

TECHNICAL NOTE

SEM-EDX 분석법에 의한 부산 S공업단지의 PM₁₀과 PM_{2.5}의 화학적 조성 및 발생원 추정

김용석 · 최금찬* · 서정민¹⁾

동아대학교 환경공학과, ¹⁾부산대학교 바이오환경에너지학과

Source Apportionment Study and Chemical Composition of PM₁₀ and PM_{2.5} in the Industrial Complex of Busan City, Korea

Yong-Seog Kim, Kum-Chan Choi*, Jeong-Min Suh¹⁾

Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 49315, Korea

¹⁾Department of Bioenvironmental Energy, Pusan National University, Busan 46241, Korea

Abstract

This study identified physical characteristics and aerosol particle sources of PM₁₀ and PM_{2.5} in the industrial complex of Busan Metropolitan City, Korea. Samples of PM₁₀, PM_{2.5} and also soil, were collected in several areas during the year of 2012 to investigate elemental composition. A URG cyclone sampler was used for collection. The samples were collected according to each experimental condition, and the analysis method of SEM-EDX was used to determine the concentration of each metallic element. The comparative analysis indicated that their mass concentration ranged from 1% to 3%. The elements in the industrial region that were above 10% were Si, Al, Fe, and Ca. Those below 5% were Na, Mg, and S. The remaining elements (1% of total mass) consisted of elements such as Ni, Co, Br and Pb. Finally, a statistical tool was applied to the elemental results to identify each source for the industrial region. From a principal components analysis (SPSS, Ver 20.0) performed to analyze the possible sources of PM₁₀ in the industrial region, five main factors were determined. Factor 1 (Si, Al), which accounted for 15.8% of the total variance, was mostly affected by soil and dust from manufacturing facilities nearby, Factors 2 (Cu, Ni), 3 (Zn, Pb), and 4 (Mn, Fe), which also accounted for some of variance, were mainly related to iron, non-ferrous metals, and other industrial manufacturing sources. Also, five factors determined to access possible sources of PM_{2.5}, Factor 1 (Na, S), accounted for 13.5% of the total variance and was affected by sea-salt particles and fuel incineration sources, and Factors 2 (Ti, Mn), 3 (Pb, Cl), 4 (K, Al) also explained significant proportions of the variance. These factors mean that the PM_{2.5} emission sources may be considered as sources of incineration, and metals, and non-ferrous manufacturing industries.

Key words : PM₁₀, PM_{2.5}, Chemical composition, Source apportionment, Principal component analysis

1. 서론

최근 미세먼지 PM₁₀과 PM_{2.5}에 대하여 사회적인

관심이 매우 높다. 특히 PM_{2.5} 미세먼지는 크기가 매우 작아 폐 깊숙이 침투하기 쉽고 건강에 미치는 영향이 크다고 할 수 있다. 그러나 미세먼지의 발생원과

Received 18 August, 2017; Revised 24 October, 2017;

Accepted 10 November, 2017

*Corresponding author: Kum-Chan Choi, Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 49315, 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.

발생과정이 명확하게 규명이 되지 못하여 지역별로 큰 혼란이 초래되고 있는 실정이다. 미세먼지 발생원 규명을 위해 국내외에서 많은 연구들이 이루어져 왔으나 지역간, 국가간의 차이로 발생원별 기여를 정확하게 산출하기란 그리 쉽지 않다(Wang, 2013; Kang et al., 2014; Park et al., 2014; Do et al., 2015; Wang, 2015).

일반적으로 대기 중 미세먼지 농도에 영향을 주는 각종 배출원의 기여를 산정하기 위한 방법으로는 발생원을 중심으로 하는 확산모델(dispersion model)과 시료의 채취지점에서 발생원을 추정하는 수용모델(receptor model)로 구분할 수 있다(Kasahara et al., 1990). 확산모델은 배출원별 오염물질 배출량과 기상 요인을 활용하여 수용지점에서 오염도를 예측하는 단순한 방법이나 도시지역은 자연적, 인위적인 다양한 종류의 배출원에 의해 영향을 받기 때문에 도시 대기 질 관리 방법으로는 다소 적합하지 않을 수 있다. 그러나 수용모델은 수용지점에서 영향을 주는 가스상 및 입자상 대기오염물질의 오염원 기여도 추정과 시정에 영향을 미치는 배출원의 정량적 파악 등이 가능하므로 오염원인 규명 시 또는 오염저감 대책 수립 시에 많이 적용하고 있다(Chen et al., 2007; Papanastasiou et al., 2007; Shi et al., 2016).

미세먼지와 관련된 기존연구로는 미세먼지에 대한 배출원 특성을 파악하기 위하여 실내환경, 지하철 역사 등 다중이용시설, 도로변과 대도시 등에서 발생원 추정을 위한 기초연구가 PM_{2.5}를 중심으로 활발히 이루어지고 있다(Park, G. H., 2014; Park, J. H., 2014; Kang and Hu, 2016; Jeon et al., 2017). 그러나 기존 연구들은 대부분이 대도시를 대상으로 대기질에 대한 미세먼지 조성 조사와 발생원 추정을 중심으로 한 연구가 중심을 이루고 있다. SEM-EDX 등을 이용한 다원소분석 연구사례로 Glacier지역에서 PM_{2.5}와 TSP sample에 대해 형태학적 모양과 원소조성 분석을 통하여 5개 그룹의 원소로 구성된 발생원을 추정하였다(Li et al., 2016). 이 보고에서는 Ca-rich, Si-rich, Fe-rich element의 자연적 발생원과 K-rich, S-rich element에 대해 인공적인 발생원을 각각 추정하였다. Argentina의 Pampa Amarilla 지역에서 조사된 연구로서는 PIXE와 함께 장착된 SEM-EDX 장비로 S, Cl,

