

ORIGINAL ARTICLE

산업단지내 미세먼지 및 토양입자의 개별입자 분석

이동현 · 김용석 · 서정민¹⁾ · 최금찬*

동아대학교 환경공학과, ¹⁾부산대학교 바이오환경에너지학과

Aerosol Characterization Study for Individual Particle of PM₁₀, PM_{2.5} Observed in Industrial Area

Dong-Hyun Lee, Yong-Seok Kim, Jeong-Min Suh¹⁾, Kum-Chan Choi*

Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

¹⁾Department of Bioenvironmental Energy, Pusan National University, Busan 627-706, Korea

Abstract

Aerosol characterization study for individual particle in Busan metropolitan industrial complex was carried out from December 2010 to August 2011. SEM(scanning electron microscope)-EDX(energy dispersive x-ray) analysis was used for the analysis of 600 single particles during the sampling periods to identify non-metallic aerosol particle sources. Average PM₁₀ concentration was 65.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in summer, 104.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in winter during the sample periods. And Average PM_{2.5} concentration was 24.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in summer, 64.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in winter individually. Particle density, enrichment factor, correlation analysis, principle component analysis were performed based on chemical composition data. Particle density distribution was measured to 2~4 g/cm^3 , and the density of PM_{2.5} was measured above 3 g/cm^3 . In general, the elements Si, Ca, Fe and Al concentrations were higher in all samples of individual particles. The non-ferrous elements Zn, Br, Pb, Cu concentrations were higher in summer than in winter. The concentrations were not changed with the seasons because of non-ferrous industry emission pattern.

Key words : PM₁₀, PM_{2.5}, Individual particle, Aerosol, Non-ferrous industry, Chemical composition

1. 서론

산업단지에서는 제조공정이나 사용 원료 및 연료 등에 따라 고유한 물리화학적 특성을 가진 에어로졸 입자가 배출되어지게 된다. 대기 중으로 배출된 대기 에어로졸 입자 중 입경 10 μm 이하의 미세먼지(PM₁₀)의 경우 주로 공기 중에서 장기간 부유하면 인체 건강에 피해를 주게 되며, 입경 10 μm 이상의 거대입자의 경우 중력침강에 의해 주변지역 지표면에 쉽게 퇴적된다. (EPA, 2003).

이들 에어로졸 입자는 각종 미량의 화학성분으로 구성되어 있는 분산체이며, 그 성상은 공간적, 시간적으로 크게 변동하므로 입경별 화학 조성의 공간적, 시간적 분포의 파악과 분석이 중요하다. 에어로졸 입자의 형상은 그 발생원에 따라 또는 존재 형태에 따라 매우 다양하고 불규칙적이며, 그 화학적 성분은 입자를 발생시킨 발생원의 원래 성분과 같은 화학적 특성을 나타낸다. 따라서 대기 중 미세먼지에 대한 발생원 추정 및 발생원 정보를 얻기 위해서는 에어로졸 입자에

Received 9 August, 2012; Revised 28 November, 2012;

Accepted 25 January, 2013

*Corresponding author : Kum-Chan Choi, Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan, 604-714, Korea
Phone: +82-51-200-7680
E-mail: kcchoi@dau.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

대한 물리적인 특성(size, shape, density 등)과 화학적인 특성을 파악하는 것이 필수적이다(Hinds, 1999). 그간 도시지역의 에어로졸 입자에 대한 발생원 추정과 기여율에 대한 연구는 많이 진행되어 왔으며, 우리나라의 경우, 서울, 부산, 대전 등 대도시 지역과 제주 지역에서 배경입자에 대한 발생원 동정에 관한 연구들이 진행되어 왔다(Ma, 2001; Ku 등, 2001; Jeon, 2003; Kim과 Kim, 2000). 그러나 산업단지에 대한 에어로졸 입자의 개별입자 추정에 대해서는 그다지 보고되고 있지 못하다.

현재 미세먼지의 기준 강화와 함께 대기 및 발생원에 대한 특성 파악에 관한 기초연구가 $PM_{2.5}$ 를 중심으로 활발히 이루어지고 있는 실정이다. 이들 연구는 주거 지역 및 도로가 밀집한 대도시 지역을 중심으로 연구들이 진행되었다(Kim 등, 2008; Jeon and Hwang, 2010; Lee 등, 2010). 개별입자에 대한 발생원 동정에 의한 산업단지에 대한 발생원 추정에 대한 연구는 미비하며 거의 전무한 실정이다. SEM-EDX 분석법은 통상 입경 1 μm 이하 분석의 제한으로 인해 $PM_{2.5}$ 의 발생원 추정에 있어 큰 단점을 나타내게 된다. 따라서 $PM_{2.5}$ 의 발생원 추정에 있어 SEM-EDX 분석법과 ICP나 ICP-MS 등을 병행하여 사용하면 각각의 분석 방법의 장단점에서 SEM-EDX 분석법이 개별입자와 미량 원소분석 등에 적합하다고 할 수 있다. (Yoo 등, 2005).

