은 어려움을 가중시킨다. 하지만, 이러한 결점은 각 배출원에서 배출되는 입자 하나 하나의 단일입자 즉, 개별입자(particle by particle)에 대한 물리화학적 확인자(marker)의 새로운 변수를 추가 적용함으로써 해결할 수 있을 것이다^{5,6)}.

대기 중 입자상 오염물질은 화학조성이 비슷하다

Corresponding Author : Jeong-Ho Park, Department of Environmental Engineering, Jinju National University, Jinju 660-758, Korea
Phone: +82-55-751-3345
E-mail: jhpark@jinju.ac.kr

고 해서 모두 같은 오염원에서 배출되는 것은 아니며, 입자 하나 하나의 입경, 형태 및 화학조성 등은 배출공정의 연료 및 공정조건에 따라서 다양하게 나타나므로, 개개의 입자에 대한 입경, 화학조성과 같은 정보 및 분류가 필요하며, 이에 관계되는 분석법이 필요하다⁷⁻⁹⁾. 일반적으로 개별입자 분석에는 짧은 시간내에 개별입자의 물리화학적 정보를 확인해 주고 경제성이 큰 정성적 분석법인 SEM/EDX 분석법을 고려할 수 있으며, 전자주사현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)은 개별입자의 크기 및 형태와 같은 물리적 정보를 얻을 수 있고 이 기기에 부착된 에너지 분산형X선분석장치(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDX)는 개별입자의 화학적 조성까지도 분석할 수 있다^{10,11)}.

한편, 개별입자 분석의 국내의 연구 동향을 살펴보면, 배출원의 경우 김혜진(1997) 등은²⁾ 디젤자동차 배출가스 중 입자상 물질을 SEM/EDX로 분석하고 화학적 정보를 이용하여 순수입자군을 창출하고 있으며, Kim(1986) 등은⁶⁾ 석탄화력발전소에서 발생하는 비산재의 화학적 구성성분과 물리적 특성을 파악해 입자상 물질의 영향을 예측하고 있다. 또한, 일반 대기 중에서는 low-Z EPMA(Electron Probe X-Ray Microanalysis)를 이용하여 해안인근 지역 및 황사 발생시 대기 중 개별입자의 화학성분 및 조성을 정량적 분석결과를 보고하고 있으며^{3,12)}, Pina(2000) 등은 제련공장 주변지역에서 채취된 개별입자를 SEM/EDX로 분석하고 각 발생원에 대한 영향 정도를 파악한 바 있다¹³⁾.

본 연구는 대기오염물질의 배출 기여율이 큰 대기 점오염원을 대상으로 사용연료에 따라 석탄화력발전소, 도시쓰레기소각장, B-C유 보일러시설 그리고 금속제품제조업종 등 총 8개 점오염원의 최종 배출구에서 입자상물질을 채취하고 SEM/EDX 분석법을 이용하여 개별입자의 물리화학적 특성분석을 분

석하는데 목적이 있다. 또한, 분석 데이터는 군집분석법을 이용하여 각 오염원을 대표할 수 있는 입자군을 도출하여 해당 오염원의 확인자(marker)로 개발하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 분석방법

본 연구에서는 Table 1에 표시한 바와 같이 업종 및 사용연료에 따라 유연탄을 사용하는 석탄화력발전소(A-1, A-2지점), 도시쓰레기소각장(B-1, B-2지점), B-C유를 연료로 사용하는 열병합발전소(C-1지점)와 일반보일러시설(C-2지점) 그리고 고철 등을 전기용해로에서 용융시켜 주물, 합금, 기계부품을 제조하는 금속제품제조업(D-1, D-2지점) 등 총 8개 점오염원을 대상으로 배출되는 입자상오염물질을 채취하고 총 490개의 개별입자를 SEM/EDX 분석법을 이용하여 분석하였다.

시료채취 방법은 최종 배출구인 굴뚝에서 In-stack 반자동채취기(정엔지니어링사)를 사용하여 silver foil(Goodfellow사, 99.95%)상에 입자상오염물질을 채취하였다. 한편, SEM/EDX 분석시에는 절연체인 입자에 전하가 쌓이면 상이 찌그러지거나 입자가 전자빔에 의해 타버려 재비산 되기 때문에 이를 방지하기 위하여 시료를 Au 등의 전도체 물질로 코팅하는 것이 필요하다. 그러나 본 연구에서는 입자상물질의 수집 기질로서 silver foil를 사용하였는데, silver foil은 전도성물질로서 SEM/EDX 분석시 시료를 코팅할 필요가 없어 코팅으로 인한 스펙트럼의 겹침과 부가적인 흡수를 가능한 피할 수 있다¹⁴⁾. Fig. 1에는 silver foil의 X-ray 스펙트럼을 표시하였으며, silver foil은 low energy 지역에서 C-K α peak(0.277 keV)에 겹쳐지는 Ag-M β peak(0.312 keV)와 Ag-L α peak를 나타내고 있다.

한편, EDX에 의한 원소성분의 분석은 전자빔이

Table 1. Description of point sources sampling for this study

Sample ID	Source type	Number of analysis particles
A-1	Coal-fired power plant (bituminous coal)	78
A-2		36
B-1	Domestic waste Incinerator B-1 site : 50t/d, B-2 : 100t/d	49
B-2		118
C-1	B-C oil boiler C-1 : combined heat and power plant(S 4.0%) C-2 : industrial boiler(S 0.3%)	51
C-2		36
D-1	Metal manufactory industry D-1, D-2 : electric arc furnaces	65
D-2		57

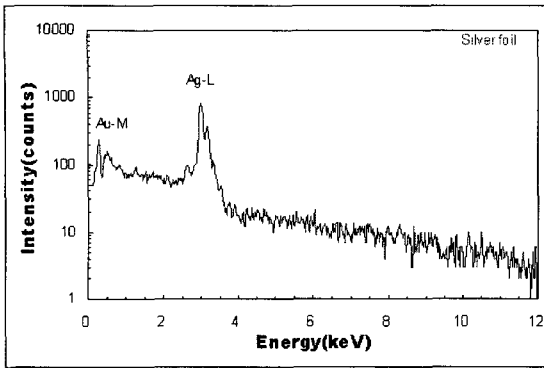


Fig. 1. X-ray spectra of silver foil.