K, Ca, Ti, Mn, Fe의 원소들을 정량하였으며, CaSO₄와 NaCl 등을 정량하여 그 주변이 토양과 해염 발생원이 있음을 밝혔다(Micheletti et al., 2012). Li et al.(2010)은 중국 주장강 삼각주 지역 마카오에서 여름철 에어로졸을 측정하였고 SEM-EDX 및 TEM을 이용하여 개별입자의 형태, 크기, 원소조성 및 결합상태를 조사하였다. 5711개의 입자에 대해 검댕(32%), 광물(17%), 부산물(22%), 불분명한 성분(29%)를 동정하였고 광물입자는 Si, Ca, Fe가 주성분임을 밝혔다(Li et al., 2010). 이들 연구에 의하면 SEM-EDX법은 단시간 내에 개별입자의 성상과 화학적 조성을 분석하여 발생원의 특성을 추정할 수 있는 장점을 지니고 있다.

본 연구에서는 SEM-EDX 분석법을 이용하여 부산의 S공업단지의 PM₁₀과 PM_{2.5}의 화학적 조성과 발생원을 추정하였다. 이 지역은 철강, 금속관련산업, 기계조립, 신발제조, 자동차부품 등의 사업이 주종을 이루며 섬유, 전기, 화학, 인쇄업 등도 산재하여 있다. 2012년 3계절(봄, 여름, 가을)동안 미세먼지 시료(PM₁₀, PM_{2.5})에 대한 샘플링을 실시하였고 SEM-EDX 분석자료에 대해 주인자분석을 실시하여 발생원을 추정하였다.

본 연구에서의 내용은 미세먼지 시료로서 설명하지만, 성분분석 상 Na, Al, Si, Ca, Fe 등은 주로 조대입자의 주요 성분임을 밝혀둔다.

2. 실험 및 방법

2.1. 시료 샘플링

본 연구에 대상지역인 S공업단지 대기 중의 PM₁₀을 샘플링하기 위해서 Fig. 1과 같이 PM₁₀ cyclone sampler (3-stage filter pack, URG Co.)와 PM_{2.5}를 샘플링하기 위해 PM_{2.5} cyclone sampler (3-stage filter pack, URG Co.)를 각각 사용하였다. 시료채취 시 포집시간은 흡입유량을 16.7 ℓ/min으로 유지하여 6시간 동안 포집하였다. 일반적으로 대기입자 시료는 테플론필터를 사용하나 시료채취에 본 실험에서 사용된 샘플링 여지는 SEM-EDX 분석에 적합한 nuclepore filter(47 mm Ø, pore size 0.2 μm, Whatman Co.)를 사용하였다.

샘플링이 끝난 시료는 현장에서 PTFE 재질의 테이프로 밀봉한 다음 실험실로 운반하였다. 운반된 샘플링 시료는 48시간 이상 항온, 항습상태(RH 50%)인 데시케이터에 보관하여 향량이 되게 한 다음 시료의 샘플링 전 후 무게 차에 의해 중량농도를 산출 후 시료 분석 전까지 보관하였다.

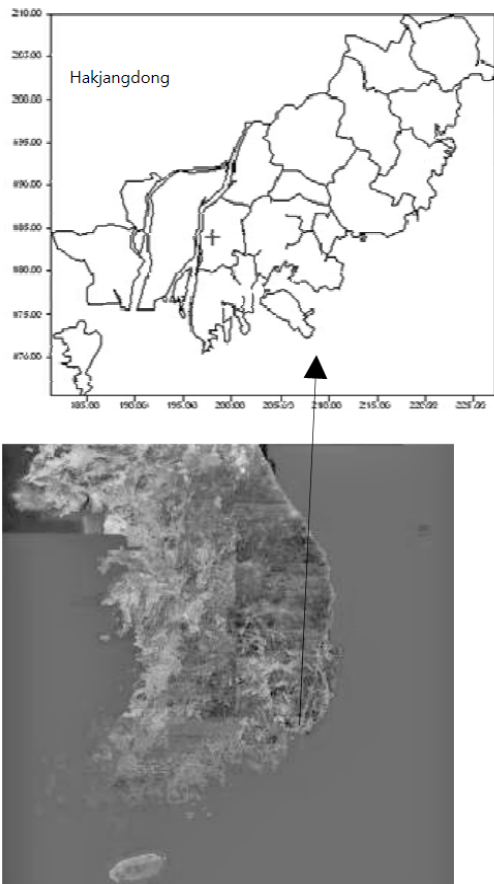


Fig. 1. Schematic diagram of the aerosol sampling.

2.2. 시료의 샘플링 장소 및 기간

S공업단지는 Fig. 1과 같이 S구에 위치하며 관련산업으로 주물, 신발산업, 금속가공업 등이 주류를 이루는 업종이다. 또한, 최근 자동차부품 생산이 증가하고 있으며, 정밀금속, 비철금속 산업 등이 활발한 부산의 대표적인 산업지역이다. 샘플링 기간은 2012년 5월 25일~2012년 9월 25일이었고, 강우 시에는 샘플링을 중지하였다. 대기필터로 포집된 미세먼지 총 시료는 20개이다.