본 연구에서는 부산광역시 S산업지역을 대상으로 입자상오염물질의 발생원을 추정하기 위하여 2계절(여름, 겨울)동안 대기 중 시료(PM_{10} , $PM_{2.5}$)와 토양 시료에 대한 샘플링을 실시하였고 특히 SEM-EDX 분석법을 이용하여 개별입자의 물리화학적 특성을 파악하였다.

2. 자료 및 방법

2.1. 시료채취 및 방법

산업단지에서의 개별입자의 특성을 살펴보기 위하여 본 연구에서는 부산광역시의 S산업단지를 선정하였다. 이 산업단지는 1970년대 중반에 조성되어 부산의 경제성장의 중심축 역할을 하였다. 2010년 12월 기준으로 이 지역의 업체수가 2,448곳에 이르며 업종도

철강 금속(26.51%), 기계 장비(32.44%), 신발 고무(10.09%) 등 다양한 업종들로 분포되어 있으며, 관련된 인원수만 약 30,000명에 이른다(부산광역시 기본통계, 1999-2010)

시료의 포집장소는 S산업단지의 H동에 위치한 J사(35° 8'47.96"N, 128°59' 23.53"E)를 선정하여 시료를 포집하였다(Fig. 1 참조). 이 지점은 S산업단지에서 남쪽에 위치하고 있으며 반경 2 km 내에는 북쪽에 동서를 가로지르는 동서고가도로와 남해고속도로의 진입로인 사상 IC가 위치하고 있다. 동쪽은 낙동강이 흐르고, 남쪽으로는 바다가 위치하고 있다. 서쪽, 북서쪽에는 산업단지와 다수의 주거지역이 혼재하고 있어 상시 배출원의 영향이 예상되는 지역이다. 대기시료 채취 지점은 J사의 옥상(지상 약 10 m)이며, 토양시료는 J사 건물과 맞닿은 토양을 동일 지점에서 채취하였다. 샘플링 기간은 계절별 특성을 고려하여 여름철(2011.08.04~2011.08.22)과 겨울철(2010.12.20~2010.12.24)로 각각 5일간 샘플링을 실시하였으며 강우 시에는 샘플링을 중지하였다. 시료의 포집시간은 4시간을 기준으로 하였고, 대기시료 20개, 토양시료는 10개로 계절별로 30개이며, 여름철과 겨울철 분석시료는 총 60개이다.

본 연구에서 개별입자를 포집하기 위해서 PM_{10} cyclone sampler (3-stage filter pack, URG Co.)와 $PM_{2.5}$ cyclone sampler (3-stage filter pack, URG Co.)를 사용하였다. 개별입자 시료채취 시 포집시간은 흡입유량을 16.7 ℓ/min 으로 유지하여 4시간을 기준으로 하였다. 시료채취에 사용된 필터는 SEM-EDX 분석 시 적합한 nuclepore filter(47 mm ϕ , pore size 0.2 μm , Whatman Co.)를 사용하였다. 포집한 시료는 현장에서 PTFE(polytetrafluoroethylene)재질의 테이프롤 밀봉한 다음 실험실로 운반하였다. 운반된 포집시료는 48시간 이상 항온, 항습상태인 데시케이터에 보관하여 항량한 다음 시료의 중량농도를 산출한 후 SEM-EDX 분석 전까지 보관하였다. 토양시료의 개별입자는 작은 붓을 이용하여 30 cm \times 30 cm 면적으로 채취한 후 시료용 PE(polyethylene)bag에 보관하여 실험실로 이동하여 실험 chamber에서 분산시킨 후 여지로 포집하였다.

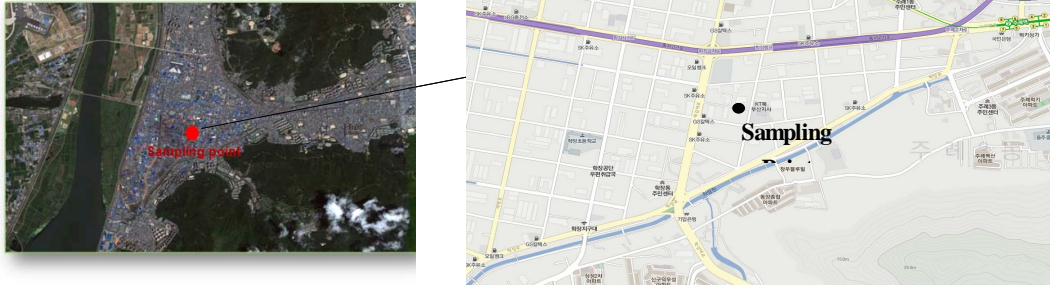


Fig. 1. Individual particle sampling location for S industrial area.