시료에 충돌하게 되면 특성 X-선이 방출되는데, 이때 방출된 특성 X-선은 원자의 종류 및 전자껍데에 따라 다르므로 파장과 양을 이용하여 시료의 화학적 성분을 정성 및 정량분석 할 수 있다. 또한, 시료 성분의 정성 및 정량분석시 k ratio와 ZAF 보정계수를 곱하여 보정하였다. 여기서, k ratio는 X-ray 피크의 크기와 복합 성분의 X-ray 피크의 크기를 비교한 것이고, ZAF값은 각 성분의 원자번호(Z), 시료와 검출기에서 일어나는 X-선 흡수(A), 형광(F)에 의한 2차 전자의 생성의 보정계수의 값이다.

Ag foil상에 채취된 개별입자의 분석은 Oxford INCA Energy EDX를 장착한 Jeol JSM-5600LV SEM를 사용하였으며, 분석조건은 가속전압 15kV, 배율 5,000배, Working Distance(WD) 20mm로 고정하고, C, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Fe, Ni, Zn 등 총 19개 원소성분을 분석대상으로 하였다. 또한, SEM으로 형상 및 입경을 분석함과 동시에 EDX를 통해 개별입자가 가지는 화학조성을 분석하였으며, EDX의 X-ray 스펙트럼 분석은 INCA Suite Ver. 4.01 analyzer로 구성 원소성분간의 농도를 정량하였다.

2.2. 데이터 처리과정

광학적으로 투영된 입자의 광학직경은 여러 가지의 방법으로 구할 수 있으나, 본 연구에서는 개별입자의 크기는 SEM에서 촬영된 입자의 영상을 tiff 파일로 저장하고 이미지 처리 소프트웨어(scion image)에서 gray scale image로 변환시키고 이를 binary image로 단순화시켜 입자가 차지하고 있는 pixel 수를 구하였다. 총 pixel 수와 한 pixel의 면적을 이용해 입자의 투영면적을 구하고 이 입자를 구형상당직경으로 가정하여 개별입자의 광학직경(optical diameter)을 구하였다.

또한, 개별입자의 밀도는 광학직경을 통해 입자를 구형으로 가정하고 EDX를 통하여 분석된 원소성분

의 밀도와 원소상호간의 질량분율(%)을 이용하여 계산하였다. EDX로 분석된 개개 입자의 X-ray 스펙트럼은 INCA Suite Ver. 4.01 analyzer로 기록 및 정량 분석되며, 각 원소의 농도는 기본적으로 각 원소간의 몰조성 %(Atomic %)의 농도로 표시하였다.

한편, 본 연구에서는 각 발생원에서 채취된 개별입자를 SEM/EDX로 분석하고 여기서 얻은 화학적 정보를 이용하여 순수입자군을 창출한 후 오염원 분류표를 작성하고자 하였다. 각 배출원의 순수입자군 분류는 개별입자의 화학적 분석데이터를 위계군집분석법(clustering analysis)으로 분류하였으며, 변수들의 비유사도 계산은 squared euclidean distance를 사용하였고 군집화 방식은 평균 거리법을 사용하였다. 한편, 군집분석의 기본 목적은 처리정보의 비유사성(dissimilarity)이나 거리(distance)를 기초하여 유사한 pattern을 갖는 군집으로 분류하는 작업으로, 대규모의 자료를 몇 개의 동질적인 그룹으로 분류함으로써 동일 군집 내에 속해있는 공통적인 특성을 조사하기 위한 목적으로 이용된다. 군집분석에는 위계군집법과 비위계군집법으로 나눌 수 있으며, 본 연구에서는 계산시간이 짧으며, 군집결정시 융통성이 큰 위계분석방법을 사용하였다. 위계분석법은 각각의 대상(object)에서 시작해서 모든 대상을 포괄하는 하나의 군집이 모여서 작성되며, 군집분석의 결과는 수상도(dendrogram)로서 표현된다. 변수값들의 비유사도 계산은 Euclidian 거리법을 이용하였으며, 이 계산법은 다차원공간에서 직선최단 거리를 의미하는 것으로 각종 환경자료에 일반적으로 사용되는 거리법이다.^{2,15,16)}

3. 결과 및 고찰

3.1. 개별입자의 발생원별 특성

3.1.1. 석탄화력발전소

유연탄을 연료로 사용하는 석탄화력발전소에서 배출되는 개별입자상 오염물질의 특성을 조사하기 위하여 경남지역 소재 A-1 화력발전소와 충북지역 소재 A-2 화력발전소를 대상으로 시료를 채취하였다. 석탄화력발전소의 배출공정도는 A-1지점의 경우 미분탄을 연소시키고 발생하는 대기오염물질은 전기 집진기를 통해 굴뚝으로 배출되고 있는 반면, A-2 지점의 경우 전기집진기 후단에 배연탈황설비를 갖추고 있다.

각 지점별 배출되는 개별입자의 형상은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 공통적으로 크고 작은 구형 형태의 fly ash로 대부분 관찰되었으며, 구형 fly ash의 형성은 미분탄이 고온(1500 K이상)의 연소과정에서 무기성분은 용융 또는 증발하고 액적상에서 고화되

거나 기체에서 응축되기 때문이다¹⁷⁾.