2.3. SEM-EDX 분석법

대기입자에 대한 화학적 조성자료를 산출하기 위하여 다원소 비파괴분석법 중 하나인 SEM-EDX 분석법을 이용하였다. 이 방법은 입경 및 화학조성과 그 분포 상태를 파악할 수 있고 짧은 시간 내에 입자의 물리 화학적 정보를 확인할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 Table 2와 같이 분석에 적합한 시료를 준비하기 위해 샘플링 여지는 시료 샘플링 전후에 데시케이터에 48시간 이상 보관하여 향량이 되게 하였다. 이 시료를 10 mm X 10 mm로 잘라 carbon mount에 접착시켜 SEM-EDX 분석법에 적합한 시료로 준비한 후 20 nm로 Pt코팅을 실시하고 샘플시료로 제작하였다. 입자영상을 분석하기 위해 FE-SEM(Jeol사, JSM-6700F)을 사용하였다고 working distance 25 mm 이하, 가속전압 20 keV, 배율은 SEM Image를 5,000배로 고정하여 분석하였다.

대기시료 입자의 화학적 분석에는 EDX(영국 Oxford사, Model-7421)를 SEM에 연결된 보조장치로 사용하였으며 working distance 15 mm, 가속전압 15 keV, 배율은 SEM image를 3,000배로 고정하여 분석하였다. 분석대상 원소는 Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl,

Table 1. Specifications of sampling methods and conditions

S industrial region	2012.05.25~09.25	Range	etc.
Temperature(℃)	24.2	17.3~31.7	
Wind speed(m/s)	3.3	0.3~10.1	
Wind direction	W, SE		
Relative humidity(%)	63.4	40~84	
PM ₁₀ mass conc.	170.7 ± 121.7 μg/m ³		sampling near source
PM _{2.5} mass conc.	142.6 ± 97.8 μg/m ³		sampling near source

Table 2. Analytical conditions for SEM-EDX

Sample number	Filter 10 X 20(points) X 2(air, soil) = 400
FE-SEM	JSM-6700F (JEOL, JAPAN)
EDX	Oxford Model (INCA Energy, England)
Working distance	> 15 mm
Accelerating voltage	15 keV
EDX magnification	x 3,000
Thickness of coating	20 nm, Pt coating
Detector	Electro multiplier (dual mode)
Analysis element (19)	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Br, Pb, Cu

K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Br, Pb 및 Cu 등 총 19개 원소에 대해 실시하였다. 각각 샘플링된 여지마다 SEM의 시야를 바꾸면서 PM₁₀, PM_{2.5} 샘플시료의 개별입자에 대해 측정을 반복하여 수행하였다. 미세 먼지는 SEM-EDX분석 시 입자 내에서 거의 균일한 성분 분포를 가지므로 본 연구에서는 점분석(spot mode)을 활용하여 PM₁₀, PM_{2.5}의 화학적 조성 분석을

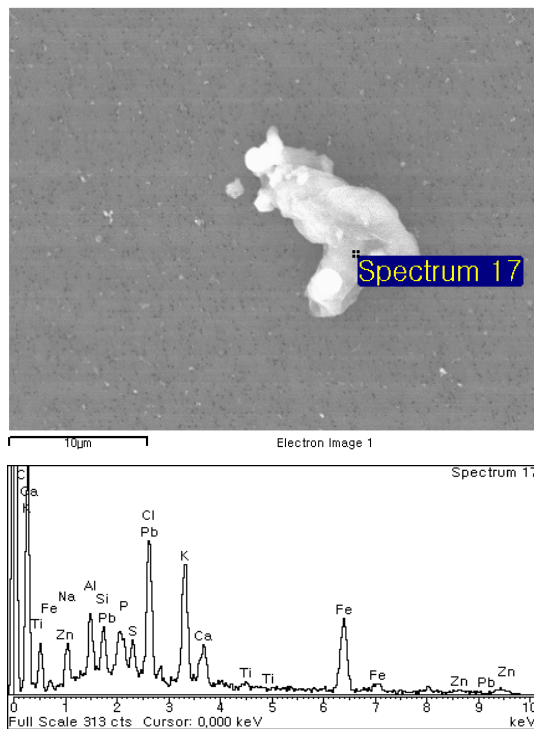


Fig. 2. Typical SEM-EDX image and spectra for this experiment (Sample No. 20120724-0017).

조사하였다(Park, 2010). 원소별 농도는 원자 퍼센트 (Atomic, %)로 표시하였다.