2.2. 기상자료의 분석

기상자료는 S 산업단지에서 가까운 기상청 지역별 측정지점을 이용하였으며, 자료는 기상청 지역별 상세 관측자료(AWS: Automatic weather station of the national weather service)를 이용하여 샘플링 지점에서 가까운 북구지역에서 조사된 자료를 이용하여 분석하였다. 측정기간 동안의 기상조건은 Table 1에 나타내었으며, 바람장미는 Fig. 2에 나타내었다.

여름철과 겨울철 샘플링 기간의 평균은 각각 28.8°C, 11.0°C 이었으며, 시간별 평균기온은 각각 23.9~32.6°C, -0.9~16.7°C의 범위이었다. 주 풍향은 Fig. 2에서 보는 것과 같이 각각 여름철 주 풍향은 남서풍, 겨울철은 서풍 및 북서풍의 바람이 주를 이루었다. 평균 풍속은 각각 3.8 m/s, 2.9 m/s 이었으며, 시간별 평균

풍속은 각각 0.3~4.2 m/s, 0.3~3.6 m/s의 범위이었다. 평균 상대습도는 여름철 67.3%, 겨울철은 38.8%이었으며 시간별 평균 상대습도는 각각 36.1~83.1%, 12.9~57.2%의 범위이었다.

Table 1. Meteorological conditions during sampling period

	Temperature (°C)		Wind speed(m/s)		Relative humidity(%)	
	2011 Summer	2010 Winter	2011 Summer	2010 Winter	2011 Summer	2010 Winter
Mean	28.75	10.96	3.75	2.98	67.32	38.78
Median	28.80	13.30	3.90	2.80	73.00	38.60
Min.	23.90	-0.90	1.80	0.70	36.10	12.90
Max.	32.60	16.70	6.30	7.00	83.10	57.20

Source : Automatic weather station of the national weather service.

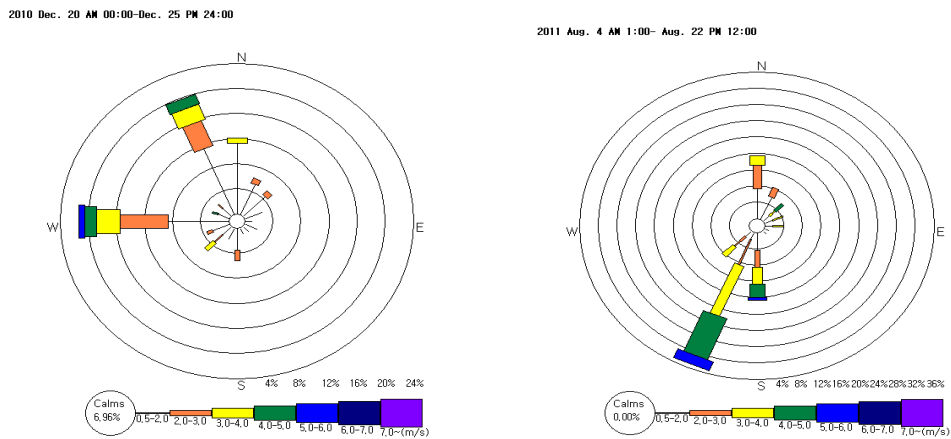


Fig. 2. Meteorological conditions during sampling period.

2.3. 시료의 물리·화학적 분석

개별입자에 대한 해석방법 중 가장 기본적인 방법은 입경 및 화학조성과 그 분포 상태를 쉽게 파악할 수 있는 현미경적 방법이 있다. 그러나, 일반적으로 개별입자 분석에는 짧은 시간 내에 개별입자의 물리·화학적 정보를 확인해 주고 경제성이 큰 정성적 분석법인 SEM-EDX 분석법이 널리 사용되고 있다. SEM은 개별입자의 물리적 정보를 얻을 수 있고, 부착된 에너지 분산형 X선 분석장치는 개별입자의 화학적 조성까지 분석할 수 있다 (Hwang과 Kim, 2001; Lee, 2003). SEM-EDX법과 같은 비파괴 분석법은 peak가 높고 재현성이 좋아서 대기 시료나 비파괴가 필요한 입자의 분석에 적합하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 분석에 적합한 시료를 준비하기 위해 포집 여지는 시료 포집 전후에 테시케이터에 48시간 이상 보관하여 향량이 되게 한 후 10 mm X 10 mm로 잘라 carbon mount에 접착시켜 SEM-EDX 분석에 적합한 시료로 준비한 후 시료의 코팅은 20 nm로 Pt코팅을 실시하였다. 개별입자의 영상을 분석하기 위해 Jeol사의 JSM-6700F를 사용하였다. Working distance는 25 mm 이하, 가속전압 20 keV, 배율은 SEM image를 5,000배이며 (해상도는 0.1 μm)로 고정하여 분석하였다. 개별입자의 화학적 분석에 사용된 EDX는 SEM에 연결된 보조장치로 영국 Oxford사의 Model-7421을 사용하였다. Working distance 15 mm, 가속전압 15 keV, 배율은 SEM image를 3,000배로 고정하여 분석하였다. 분석대상 원소는 Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Br, Pb, Cu 등 총 20개 원소에 대해 실