Table 2에는 A-1지점(n=78), A-2지점(n=36)에서 각각 분석된 개별입자에 대한 입경(size, μm), 밀도(density, g/cm^3) 그리고 원소성분간의 몰농도 비율(%)에 대한 결과를 표시하였다. 여기서, 검출값(Num)은 분석된 개별입자수에서 해당 원소성분의 검출횟수에 대한 빈도 비율(%)로 표시하였으며, 검출값은 최소치(Min), 최대치(Max), 표준편차(SD), 기하평균치(GM)로 각각 표시하였다.

전반적으로 개별입자의 원소조성은 A-1지점과 A-2지점 모두 유사하였는데, Si, Al이 주요 원소성분으로 그리고 Ca, Fe, Mg, Ti 등이 함유된 특성을 나타내고 있다.

특히, 탄소(C)와 산소(O)를 제외한 원소성분에 대한 검출값(Num)은 A-1지점의 경우 Si 및 Al 모두 92.3%, A-2지점의 경우 Si, Al원소의 검출값이 각

각 91.7%, 88.9%로 높게 나타났다. 여기서, 각 원소성분의 검출값이 높을수록 해당 오염원의 주요 화학적성분의 확인자로 분리될 수 있는데, 석탄화력발전소의 경우 Al, Si가 주요 확인자로 고려되어진다. 또한, Si, Al의 평균농도(GM)는 A-1지점의 경우 각각 11.09%, 9.61% 그리고 A-2지점의 경우 S 각각 6.93%, 6.39%로 지점별 다소의 차이를 보이고 있다.

한편, 석탄화력발전소의 Fly ash의 주요 성분은 Si, Al 등이 주요성분으로 알려져 있으나¹⁸⁾, 전량분석의 경우 Si, Al 원소는 일반적으로 자연적발생원인 토양기원으로 분류하고 있어, Si, Al이 주성분인 인위적발생원인 석탄연소에 의한 fly ash와 구별하기 어렵다. 그러나, SEM/EDX를 통한 개별입자 분석의 경우 입자의 입경, 형태 등 물리적 정보를 이용한다면 발생원의 추정이 가능할 것인데, 특히 조대입자이고 비구형 입자의 경우 토양기원으로 미세

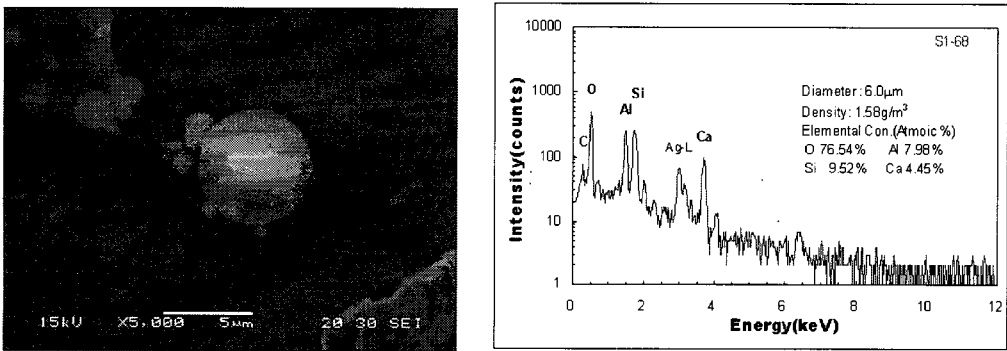


Fig. 2. SEM image and EDX spectra at coal-fired power plant.

Table 2. Statistics of individual particle at coal-fired power plant

(a) A-1 site

A-1 (n=78)	Size (μm)	Density (g/cm^3)	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Ti	Fe
			(%)										
Num.	-	-	25.6	98.7	3.8	14.1	92.3	92.3	16.7	6.4	56.4	9.0	41.0
Min.	0.5	1.55	12.69	10.66	1.12	0.68	1.24	1.60	1.50	0.93	0.59	0.70	0.73
Max.	12.0	2.50	89.34	76.82	1.69	3.95	50.68	49.32	9.25	4.63	28.17	6.36	30.29
SD	2.7	0.19	21.94	14.38	0.31	1.08	6.70	6.60	2.12	1.59	5.29	2.02	6.62
GM	3.8	1.71	28.21	62.04	1.45	1.95	9.61	11.09	2.51	1.43	2.86	1.33	2.70

(b) A-2 site

A-2 (n=36)	Size (μm)	Density (g/cm^3)	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Ti	Fe
			(%)										
Num.	-	-	97.2	97.2	5.6	13.9	88.9	91.7	8.3	5.6	27.8	16.7	36.1
Min.	0.5	1.60	9.28	13.10	1.09	0.79	2.51	1.31	4.49	1.02	0.46	0.47	0.68
Max.	2.0	2.63	92.19	75.06	1.39	9.40	12.12	12.82	4.60	3.70	6.15	3.44	2.44
SD	0.5	0.16	13.29	10.31	0.21	4.07	1.78	2.52	0.06	1.90	2.00	1.14	0.58
GM	1.0	1.78	25.89	54.48	1.23	3.50	6.39	6.93	4.54	1.94	2.14	0.87	1.34

대기 점오염원에서 배출되는 개별입자상물질의 물리화학적 특성

입자이고 구형입자의 경우 석탄연소에 의한 fly ash로 구별할 수 있을 것으로 판단된다.