2.4. 통계자료의 해석

입자성분을 토대로 발생원의 추정을 위해서는 통계자료의 해석이 필수적이다. 본 연구의 시료에 대한 분석자료를 통계적으로 해석하기 위해 상관분석과 주인자분석을 실시하였다. 여기에서는 원소간의 상관관계를 SPSS V20.0을 사용하여 Pearson 상관분석을 하였고 검증은 양측검정을 하였다(SPSS Korea). 상관계수의 해석 시에는 상관관계가 다소 높은 경우(0.4<)보다 큰 경우를 중점적으로 해석하였다. 상관성이 높은 원소들을 추출하여 이들 원소그룹 간에 동일 발생원의 추정이 가능하며 주인자분석의 해석과 비교할 수 있다. 입자상물질의 화학적 조성 자료를 이용하여 발생원을 추정하려고 할 때 관측 특성치는 입자의 각 화학적 성분에 해당되며, 추출된 주인자는 어떤 농도자료의 변동인자 즉 발생원 종류를 뜻하는 것으로 볼 수 있다. 이 때 나타난 인자부하량의 값은 발생원의 기여율에 대응하며 발생원 강도로 해석될 수 있다(Kasahara, 1990). 추출된 주인자의 갯수는 상관행렬을 통한 고유치(E.V.: Eigen Value)와 신뢰도를 나타내는 누적율(cumulative ratio)로 경험적으로 결정된다(Gu et al., 2011; Shi et al., 2011). 보통 고유치를 기준으로 할 때는 1이상인 상태에서 누적율 70% 이상에서 결정한다고 하였으나 본 연구에서는 고유치 1을 기준으로 누적율 60% 이상의 주인자를 추출하였으며, 추출된 주인자들의 해석을 용이하게 varimax 직각좌표 인자회전(orthogonal factor rotation)을 실시하였다.

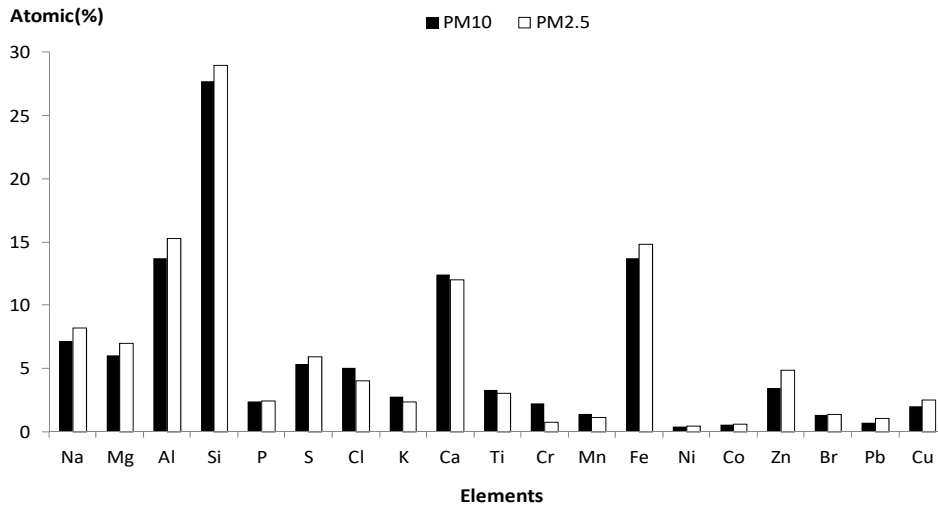


Fig. 3. Elemental analysis results at S industrial region.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공단지역 주변대기 중 PM₁₀, PM_{2.5}의 화학적 조성 특성

PM₁₀, PM_{2.5}의 미세먼지 시료를 대상으로 SEM-EDX 분석법에 의한 화학적 조성을 알아보기 위하여 그 특성을 파악하였다. Fig. 3은 S공업단지에 대한 PM₁₀, PM_{2.5}의 SEM-EDX 분석법에 의한 조성 분석결과를 나타내었다. 크기는 Si > Al > Fe > Ca 순으로 모두 10% 이상으로 높게 나타났으며, Na, Mg, S가 약 5%, Cr, Mn, Ni, Co, Pb, Br 등 나머지 원소들은 3% 이하로 나타났다. 전체 원소 성분 중 Al과 Si가 가장 높게 나타났으며 이는 S공업단지 주물공장 주물사의 주요성분으로 제조과정에서 배출된 것으로 추정된다. 두 번째로 높게 나타난 Na, Mg, S의 원소는 인근 철강 금속산업, 연소설비 등 배출원의 영향으로 판단된다. 또한 해염의 주성분인 Na와 Cl이 S공업단지에서 나타났는데 이는 시료채취 지점의 남서측 4~6 km에 해안이 근접하고 있고 측정당시의 풍향도 서풍과 북서풍이 주풍향인 것을 고려할 때 바닷가 해염입자의 영향을 받은 것으로 추측된다. 비철금속인 Ni, Co, Br, Pb 등은 1% 이하로 나타났다. 각 발생원의 기여에 대한 원소 성분별 특성은 토양(Al, Si, Ca), 해염(Na, Cl), 철강(Fe, Mn), 소각(As, S), 자동차(Pb, Br) 등 maker

elements에 대하여 기존 연구에서 보고하고 있다 (Kasahara, 1990; Jeon, 2017).