Table 2. Analytical conditions for SEM-EDX

Working distance	> 15 mm
Accelerating voltage	15 keV
EDX magnification	x 3,000
Thickness of coating	20 nm
Detector	Electro multiplier (dual mode)
Analysis element	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Br, Pb, Cu

시하였다. 각각 포집된 여지마다 SEM의 시야를 바꾸면서 여름과 겨울 계절별 개별입자 각각 300개씩 약 600개의 입자에 대해 측정을 반복 수행하였다. Table 2에서 SEM-EDX의 분석조건을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산업단지에서의 PM₁₀, PM_{2.5}의 중량농도의 비교

본 연구는 대기 중 개별입자의 물리적 특성을 알아보기 위해 겨울철과 여름철에 샘플링된 PM₁₀, PM_{2.5} 시료를 분석대상으로 하였다. Table 3에서는 PM₁₀과 PM_{2.5}의 중량농도를 비교하였다. Fig. 3과 Fig. 4는 여름철과 겨울철에 PM₁₀과 PM_{2.5}의 일별 중량농도를 나타낸 것이다.

Table 3. Comparison PM₁₀ mass concentration, ratio with that of PM_{2.5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	PM ₁₀ (n=20)		PM _{2.5} (n=20)		PM _{2.5} / PM ₁₀	
	2011 Summer	2010 Winter	2011 Summer	2010 Winter	2011 Summer	2010 Winter
Mean	65.5	104.1	24.5	64.5	0.4	0.6
Median	58.4	103.0	18.9	75.9	0.3	0.6
Min.	38.4	52.2	13.4	28.7	0.4	0.5
Max.	97.4	142.1	39.8	78.4	0.4	0.8

시료채취 기간 동안의 PM₁₀ 평균농도는 여름철 65.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (median : 58.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 겨울철 104.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (median : 103.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)이었으며, 일별 측정값의 농도는 여름철 38.4~97.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 겨울철 52.2~142.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 나타내었다. 평균적인 농도로 볼 때 여름철보다는 겨울철의 중량 농도가 약 1.6배 정도 더 높은 것으로 나타났다.

반면 PM_{2.5}의 중량농도는 여름철 13.4~39.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 범위에서 평균농도는 24.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (median : 18.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)이었으며, 겨울철 28.7~78.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위에서 평균 중량농도는 64.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (median : 75.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)로 나타났다. PM_{2.5}역시 평균농도로 볼 때 여름철 보다는 겨울철 농도가 약 2.6배 정도 높은 것으로 나타났다. 이것은 하절기에는 혼합고가 높아 대기의 확산능력이 강할 뿐만 아니라, 강우량과 강우빈도가 늦여름에 집중됨으로서 대기 중의 오염된 공기를 세정시키는 효

과가 있어 먼지의 농도가 낮아지는 경향이 있다. 반대로 동절기에는 표면의 냉각효과로 인해 대기가 정체하는 빈도가 높고 하절기에 비해 상대적으로 혼합도가 낮아 확산이 어려워 먼지의 농도가 높아지는 경향이 있다(Park, 2010). $PM_{2.5}/PM_{10}$ 의 비는 $PM_{2.5}$ 의 기여율을 나타낼 수 있으며, 여름철에는 평균적으로 0.37로 비교적 낮게 나왔으며 범위는 0.35~0.41이었다. 동절기에는 0.62로 하절기에 비해 상대적으로는 높게 나왔으며, 그 범위는 0.52~0.76으로 나타났다. 이는 부산지역의 전과 황(2010)의 연구에서 2006-2008년에 0.65~0.77의 범위로 조사되었으며 봄철 4월에 0.68로 조사되어 유사한 경향을 나타내고 있다.

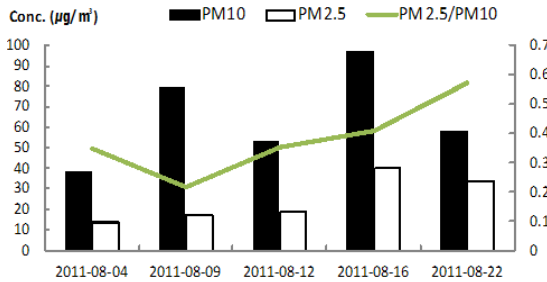


Fig. 3. Comparison of PM_{10} and $PM_{2.5}$ mass and ratio in summer ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