3.1.2. 도시쓰레기 소각장

도시생활쓰레기 소각장에서 배출되는 개별입자상오염물질의 배출특성을 조사하기 위하여 경남지역 소재 B-1소각장과 수도권 소재 B-2소각장을 대상으로 시료를 채취하였다. 쓰레기 소각장의 배출공정도는 공통적으로 생활쓰레기가 소각로에서 연소되고 연소시 발생하는 배기가스는 반건식반응탑과 백필터를 걸쳐 굴뚝으로 배출되고 있다.

Fig. 3에 표시한 바와 같이 도시쓰레기 소각장에서 배출되는 개별입자의 형상은 각형의 결정체 또는 서로 응집된 상태의 입자들이 규칙적으로 관찰되었으며, 각형의 결정체는 Cl, Na 원소성분 및 응집형태의 입자는 Cl, Na 원소의 주성분에 Ca, S, Si 원소성분 등이 함유된 상태로 자주 분석되었다.

Table 3에서 원소성분의 검출값은 B-1지점의 경우 Cl, S, Ca가 약 60%이상 그리고 Si, Na가 각각 34.7%, 32.7%의 순으로 나타났으며, B-2지점의 경우 Cl 66.9%, Na 39.8%로 B-1지점과 비슷한 결과를 보이고 있는 반면, S의 검출값이 5.1%로 B-1지점에 비해 낮게 검출되었다. 여기서, 도시쓰레기소각장의 경우 Cl, Na 원소 등이 주요 원소 성분임을 알 수 있다. 또한, 개별입자 원소조성의 함량분율에 따라 추정되는 밀도(density)의 경우 평균값이 B-1지점 1.79g/cm³, B-2지점 2.23g/cm³로 차이를 보이고 있으며, 이는 각 소각장의 소각처리시 쓰레기 성상 또는 보조연료의 황함유량에 따른 결과로 추정된다.

한편, 소각장에서 발생하는 개별입자의 조성은 소각공정이나 연소 조건 및 소각하는 폐기물의 종류 등에 따라 차이가 있을 수 있으나, 황회진 등¹⁹⁾은 소각장 비산재의 경우 NaCl에 C와 O가 혼재되어

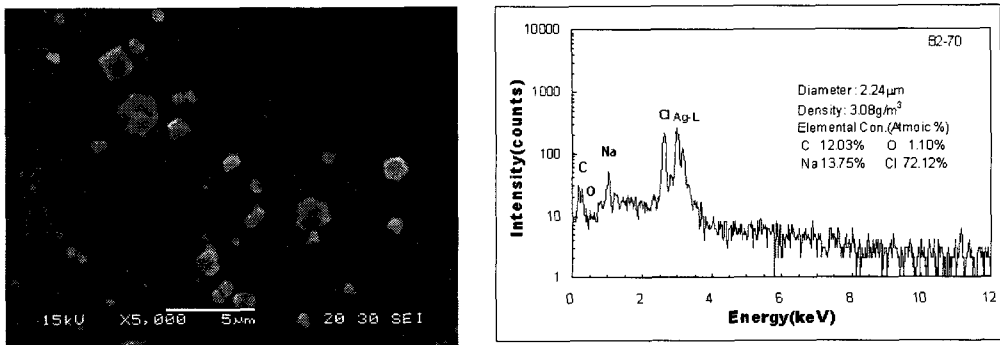


Fig. 3. SEM image and EDX spectra at incinerator.

Table 3. Statistics of individual particle at incinerator

(a) B-1 site

B-1 (n=49)	Size (µm)	Density (g/cm ³)	Elemental Con. (Atomic %)												
			C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	
Num	-	-	95.9	91.8	32.7	6.1	10.2	34.7	8.2	61.2	65.3	8.2	61.2	8.2	
Min	0.8	1.31	6.21	1.51	2.84	1.24	1.63	0.86	0.76	0.87	1.13	0.58	0.53	2.57	
Max	11.8	2.57	90.79	73.59	19.07	3.94	7.40	15.35	1.89	28.55	23.81	10.08	14.08	29.10	
SD	3.0	0.43	24.77	20.85	5.25	1.37	2.20	4.76	0.51	7.21	5.62	4.50	3.60	11.87	
GM	3.2	1.79	40.30	26.03	7.98	2.21	3.77	3.37	1.17	5.06	7.68	1.79	5.22	8.33	

(b) B-2 site

B-2 (n=118)	Size (µm)	Density (g/cm ³)	Elemental Con. (Atomic %)												
			C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	
Num	-	-	50.8	89.0	39.8	3.4	4.2	11.9	6.8	5.1	66.9	22.9	22.0	4.2	
Min	0.6	1.49	10.56	0.15	2.39	1.58	2.89	1.30	1.11	0.98	0.76	0.66	0.62	1.09	
Max	13.6	8.89	89.92	78.04	49.67	3.89	6.49	17.18	6.77	97.26	99.85	39.38	12.98	9.10	
SD	1.7	1.16	22.74	22.39	11.66	1.27	1.35	4.84	1.74	44.80	31.31	10.69	3.72	3.22	
GM	2.2	2.23	42.63	25.14	13.73	2.49	4.60	4.51	2.52	8.08	20.31	6.02	5.14	3.77	

있는 화합물이 비율이 높다고 보고하고 있어, 본 연구와 비슷한 결과를 보여주고 있다.

3.1.3. B-C유·보일러

B-C유를 주 연료로 사용하는 사업장에서 배출되는 개별입자상 오염물질의 배출특성을 조사하기 위하여 경남지역 소재 열병합발전소인 C-1사업장을 대상으로 하였다. 또한, B-C유는 황함유량이 0.3~4.0%가 시중에 보급되고 있으며, 비교실험을 위하여 황함유량 0.3%의 B-C유를 일반보일러에서 연소시켜 발생하는 C-2지점을 비교대상으로 하였다. 열병합발전소 C-1지점의 배출공정도는 황함유량 4.0% B-C유를 보일러에서 연소시키고 배기가스는 전기 집진기와 배연탈황시설을 걸쳐 굴뚝으로 배출시키고 있다. 일반보일러인 C-2지점의 경우 황함유량 0.3%의 B-C유를 보일러에서 연소시키고 발생하는 배기

가스 중에서 입자상물질을 포집하였다.