3.2. PM₁₀, PM_{2.5} 중 타 원소 상호간의 상관성 해석

PM₁₀, PM_{2.5}의 발생원을 검토하기 위하여 Fe를 기준원소로 하고 다른 3개 원소 Al, Si, Ca을 토양기원의 원소로서 정하고 상호간의 상관성 해석을 위해 각 농도를 비교하였다(Park, 2010; Jeon and Hwang, 2014). Fig. 4는 S공업단지에 대해 PM₁₀ 및 PM_{2.5}의 Al, Si, Ca, Fe 4개 원소를 사각좌표표를 이용하여 농도를 표시하였다. 이들 성분 중 Si가 PM₁₀에서 27.69%로, PM_{2.5}에서 28.99%로 각각 가장 높게 나타났다. 두 번째 성분으로 Al이 PM₁₀에서 13.76%로, PM_{2.5}에서 15.25%로 나타났다. 다음 세 번째로 Fe의 순이었으며, PM₁₀에서 13.76%로, PM_{2.5}에서 14.8%로 나타났다. Ca은 이들 성분 중 가장 낮았으며 PM₁₀에서 12.45%로, PM_{2.5}에서 12.02%이었다. Si는 이들 성분 중 가장 높게 나타난 것으로 보아 PM₁₀, PM_{2.5} 모두 주물제조 공정의 영향을 많이 받는 것으로 보인다. 주물 제조공정은 쇼트블래스트 등 탈진공정을 사용하며 이 때 많은 양의 비산먼지를 발생시킨다. Al이나 Si 등은 원래 토양발생원의 주요원소이며 PM_{2.5}에서는 나타나지 않는 원소로 알려져 있으나 열원을 사용하는 주물공정, 가열공정 등에서는 금속과 함께 녹아 퓨음

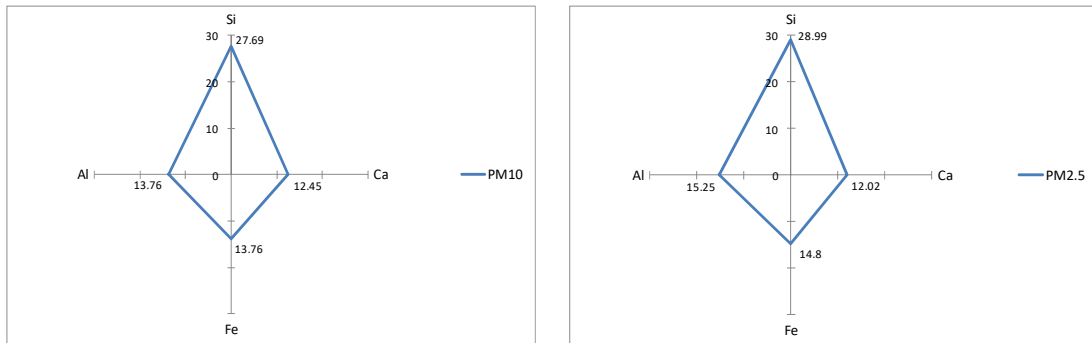


Fig. 4. Comparison of elemental concentration(%) distribution of soil originated elements in PM₁₀ and PM_{2.5} (S industrial region).

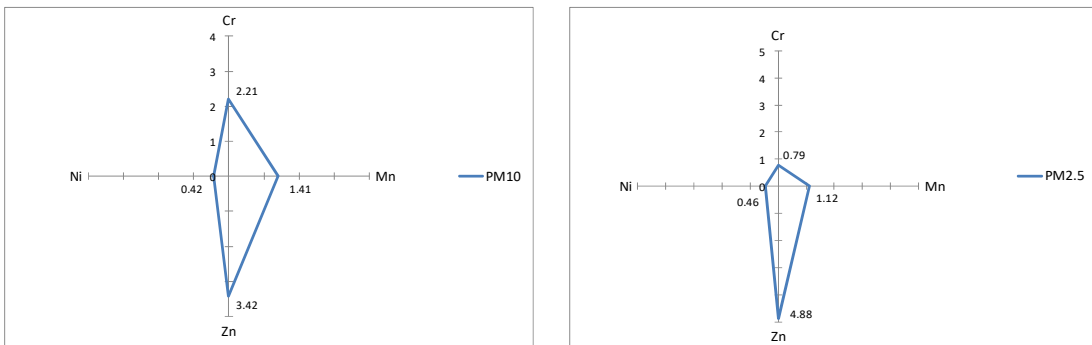


Fig. 5. Comparison of elemental concentration(%) distribution of non-ferrous metal industry originated elements in PM₁₀ and PM_{2.5} (S industrial region).

형태로 발생될 가능성이 있다. 이 지역이 공업지역이지만 전체 PM₁₀, PM_{2.5} 및 이들 성분이 차지하는 비중은 여전히 높아 그 영향을 크게 받는 것으로 추측할 수 있다. 다음으로 Ni, Cr, Mn, Zn 등을 비철금속의 지표 원소로 정하고 이들 원소간의 상호농도를 비교하여 Fig. 5에 표시하였다. 비철금속의 성분은 Zn이 PM₁₀에서 3.42%, PM_{2.5}에서 4.88%로 4원소의 순으로 나타났다. 다음으로 Cr이 PM₁₀에서 2.21%, PM_{2.5}에서 0.79%로 나타났다. 세 번째로 Mn의 순이었으며, PM₁₀에서 1.41%, PM_{2.5}에서 1.12%로 나타났다. Ni은 이들 성분 중 가장 낮았으며 PM₁₀에서 0.42%, PM_{2.5}에서 0.46%이었다. Zn이 비철금속 성분 중 가장 높게 나타난 것으로 보아 PM₁₀, PM_{2.5} 모두 Zn의 가공이나 생산에 관련된 비철금속, 고무 관련산업의 영향을 많이 받는 것으로 보인다. Mn은 제강용으로 내

식, 기능 첨가제나 황 조절제로 널리 사용되며, Ni은 도금용 코팅제 등의 금속산업에 사용되는 중요한 금속이다. 동일지역 연구에서도 주말/주중 금속 성분농도 비교에서 Cu, Mn, Fe, Zn 등의 원소들이 높게 나타남을 보고하고 있다(Jeon, 2015).