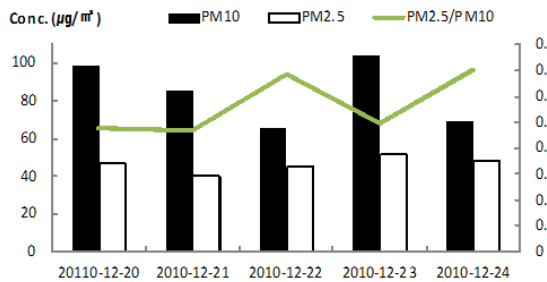


Fig. 4. Comparison of PM_{10} and $PM_{2.5}$ mass and ratio in winter ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

3.2. 개별입자의 밀도

개별입자의 밀도를 구하기 위하여 각 여지마다 4개의 분석점을 선정하여 SEM image를 관찰하였다. 각 개별입자의 원소성분 분석은 배율을 3,000배로 고정시켜 EDX를 활용하여 하였다. 개별입자의 원소성분 결과에 따라 원소성분의 중량분율(weight %)과 각

원소성분의 고유밀도를 계산하여 개별입자의 밀도를 구하여 시료별로 나타내었다.

일반적인 대기 중에서 개별입자의 밀도를 살펴보면 밀도가 약 $0\sim 1\text{ g}/\text{cm}^3$ 은 연소입자가 주를 이루며, 약 $1\sim 1.6\text{ g}/\text{cm}^3$ 사이에서는 수지류나 유기물, 수화염 등이 나타나며, 약 $1.6\sim 2.6\text{ g}/\text{cm}^3$ 사이에서는 토양입자, 해염입자 등이 나타나며, 약 $2.6\sim 3.3\text{ g}/\text{cm}^3$ 사이에서는 암석 등이 있으며 $3.3\text{ g}/\text{cm}^3$ 이상에서는 금속 성분들이 나타난다(Takahashi, 1989). Fig. 5와 Fig. 6은 여름철과 겨울철의 PM_{10} 개별입자의 밀도를 각각 나타낸 것이다. 여름철 PM_{10} 의 경우 주로 $2\sim 4\text{ g}/\text{cm}^3$ 의 밀도분포를 보이는 것으로 보아 해염입자나 암석 등의 영향을 많이 받는 것으로 해석할 수 있다. 겨울철의 경우, 여름철보다는 상대적으로 밀도가 $3\text{ g}/\text{cm}^3$ 이하에 집중되고 있으며, 이것은 유기물이나 연소성 입자, 토양입자 등이 복합적으로 구성되어 있는 것으로 추측할 수 있다.

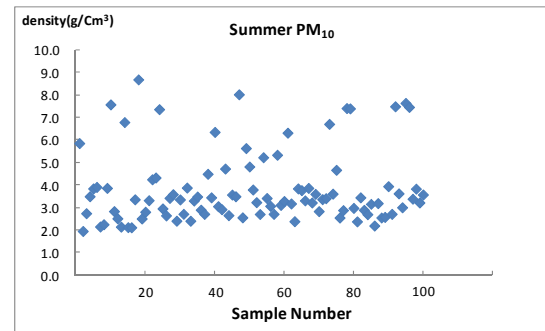


Fig. 5. Density distribution of individual particle from samples for PM_{10} in summer.

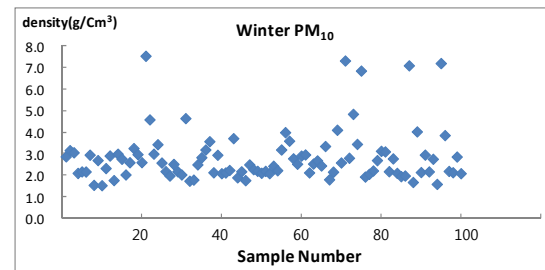


Fig. 6. Density distribution of individual particle from samples for PM_{10} in winter.

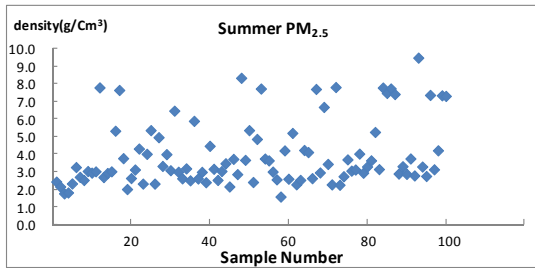


Fig. 7. Density distribution of individual particle from samples for PM_{2.5} in summer.

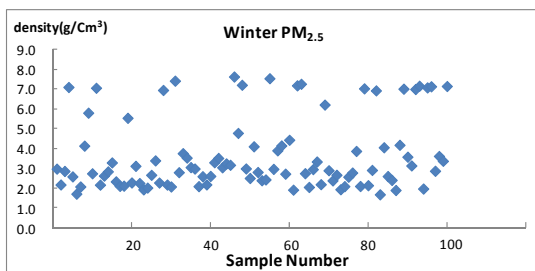


Fig. 8. Density distribution of individual particle from samples for PM_{2.5} in winter.