개별입자상 물질의 형상은 C-1지점 및 C-2지점의 배출공정에 따른 차이는 크게 나타나지 않았으며, B-C유 연소시 공통적으로 크고 작은 다공질의 구형 입자들이 규칙적으로 관찰되었다(Fig. 4).

Table 4에서 C-1지점의 원소성분별 검출값(Num)은 S 96.1%, V 41.2%, Si 11.8%, Al 5.9%, Ni 3.9%의 순으로 나타나 S, V 원소가 주요 성분으로 고려되어지나 평균농도(GM)는 S 2.54%, V 0.58%로 미량 성분으로 분석되었다. 한편, 탄소(C)의 경우 평균농도(GM)가 77.41%의 높은 함량으로 나타나 B-C유 연소시 개별입자의 주요 성분으로 탄소(C)를 고려할 수 있으나, 탄소 성분은 대부분의 연소시설에서 공통적으로 높은 농도로 발생되고 있어 C-1지점의 순수입자로 분리하기에는 어렵다. 따라서 C-1지

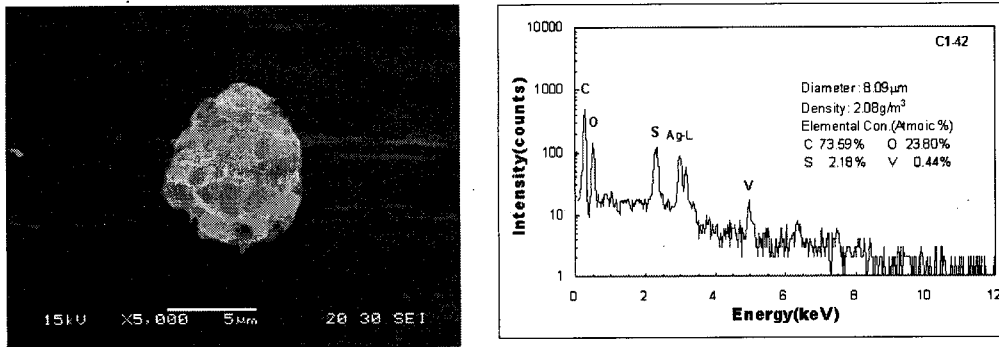


Fig. 4. SEM image and EDX spectra at B-C oil boiler.

Table 4. Statistics of individual particle at B-C oil boiler

(a) C-1 site

C-1 (n=51)	Size (μm)	Density (g/cm^3)	C	O	Al	Si	S	V	Ni
			(%)						
Num	-	-	100	100	5.9	11.8	96.1	41.2	3.9
Min	0.9	1.54	23.39	3.54	2.14	4.20	1.32	0.24	0.37
Max	13.4	2.50	92.45	62.01	4.66	9.93	7.66	1.87	16.86
SD	3.3	0.21	15.77	12.87	1.28	2.57	1.40	0.34	11.66
GM	4.5	2.25	77.41	12.73	3.35	6.30	2.54	0.58	2.50

(b) C-2 site

C-2 (n=36)	Size (μm)	Density (g/cm^3)	C	O	Na	S	Fe	Ni
			(%)					
Num	-	-	100	100	13.9	80.6	5.6	8.3
Min	0.5	1.64	18.69	2.51	2.36	0.21	2.33	0.61
Max	20.0	2.56	97.39	67.28	4.20	7.82	2.87	1.80
SD	4.3	0.25	19.29	15.43	0.70	2.83	0.38	0.63
GM	3.0	2.32	79.00	10.63	2.99	0.87	2.59	0.98

대기 점오염원에서 배출되는 개별입자상물질의 물리화학적 특성

점의 순수입자로는 S, V 등의 원소 성분을 확인자 성분으로 고려되어진다.

특히, C-2지점 경우 검출값(Num)은 S 80.6%, Na 13.9%, Ni 8.3%, Fe 5.6%로 나타났으며, C-1지점과 비교하여 V 원소성분이 검출되지 않는 반면, Na 원소가 검출되어 C-1지점과 C-2지점의 구성 원소성분의 차이를 보이고 있다. 또한, C-1지점의 경우와 비슷하게 C-2지점의 주요 성분인 S, Na의 평균농도치가 각각 0.87%, 2.99%로 미량성분으로 분석되었다.

평균밀도의 경우 C-1지점 2.25g/cm³, C-2지점 2.32g/cm³으로 거의 비슷하여, B-C유 연소시 개별입자의 원소가 대부분 탄소(밀도 2.62g/cm³) 성분으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

한편, 우리나라에서는 B-C유는 주로 산업시설 및 발전시설에서 활용되고 있으며, 중유 연소시 주요 금속원소로서는 V, Ni 등이 주로 발생되며, S의 영

향을 받아 NiSO₄, VOSO₄ 형태로 배출되는 것으로 알려져 있다²⁰⁾.

3.1.4. 금속제품 제조업

금속제품 제조업의 사업장에서 배출되는 개별입자상 오염물질의 배출특성을 조사하기 위하여 경남 지역 주물공업단지에 위치하고 있는 D-1금속, D-2금속 등 2개 사업장을 대상으로 하였다.