3.3. 주인자분석에 의한 PM₁₀, PM_{2.5}의 발생원 추정

주인자분석은 원래의 변수들의 분산 중에서 몇 개의 인자를 추출하는데 목적이 있다. 본 연구에서는 주인자분석을 이용하여 발생원을 동정하였다. Table 3과 Table 4는 S공업단지에서 포집된 PM₁₀과 PM_{2.5}에 관한 주인자분석의 결과를 나타낸 것이다. S공업단지 PM₁₀에서는 누적율 64.1% 이하에서 7개의 주인자를 추출하였다. Factor 1은 총 분산의 15.8%를 차지하고 있으며, Si(0.876), Al(0.789)로 S공업단지 내 주물

Table 3. Result of principal component analysis of metallic elements in S industrial region for PM₁₀

PM ₁₀	Factor						
	1	2	3	4	5	6	7
Na	-.808	-.148	-.200	-.138	-.249	-.036	-.168
Mg	.186	-.038	-.131	.126	.735	-.079	-.175
Al	.789	-.145	-.164	-.085	-.004	-.155	-.018
Si	.876	-.040	-.128	-.113	-.070	-.115	-.083
P	-.006	.101	.068	.070	.647	-.101	.498
S	-.228	.044	.115	-.409	-.039	.699	-.056
Cl	-.686	-.111	-.227	-.156	-.352	-.278	.129
K	-.022	-.071	-.052	-.042	-.115	-.051	.858
Ca	.059	-.069	.004	-.401	.617	.222	-.150
Ti	-.024	-.156	.415	.469	-.015	.092	.085
Cr	.028	-.055	-.081	.175	.018	.715	-.023
Mn	-.057	.142	.049	.717	.018	-.026	-.089
Fe	.196	.528	.000	.475	.037	.104	.008
Ni	-.074	.694	-.006	.029	.044	.059	.029
Co	.025	.247	.587	.056	.133	-.181	-.293
Zn	-.055	-.090	.729	.323	-.125	-.132	-.124
Br	-.022	.689	.014	-.142	-.036	-.071	.005
Pb	.008	.096	.720	-.185	-.060	.203	.210
Cu	.034	.734	.109	.218	-.037	-.066	-.123
EV	2.999	2.455	1.616	1.587	1.279	1.210	1.028
Cu(%)	15.8	28.7	37.2	45.6	52.3	58.7	64.1

Table 4. Result of principal component analysis of metallic elements in S industrial region for PM_{2.5}

PM _{2.5}	Factor							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Na	.750	-.041	.051	-.116	-.291	-.224	-.036	-.009
Mg	-.025	-.152	.044	-.015	-.020	-.037	.812	.028
Al	-.442	-.142	-.261	.440	-.220	-.162	.137	-.174
Si	-.591	-.134	-.223	.388	-.308	-.047	-.279	-.056
P	-.025	.187	-.068	-.145	-.047	-.017	.580	-.231
S	.729	-.086	.077	.205	.163	.253	-.082	-.114
Cl	.360	-.075	.706	-.116	-.106	.070	-.044	.005
K	.004	.072	.119	.681	-.022	-.223	-.165	-.013
Ca	.124	-.146	-.055	-.150	-.151	.806	-.027	-.076
Ti	.012	.732	-.041	.114	.195	.029	.139	.035
Cr	-.048	.017	-.024	-.109	.010	-.043	-.098	.860
Mn	.025	.672	.004	.073	-.107	-.067	-.046	.505
Fe	-.061	.167	-.113	-.455	.651	-.212	-.164	.154
Ni	.083	.309	.077	.051	.086	.441	.376	.204
Co	-.133	.671	.010	-.348	-.061	-.043	-.154	-.255
Zn	.095	.012	.301	-.476	-.149	-.409	.078	.095
Br	-.296	.143	.295	-.135	.016	.402	-.136	-.055
Pb	-.023	.003	.845	.110	.071	-.059	.050	-.024
Cu	.045	.006	.032	.080	.817	.007	.017	-.066
EV	2.570	2.100	1.525	1.368	1.331	1.210	1.153	1.015
Cu(%)	13.5	24.6	32.6	39.8	46.8	53.2	59.3	64.6

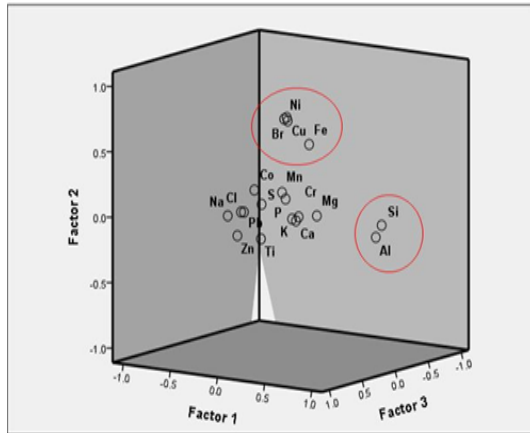


Fig. 6. Factor loadings of metallic elements component in PM₁₀ by varimax rotation (S industrial region).