Fig. 7과 Fig. 8은 여름철과 겨울철의 PM_{2.5} 개별입자 밀도를 각각 나타낸 것이다. PM_{2.5}의 경우 여름철과 겨울철이 비슷한 밀도 분포를 가지고 있었으며 PM₁₀에 비해 대부분이 3 g/cm³ 이상의 밀도에 집중되고 있는 것을 알 수 있다. 따라서, PM_{2.5}의 개별입자 밀도가 계절에 관계없이 PM₁₀보다는 높으며, 이것은 비교적 밀도가 큰 금속성분들이 많이 분포하고 있다

는 것으로 추정할 수 있다.

3.3. 개별입자의 화학적 특성

개별입자의 화학적 특성을 알아보기 위하여 샘플 종류별로 계절별, 종류별로 60개의 시료를 대상으로 하였으며, 필터당 점분석은 10개로 총 자료는 600개를 대상으로 해석하였다. 개별입자의 SEM-EDX 분석 시에는 화학적 성분이 입자 내에서 거의 균일한 농도 분포를 가지므로 본 연구에서는 점분석(Spot mode)에 따른 개별입자의 분석을 수행하였다. SEM-EDX 분석 시 Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Br, Pb, Cu 등과 같은 총 20개의 화학적 성분에 대하여 실험을 실시하였다.

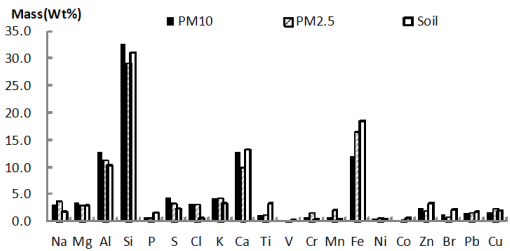


Fig. 9. The chemical composition of individual particle by SEM-EDX analysis.

3.3.1. 항목별 화학적 성상 비교

Fig. 9는 PM₁₀, PM_{2.5}, 토양 Sample에 대한 SEM-EDX 분석결과를 나타낸 것으로 Si, Fe, Ca, Al 순으로 화학성분이 높게 나타났다. SEM-EDX 분석결과,

Element	Weight %	Atomic %
Na K	22.13	31.66
Mg K	7.68	10.39
Si K	0.28	0.33
P K	7.36	7.82
S K	25.68	26.35
Cl K	6.81	6.32
K K	3.81	3.20
Ca K	7.89	6.48
V K	5.48	3.54
Fe K	3.54	2.09
Cu L	0.94	0.49
Pb M	8.40	1.33
Totals	100.00	

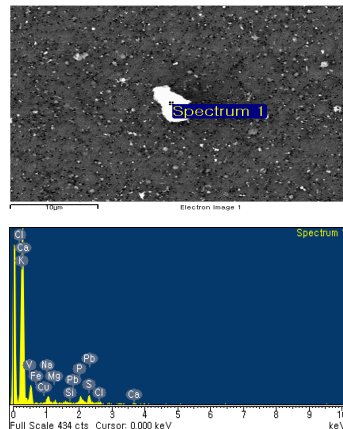


Fig. 10. SEM-EDX spectrum and elemental analysis result for NaCl particle.

5% 이상인 Si, Fe, Ca, Al 원소들과 1% 이하인 몇 개의 원소들을 제외하면 대부분이 1~5%의 범위로 일정한 성분 분포를 나타내었다. Si, Fe, Ca, Al 등의 원소들은 대부분이 토양에 기원을 둔 것들로서 시료채취 시 주변의 도로에서 비산에 의해 발생된 것으로 추정된다. 또한, Na와 Cl의 경우, PM₁₀과 PM_{2.5}에서 약 3%를 차지하고 있으며 해염입자의 영향으로 판단되었다. Mn의 경우, PM₁₀ (0.83%)과 토양(0.52%)에 비해서 PM_{2.5}(2.32%)에서 높게 나타났으며, 이것은 Mn, Fe 등의 금속원소들이 주변에 위치하고 있는 철강, 금속용해, 소각공정 등의 산업단지 배출원에서 배출된 것으로 해석할 수 있다.

3.3.2. 계절별 화학적 성상 비교

Fig. 11과 Fig. 12은 계절별 특성을 고려하여 개별입자의 화학적 조성을 비교한 그래프이다. PM₁₀, PM_{2.5}, 토양에서의 SEM-EDX 분석결과, Si, Fe, Ca, Al 등의 원소들의 성분이 대체적으로 높게 나타났으며, 그 외 대부분의 원소들이 골고루 검출되었다. PM₁₀의 경우, 여름철에는 Si> Fe> Ca> Al 순으로 이들 원소가 전체의 약 41%를 차지하였으며, Ca, S 등의 원소도 고르게 나타났다. 겨울철에는 Si> Al> Ca> Fe 순으로 Si, Al 등의 이들 원소가 전체의 약 52.9%를 차지하였다. Si, Al, K, Cl를 제외한 모든 원소들이 겨울철보다는 여름철이 더 높게 나타났다.