금속제품 제조업체는 공통적으로 각종 고철 등을 분쇄시키고 전기용융로에서 용해시킨 후 주물, 합금 또는 각종 기계부품을 제조하는 업체이며, 용해 과정에서 발생하는 금속흄과 냉각후 탈형시 발생 분진은 후드를 통해 백필터에서 처리한 후 굴뚝으로 배출되는 공정도를 나타내고 있다.

각 사업장별 굴뚝에서 채취된 개별입자는 Fe 등과 같은 금속 흄이 서로 응집되어 있는 입자 형태가

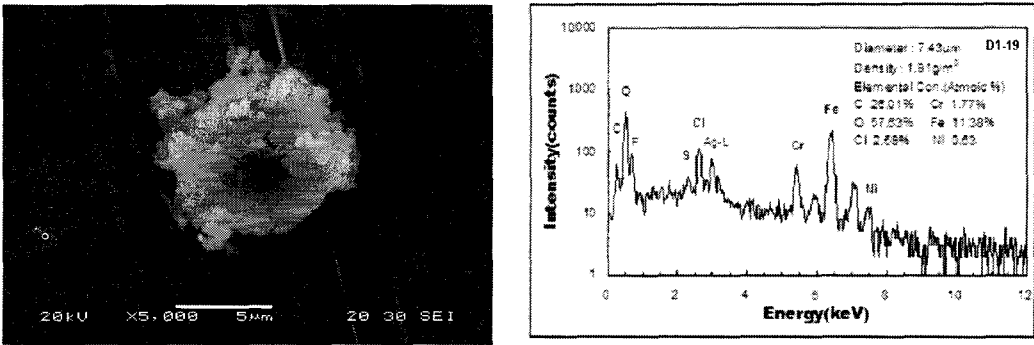


Fig. 5. SEM image and EDX spectra at metal manufacturing industry.

Table 5. Statistics of individual particle at metal manufacturing industry

(a) D-1 site

D-1 (n=65)	Size (μm)	Density (g/cm ³)	Elemental Con. (Atomic %)										
			C	O	Al	Si	S	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni
Num	-	-	83.1	89.2	6.2	16.9	52.3	30.8	16.9	32.3	3.1	36.9	21.5
Min	0.7	1.55	13.60	2.15	1.19	0.88	0.62	0.98	0.79	0.90	0.48	0.40	0.63
Max	20.0	3.08	90.02	80.03	18.46	29.08	57.78	21.05	13.91	5.63	1.59	31.91	2.82
SD	3.8	0.34	23.55	21.73	7.77	8.97	12.52	4.92	3.55	1.32	0.78	6.86	0.62
GM	2.9	1.96	42.30	39.94	7.77	8.67	5.62	2.34	7.12	1.92	0.87	8.44	1.18

(b) D-2 site

D-2 (n=57)	Size (μm)	Density (g/cm ³)	Elemental Con. (Atomic %)														
			C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Cr	Fe	Cu	Zn	Au
Num	-	-	61.4	93.0	3.5	10.5	17.5	24.6	36.8	8.8	35.1	5.3	3.5	14.0	3.5	3.5	7.0
Min	0.8	1.48	21.19	6.40	1.90	0.58	0.52	0.66	0.26	1.23	0.22	0.35	0.52	0.35	8.26	5.74	4.22
Max	15.0	2.95	87.93	79.33	7.03	1.50	18.97	37.12	87.86	15.64	10.44	1.93	1.86	10.53	19.07	12.26	51.02
SD	2.8	0.36	24.19	19.74	3.63	0.40	7.21	11.64	33.40	7.30	3.36	0.84	0.95	4.01	7.64	4.61	20.08
GM	2.8	1.92	43.84	39.01	3.65	0.86	5.20	6.08	21.75	3.90	3.37	0.77	0.98	1.41	12.55	8.39	21.96

관찰되었으며, 다공질의 구형 입자 등과 같은 B-C 유 연료 연소과정에서 주로 발생하는 입자는 거의 관찰되지 않았다(Fig. 5).

Table 5에서 분석된 개별입자의 평균 입경 및 밀도는 D-1(n=65)지점 2.9 μ m, 1.96g/cm³, D-2(n=57)지점의 경우 2.8 μ m, 1.92g/cm³로 각각 분석되었다. 원소성분별 검출값(Num)은 D-1지점의 경우 S 52.3%, Fe 36.9%, Cr 32.3%, Cl 30.8% 등의 순으로, D-2지점의 경우 S 36.8%, Ca 35.1%, Si 24.6% 등의 순으로 각각 나타났다. 금속제품제조업의 경우 S, Cl, Ca 등의 원소성분이 주요 성분으로 나타났을 뿐만 아니라 Cr, Fe, Mn, Ni 등과 같은 원소성분이 미량 검출되었으며, 특히 탄소(C)의 평균농도가 약 40% 정도로 B-C유 등 연료를 연소하는 배출시설에 비해 낮은 수치로 나타났다.

3.2. 발생원별 입자군의 분류

본 연구에서는 각 발생원에서 채취된 개별입자를 SEM/EDX로 분석하고 여기서 얻은 화학적 정보를

이용하여 순수입자군을 창출한 후 오염원 분류표를 작성하고자 하였다. 각 배출원의 순수입자군 분류는 개별입자의 화학적 분석데이터를 위계군집분석법(clustering analysis)으로 분류하였으며, 변수들의 비유사도 계산은 squared euclidean distance를 사용하였고 군집화 방식은 평균 거리법을 사용하였다.