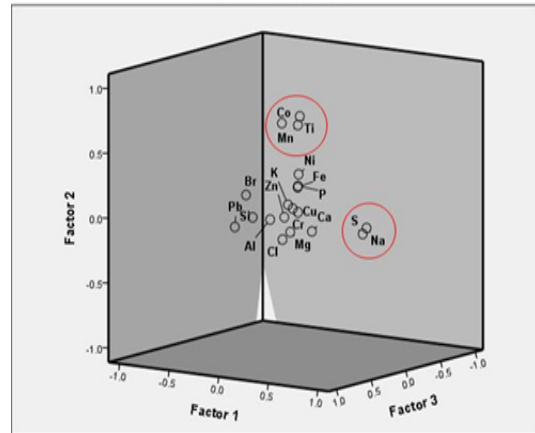


Fig. 7. Factor loadings of metallic elements component in PM_{2.5} by varimax rotation (S industrial region).

산업과 주변도로에 기인된 먼지의 영향으로 판단된다. Factor 2는 총 분산의 12.9%를 차지하고 있으며 Cu(0.734), Ni(0.694), Br(0.689), Fe(0.528) 등의 원소의 인자부하량이 높은 것으로 나타났다. Williamson (2004) 등은 남우랄 Karabash 지역에서 Cu용해로에 대한 영향을 SEM-EDX를 사용하여 보고하고 있으며 PM_{2.5}보다 작은 MRP (Mineral Related Particle)를 보고하고 있다. Factor 3은 총분산의 8.5%를 차지하고 있으며 Zn(0.729), Pb(0.720), Co(0.587), Ti(0.415), Factor 4는 Mn(0.717), Fe(0.475), Ti(0.469)으로 각각 그 성분이 추출되었다. Factor 2~4 모두 인접한 비철 금속 관련산업, 금속가공, 도금산업 등 발생원에 의한 영향으로 판단된다. Lee(2013) 등은 이 지역에 선행연구로 Zn이 높음을 보고하고 있으며 다음이 Cu의 기여가 높음을 밝히고 있다. Factor 5는 Mg(0.735), P(0.647), Ca(0.617), Factor 6은 Cr(0.715), S(0.699), Factor 7은 K(0.858), P(0.498)의 순으로 인자부하량이 산출되었으나, Factor 5~7의 인자들은 인자부하량의 값이 적어 PM₁₀에 영향이 미치는 정도가 적은 것으로 파악되었다.

PM_{2.5}에서는 고유치 1.0 이상, 누적율 64.6% 이하에서 8개의 인자를 추출하였다. Factor 1은 총분산의 13.5%를 차지하고 있으며, 상관성이 높은 원소는 Na(0.750), S(0.729)이며 금속 관련산업의 배출의 영향으로 판단된다. Na는 금속가공 중 염화합물을 형성

하여 다용도로 사용되고 있으며, 환원제나 보호피막 재질로 사용된다. S도 고유황 연료의 연소나 코크스 연소에서 0.4~0.7% 정도 포함되어 있어 용선, 주물 처리 등 공정의 과정에서 발생하는 것으로 파악되었다. Factor 2는 Ti(0.732), Mn(0.672), Co(0.671)의 순으로 나타났으며, Factor 3은 Pb(0.845), Cl(0.706), Factor 4는 K(0.681), Al(0.440)순으로 산출되었다. Factor 5는 Cu(0.817), Fe(0.651)로, Factor 6은 Ca(0.806), Ni(0.441), Br(0.402)로, Factor 7은 Mg(0.812), P(0.580)로, Factor 8은 Cr(0.860), Mn(0.505)으로 각각 산출되었다. 앞의 PM₁₀과 동일하게 이들 원소들은 모두 비철금속 관련산업, 금속가공, 도금공정 등의 인접한 산업체의 영향을 받은 것으로 판단된다 (He et al., 2010).

S공업단지에 대해 주민들 중에서 기여도가 가장 큰 인자들을 varimax 직교회전을 시킨 결과의 인자부하량을 PM₁₀은 Fig. 6에, PM_{2.5}는 Fig. 7에 각각 3차원 좌표로 나타내었다. 제1인자를 X축, 제2인자를 Y축, 제3인자를 Z축으로 하여 회전시켰을 때 PM₁₀의 경우 Cu, Fe, Br, Ni 등의 비철금속과 관련장비 산업에 연관된 그룹, 주물공정 등 토양기원으로 보이는 Al, Si 그룹으로 각각 분류되었다. PM_{2.5}의 경우 Mn, Co, Ti 등의 비철금속 산업 및 각종 연소시설에서 발생한 것으로 판단되는 그룹과, 금속화합물의 첨가제로 사용되는 Na, 연소기원 배출에서 기원한 것으로 보이는 S 등의

그룹으로 구분할 수 있다.

4. 결론

본 연구는 부산의 공단지역 주변대기 중 PM₁₀과 PM_{2.5}의 화학적 조성특성 및 발생원 추정에 대하여 조사하였다. 부산의 S공업단지에 대해 2012년 5월부터 11월 사이에 PM₁₀과 PM_{2.5}을 대상으로 SEM-EDX 분석법으로 화학적 조성에 대한 조사를 실시하였다. 이 화학적 조성자료에 대한 주인자분석을 통하여 해당지점의 발생원을 규명한 결과는 다음과 같다.

1. PM₁₀, PM_{2.5}의 화학적 조성 특성을 검토한 결과, Si > Al > Fe > Ca 순으로 대부분의 원소가 10% 이상으로 높게 나타났으며, Na, Mg, S가 약 5%, Cr, Mn, Ni, Co, Pb, Br 등 나머지 원소들은 3% 이하로 나타났다.