PM_{2.5}는 Si> Fe> Ca> Al의 순으로 원소들이 높게 나타났으며, 여름철에는 Si와 Fe 등의 원소가 전체의 약 39.2%를 차지하였으며 Ca, Al 등의 원소 순으로 나타났다. 겨울철에도 Si> Fe> Al> Ca 순으로 나타났고, 역시 Si와 Fe 등의 원소가 전체의 약 52.4%를 차지하였다. 환경대기 샘플들에서 Si, Al 원소들은 비산먼지나 도로에서 발생된 것으로 추정되며, 여름철보다는 겨울철에 이들 원소들의 농도가 더 높게 나타난 것으로 파악되었다. 또한, 겨울철에는 도로 및 토양이 건조하여 여름철에 비해 재비산될 가능성이 높아 이들 토양 기원의 원소들이 높게 나타난 것으로 추정된다.

토양의 개별입자의 경우, 여름철에는 Si> Fe> Al> Ca 순으로 Si와 Fe 등의 원소가 전체의 약 52.9%를 차지하였다. 겨울철은 Si와 Ca의 원소가 전체의 약 46.7%를 차지하였다.

Zn, Br, Pb, Cu 등 비철금속의 성분은 겨울철보다 여름철이 높게 나타났으며 PM₁₀에서는 중량대비로 Zn(4.45%)> Cu(3.46%)> Pb(2.88%)> Br(2.27%) 순으로 높게 나타났다. 여름철은 겨울철에 비해 조업시간이 길며 생산량, 생산지수 등이 높은 것으로 나타나 배출량이 증가한 것으로 파악된다. 반면에 겨울철에는 Zn(0.53%)> Cu(0.21%)> Br(0.14%)> Pb(0.00%) 순으로 나타나 겨울철이 보다 낮은 것을 알 수 있었다. 이와 같은 경향은 PM_{2.5}에서도 동일하게 나타났다. 반면에 토양에서는 이들 금속들이 계절에 관계없이 여름철에는 Zn(3.27%)> Cu(2.98%)> Br(1.87%)> Pb(1.82%) 순으로 나타났으며, 겨울철에도 Zn(3.27%)> Cu(1.43%)> Br(2.02%)> Pb(1.94%) 순으로 나타나 계절에 따른 변화가 없음을 나타내고 있다. 이것은 앞서 서술한 이 산업단지 주변의 제조업 등에서 발생한 이들 금속성분들이 제조, 가공된 후 배출되어 최종적으로 토양에 일정한 농도로 침착되는 것으로 추정할 수 있다.

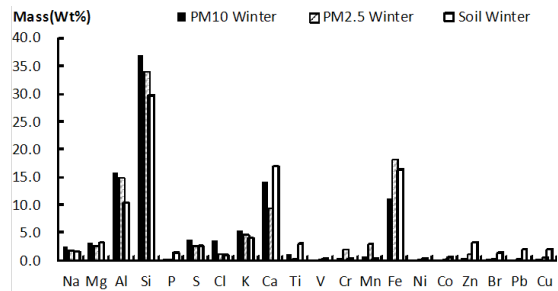


Fig. 11. The chemical composition of individual particle SEM-EDX analysis in summer.

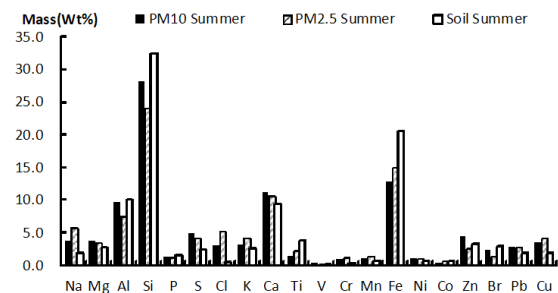


Fig. 12. The chemical composition of individual particle SEM-EDX analysis in winter.

4. 결론

본 연구에서는 산업시설이 밀집되어 있는 산업단지에서의 발생원을 추정하기 위하여 부산광역시 S 산업단지에서 2계절(여름철, 겨울철)동안 대기 중 시료(PM_{10} , $PM_{2.5}$)와 토양시료에 대한 샘플링을 실시하였다. 이 지역의 개별입자의 물리적 형태와 화학적 조성을 알아보기 위하여 SEM-EDX법을 이용하였다.

1. 샘플채취 기간 동안의 PM_{10} 평균농도는 여름철 $65.5 \mu g/m^3$, 겨울철 $104.1 \mu g/m^3$ 이었으며, 평균적인 농도로 볼 때 여름철보다는 겨울철의 중량 농도가 약 1.6배 정도 더 높게 나타났다. $PM_{2.5}$ 의 중량농도는 여름철 평균농도는 $24.5 \mu g/m^3$ 이었으며, 겨울철 평균 중량농도는 $64.5 \mu g/m^3$ 로 나타났다. $PM_{2.5}$ 역시 평균농도로 볼 때 여름철 보다는 겨울철 농도가 약 2.6배 정도 높게 나타났다. $PM_{2.5}/PM_{10}$ 의 비는 여름철에는 평균적으로 0.37, 동절기에는 0.62로 하절기에 비해 상대적으로는 높게 나타났다.