Table 6에서는 각 발생원의 개별입자 군집분석 결과를 입자군의 분류로 표시하였으며, 입자군으로 분류하기 어려운 경우 other로 나타났다. 여기서, 배출원별 입자군은 개별입자의 화학적 분석데이터를 위계군집분석법(clustering analysis)으로 분류하였으며, 변수들의 비유사도 계산은 squared euclidean distance를 사용하였고 군집화 방식은 평균 거리법을 사용하였다. 또한, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Fe, Ni, Zn 등의 원소에 대해 몰농도를 raw data로 사용하였으며, 거의 모든 개별입자의 화학성분으로 공통적으로 포함되어 있는 C, O 원소는 배출원별 순수입자로 분류하기 어

Table 6. Classifications of individual particle by point sources

Site	A-1	A-2	B-1	B-2	C-1	C-2	D-1	D-2
C,O	0.038			0.074		0.139	0.046	0.105
Al		0.028					0.031	0.053
Al,Si-Cl	0.038	0.028						0.018
Si			0.020				0.092	0.070
Si,Al	0.295	0.389	0.020					0.035
Si,S-Al					0.059			
Si,Cl-Al,Mg,Ca,Fe				0.019			0.015	
Si-Ca-Al,S,Cl,Ti	0.013		0.061					
Si,Al-Na,Mg,Ca,Fe	0.449	0.361	0.041	0.009	0.039		0.015	0.035
S			0.224	0.019	0.471	0.639	0.308	0.316
S,Na-K,Ca,Fe								
S-Cl-Al								
S,Ca-Cl,Fe				0.009				
S-V-Ni					0.412	0.028		
Cl			0.041	0.148			0.031	0.035
Cl,Na-Si,S,K,Ca			0.224	0.343				
Cl-Ca-Na,Al,Si,S			0.122	0.009				
Ca				0.046			0.138	0.175
Ca-Na,Mg								
Ca-Al,P-Si,Ca,Fe	0.064	0.056		0.019				
Ca-Si,S-Mg,Al,Si,Mg	0.013		0.184	0.028				0.035
Ca,Fe-Mg,Al,Si,Cl	0.026		0.020	0.009				
Fe	0.026			0.139			0.046	
Fe-Na,Al,Si,Ca	0.013			0.019				
Fe-S,Cl-Ca,Cr,Ni			0.020	0.028			0.077	0.018
Fe-Cr-Cl,Ni							0.185	
Fe-Zn				0.037				
Other	0.026	0.139	0.020	0.037	0.020	0.056	0.015	0.088
Cluster number	10	5	11	16	4	3	11	11

렵기 때문에 제외하였다.

석탄화력발전소인 A-1 및 A-2지점에서는 각각 10개, 5개 입자군으로 분류되었으며, 전반적으로 Si, Al 원소가 주요성분으로 그리고 Na, Mg, Ca, Fe 등이 미량성분으로 함유된 형태의 입자군으로 나타났다. 특히, A-1지점의 경우 Si,Al-Na,Mg,Ca,Fe 입자군이 0.449, Si,Al 입자군이 0.295이었으며, A-2지점의 경우 Si,Al 입자군이 0.389, Si,Al-Na,Mg,Ca,Fe 입자군이 0.361로 나타났다.

한편, 전량분석의 경우 Si, Al 원소는 일반적으로 자연적발생원인 토양기원으로 분류하고 있어, Si, Al이 주성분인 인위적발생원인 석탄연소에 의한 fly ash와 구별하기 어렵다. 그러나, SEM/EDX를 통한 개별입자 분석의 경우 입자의 입경, 형태 등 물리적 정보를 이용한다면 발생원의 추정이 가능할 것인데, 특히 조대입자이고 비구형 입자의 경우 토양기원으로 미세입자이고 구형입자의 경우 석탄연소에 의한 fly ash로 구별할 수 있을 것으로 판단된다.

도시쓰레기소각장인 B-1 및 B-2지점에서는 각각 11개, 16개 입자군으로 분류되었으며, 전반적으로 Cl 원소가 주요성분으로 그리고 S, Na, Si, K, Ca 등이 함유된 형태의 입자군으로 나타났다. 특히, B-1, B-2 지점 모두 Cl,Na-Si,S,K,Ca의 입자군이 각각 0.224, 0.343로 가장 높았다. 그러나 S 입자군의 경우 B-1 지점이 0.224인 반면, B-2지점이 0.019로 나타나 지점에 따른 차이를 보였는데, 이는 각 소각장의 소각 처리시 쓰레기 성상 또는 보조연료의 황함유량 등에 따른 결과로 추정된다.

B-C유 보일러시설인 C-1 및 C-2지점에서는 전반적으로 S 입자군이 각각 0.471, 0.639로 분류되어 S 원소가 주요 성분으로 나타났다. 그러나, S-V-Ni 입자군의 경우 C-1지점이 0.412인 반면 C-2지점이 0.028로 큰 차이를 보였는데, 이는 B-C유의 황함유량이 C-1지점 4.0%, C-2지점 0.3%로 C-2지점의 경우 B-C유의 정제과정에서 V, Ni 등 성분이 제거됨에 따른 결과로 판단된다.

금속제품제조업인 D-1, D-2지점에서는 모두 11개 입자군으로 분류되었으며, S, Ca 원소가 주요성분으로 나타났다. 특히, D-1지점의 경우 S 입자군 0.308, Fe-Cr-Cl,Ni 입자군 0.185의 순으로, D-2지점의 경우 S 입자군 0.316, Ca 입자군 0.175의 순으로 나타났다.

한편, 각 발생원에 대한 오염원 분류표는 해당 오염원이 방출하는 주요 입자의 화학적 특성을 쉽게 파악할 수 있으며, 주요 입자상물질의 화학적 결합 상태를 추정할 수도 있다. 이때 창출된 입자군의 비율은 오염원의 확인 및 기여도의 정량적 추정시 중

요한 역할을 할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 대기 점오염원에서 배출되는 입자상오염물질을 SEM/EDX법 도입하여 배출원별 개별 입자를 분석하고 여기서 얻은 화학적 정보를 이용하여 순수입자군을 창출하여 오염원 분류표를 작성하고자 하였다. 본 연구를 위해 석탄화력발전소 2개, 도시쓰레기소각장 2개, B-C유 보일러시설 2개 그리고 금속제품제조업종 2개 지점 등 총 8개 점오염원의 최종 배출구에서 입자상물질을 채취하고 SEM/EDX분석법을 이용하여 개별입자의 물리화학적 성상분석을 분석하였다.

석탄화력발전소인 A-1 및 A-2지점에서는 각각 10개, 5개 입자군으로 분류되었으며, Si, Al 원소가 주요성분으로 특히, A-1지점의 경우 Si, Al-Na, Mg, Ca, Fe 입자군이 0.449, Si, Al 입자군이 0.295이었으며, A-2지점의 경우 Si, Al 입자군이 0.389, Si, Al-Na, Mg, Ca, Fe 입자군이 0.361로 나타났다. 도시쓰레기소각장인 B-1 및 B-2지점에서는 각각 11개, 16개 입자군으로 분류되었으며, Cl 원소가 주요성분으로 특히, B-1, B-2지점 모두 Cl, Na-Si, S, K, Ca의 입자군이 각각 0.224, 0.343로 가장 높았다. B-C유 보일러시설인 C-1 및 C-2지점에서는 S 입자군이 각각 0.471, 0.639로 분류되어 S 원소가 주요 성분으로 나타났다. 금속제품제조업인 D-1, D-2지점에서는 모두 11개 입자군으로 분류되었으며, 특히 D-1지점의 경우 S 입자군 0.308, Fe-Cr-Cl,Ni 입자군 0.185의 순으로, D-2지점의 경우 S 입자군 0.316, Ca 입자군 0.175의 순으로 나타났다.

본 연구는 각 오염원을 대표할 수 있는 입자군을 도출하여 향후 오염원의 기여 특성 연구 및 정량적 기여 추정연구에 도움을 주리라 사료된다.

감사의 글

본 연구는 경남지역환경기술개발센터 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 박홍재, 이성욱, 박원우, 1993, 공단지역에서 대기중 총 부유분진의 입자크기 분포와 화학적 성분에 관한 분석과 연구, 한국환경과학회지, 2(3), 201-206.
- 2) 김혜진, 이종태, 김동술, 1999, SEM/EDX을 이용한 디젤 분진의 입자별 분석, 한국대기환경학회지, 15(2), 175-182.
- 3) 김혜경, 노철언, 2003, Low-Z Electron Probe

- X-ray Microanalysis 분석법을 이용한 해안인근 지역의 대기입자 분석, 한국대기환경학회지, 19(5), 503-514.
- 4) Jamber, W. and R. V. Grieken, 1997, Single Particle Characterization of inorganic suspension in Lake Baikal, Siberia, Environ. Sci. Technol., 31, 1525-1533.
 - 5) 강승우, 김동술, 2000, 황사의 오염원분류표 개발을 위한 개별입자분석, 한국대기환경학회지, 16(6), 565-572.
 - 6) Kim, D. S. and P. K. Hopke, 1988, Classification of individual particles based on computer-controlled scanning electron microscopy, Environ. Sci. Technol., 28, 197-2202.
 - 7) Conner, T. L., G. A. Norris, M. S. Landis and R. W. Williams, 2001, Individual particle analysis of indoor, outdoor, and community samples from the 1998 Baltimore particulate matter study, Atmos. Environ., 35, 3935-3946.
 - 8) Mamane, Y., R. D. Willis and T. L. Conner, 2001, Evaluation of computer-controlled scanning electron microscopy applied to an ambient urban aerosol sample, Aerosol Science and Technology, 34, 97-107.
 - 9) Hopke, P. K. and X. H. Song, 1997, Classification of single particles by neural networks based on the computer-controlled scanning electron microscopy data, Anal. Chim. Acta, 348, 375-388.
 - 10) 이정용, 2002, 기초전자현미경, 426-440, 대영사.
 - 11) 황인옥, 김재천, 2001, 주사전자현미경의 기초, 아이티씨, 9-28.
 - 12) 황희진, 김혜경, 노철언, 2003, 단일입자분석(Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis)을 이용한 2000년, 2001년에 발생한 황사 입자의 특성분석, 한국대기환경학회지, 19(4), 415-425.
 - 13) Pina, A. A., G. T. Villasenor, M. M. Fernandez, A. L. Kudra and R. L. Ramos, 2000, Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico, Atmos. Environ., 34, 4103-4112.
 - 14) 오근영, 2001, 단일입자 분석법을 이용한 대기 중 입자상 물질 분석, 한림대학교 석사학위논문.
 - 15) 채서일, 김범중, 1992, SPSS/PC를 이용한 통계분석, 법문사.
 - 16) 김기영, 전명식, 1997, 다변량 통계자료분석, 자유아카데미.
 - 17) Flagen, R. C. and J. H. Seinfeld, 1988, Fundamentals of air pollution engineering, Prentice hall, 358-390.
 - 18) Kamiya, H. and M. Tsukada, 2005, Characterization and analysis of ash fine particle behavior and properties in high efficiency application system of solid fuel, Journal of aerosol research, 20(1), 19-25.
 - 19) 황희진, 김혜경, 노철언, 2005, 단일입자분석을 이용한 도시 소각재 입자의 특성분석, 한국대기환경학회지, 21(3), 367-375.
 - 20) 이주형, 장하나, 박규식, 황규원, 김성현, 서용철, 2004, 중유 연소시 발생된 Ni, V의 발생특성 연구, 한국대기환경학회 추계학술대회논문집, 210-211.