2. 개별입자의 밀도는 PM_{10} 의 경우 주로 $2 \sim 4 g/cm^3$ 의 밀도분포를 보이는 것으로 보아 암석과 금속성분의 영향을 많이 받는 것으로 해석할 수 있다. $PM_{2.5}$ 의 경우 여름철과 겨울철이 비슷한 밀도 분포를 가지고 있었으며 대부분 $3 g/cm^3$ 이상의 밀도를 나타내고 있는 것을 볼 때, PM_{10} 보다는 $PM_{2.5}$ 에서 금속성분이 많이 분포하고 있다는 것을 알 수 있었다.

3. 개별입자에 대한 화학적 분석 결과, 대체적으로 모든 시료에서 Si, Ca, Fe, Al 등의 농도가 5% 이상으로 높게 나타났다. 그 외 Cr, Ni, Mn 등은 1~5%를 나타내며 골고루 분포된 것으로 나타났다. PM_{10} 의 경우 Si > Fe > Ca > Al 순으로 농도가 높게 나타났다. $PM_{2.5}$ 는 Si > Fe > Al > Ca 순으로 농도가 높게 나타났다. 토양의 개별입자의 경우, 여름철에는 Si > Fe > Al > Ca 농도 순으로 겨울철은 Si > Ca > Fe > Al 농도 순으로 나타났다.

4. Zn, Br, Pb, Cu 등 비철금속의 성분은 겨울철보다 여름철이 높게 나타났으며 PM_{10} 에서는 중량대비로 Zn > Cu > Pb > Br 농도 순으로 높게 나타났다. 반면

에 겨울철에는 Zn > Cu > Br > Pb 농도 순으로 나타나 겨울철이 보다 낮은 것을 알 수 있으며, 이 산업단지 주변의 제조업 등에서 발생한 이들 금속성분들이 제조, 가공된 후 배출되어 최종적으로 토양에 일정한 농도로 침착되는 것으로 추정할 수 있다.

참고 문헌

- Busan Metropolitan city, 1991-2010, Facts & Statistics, Busan city DB.
- E.P.A., 2003, The Particle Pollution Report, Current understanding of air quality and emissions through 2003, EPA Publication No. 454-R-04-002.
- Hwang, I. O., Kim J. C., 2001, Basics of Scanning Electron Microscope (in Korean), Bando Press Co..
- Hind, W. C., 1999, Aerosol Technology, second edition, Wiley-Interscience Pub. New York.
- Jeon, B. I., 2003, Characteristics of spacio-temporal variation for PM_{10} concentration in Busan, J. of Environmental Sciences, The Korean Environmental Sciences Society, 12(10), 1033-1041.
- Jeon, B. I., Hwang Y. S., 2010, Chemical properties of the metallic elements and the mass concentration of PM_{10} and $PM_{2.5}$ observed in Busan, Korea in springtime of 2006-2008, J. of the Korean Earth Science Society, 31(3), 234-245.
- Kim B. H., Kim D. S., 2000, Studies of the environmental behaviors of ambient $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Suwon area, J. of Korean Society for Atmospheric Environment, 16(2), 89-101.
- Kim, S. D., Kim C. H., Hwang U. H., 2008, A study on the particles density estimation in Seoul metropolitan city, J. of Environmental Health Sciences, 34(2), 131-136.
- Ku, H. J., Kim, H. K., Ro, C. U., 2001, Single particle analysis of atmosphere aerosol particles collected in Seoul, using Low-Z particle electron probe x-ray microanalysis, J. of Korean Society for Atmospheric Environment, 20(6), 823-832.
- Lee, S. B., Kang, C. H., Jung, D. S., Ko, H. J., Kim, H. B., 2010, Composition and pollution characteristics of TSP, $PM_{2.5}$ atmospheric aerosols at Gosan site, Jeju island, Analytical Science & Technology, 23(4), 371-382.

- Ma, C. J., 2001, Characteristics of single particles sampled in Japan during the asian dust-storm period, Atmospheric Environment, 35, 2707-2714.
- Park, G. H., Cho, J. G., Ryu, B. S., 2010, Evaluation of Pollution Characteristics and Chemical Composition of PM_{2.5} in Ambient Air in Busan(Ⅱ), The Annual Report of Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment.
- Takahashi, K. J., 1989, Applied Aerosol Technology, Yowoogentou Pub.
- Yoo, S. Y., Choi, K. C., Kim, K. H., 2005, Determination of metallic elements in urban particulate matter (SRM 1648) by ICP-MS and AAS, J. of Korean Society for Atmospheric Environment, 21(4), 424-430.