2. 주인자분석에 의한 PM₁₀, PM_{2.5}의 S공업단지의 발생원 추정결과 몇개의 인자를 추출하였다. PM₁₀에서 Factor 1은 Si나 Al와 연관된 주물 관련산업, 도로 영향 발생원으로 추정된다. Factor 2는 Cu, Ni, Br, Fe, Factor 3은 Zn, Pb, Co, Ti, Factor 4는 Mn, Fe, Ti성분으로 각각 추출되었다. Factor 2~4 모두 인접한 비철 금속 관련산업, 금속가열 가공, 도금산업 등 발생원에 의한 영향으로 판단된다. PM_{2.5}에서 Factor 1은 연관된 Na, S성분이며 주물산업의 주물사 배출의 영향으로 판단된다. Factor 2는 Ti, Mn, Co, Factor 3은 Pb, Cl, Factor 4는 K, Al 순으로 각각 산출되었다. Factor 5는 Cu, Fe로, Factor 6은 Ca, Ni, Br로, Factor 7은 Mg, P로, Factor 8은 Cr, Mn으로 각각 산출되었다. 앞의 PM₁₀과 동일하게 이들 원소들은 모두 비철금속 관련산업, 금속가공, 도금공정 등의 인접한 산업체의 영향을 받은 것으로 판단된다.

3. 본 연구의 결과 부산 S공업단지는 주물산업, 철강, 비철금속, 도금업 등 관련산업이 산재하여 있었으며 SEM-EDX 분석법의 적용한 결과와 주인자분석의 결과 비교에서 발생원들이 일부 일치되는 것으로 파악되었다. 그러나 통계적 해석만으로는 발생원 추정에 한계가 있으며, 향후 CMB법 등 다양한 Receptor Model을 사용하여 관련산업 배출원 자료의 확보와 보다 정교한 해석을 통하여 발생원 추정을 추진해야 할 필요성이 있다.

REFERENCES

- Automatic Weather Station of the National Weather Service, Korea Meteorological Administration.
- Chen, D. S., Cheng, S. Y., Li, J. B., Chen, T., Zhao, X. Y., Guo, X. R., Hu, H. L., Yu, T., 2007, Application of LIDAR technique and MM5-CMAQ modeling approach for the assessment of winter PM₁₀ air pollution: A Case study in Beijing, China, *Water Air Soil Pollution*, 181, 409-427.
- Do, W. G., Jung, W. S., 2015, Estimation of PM₁₀ source locations in Busan using PSCF model, *J. of Environ. Sci. Int.*, 24(6), 793-806.
- Gu, J., Pitz, M., Kreis, J. S., Diemer, J., Reller, A., Zimmermann, R., Soentgen, J., Stoelzel, M., Wichmann, H.-E., Peters, A., Cyrus, J., 2011, Source apportionment of ambient particle, *Atmos. Env.*, 45(10), 1849-1857.
- He, B. B., Tian, X., Sun, Y., Yang, C., Zeng, Y. L., Wang, Y. X., Zhang, S. X., Pi, Z. B., 2010, Recovery of iron oxide concentrate from high-sulfur and low-grade pyrite cinder using an innovative beneficiating process, *Hydrometallurgy*, 104(2), 211-246.
- Jeon, B. I., 2015, Characteristics of springtime weekday/weekend on mass and metallic elements concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} in Busan, *J. of Environ. Sci. Int.*, 24(6), 777-784.
- Jeon, B. I., 2017, Characteristics of metallic and ionic concentration in fine particle during haze days in Busan, *J. of Environ. Sci. Int.*, 26(6), 767-778.
- Jeon, B. I., Hwang, Y. S., 2014, Characteristics of metallic and ionic concentration in PM₁₀ and PM_{2.5} in Busan, *J. of Environ. Sci. Int.*, 23(5), 819-827.
- Kang, C. H., Hu, C. G., 2013, Characteristics of the number and the mass concentrations and the elemental compositions of PM₁₀ in Jeju area, *J. of Environ. Sci. Int.*, 23(3), 447-457.
- Kang, M. S., Kim, Y. G., Kim, T. H., Kang, Y. H., Jeong, J. H., 2016, The analysis of PM₁₀ concentration and emission contribution in the major cities of Korea, *J. of Environ. Sci. Int.*, 25(8), 1065-1076.
- Kasahara, M., Choi, K. C., Takahashi, K., 1990, Source contribution of atmospheric aerosols in Japan by chemical mass balance method, *Atmos. Env.*, 24(3), 457-466.

- Lee, D. H., Kim, Y. S., Suh, J. M., Choi, K. C., 2013, Aerosol characterization study for individual particle of PM₁₀ and PM_{2.5} observed in industrial area, J. of Environ. Sci. Int., 21(1), 7-15.
- Li, W., Shao, L., Wang, Z., Shen, W., Yang, S., Tang, U., 2010, Size and mixing state of individual aerosol particles in a South China coastal city, J. of Environmental Sciences, 22(4), 561-569.
- Li, Z., Zhao, S., Edwards, R., Wang, W., Zhou, P., 2011, Characteristics of individual aerosol particles over Ürümqi Glacier No.1 in eastern Tianshan, central Asia, China, Atmospheric Research, 99(1), 57-66.
- Micheletti, M. I., Murrini, L. G., Debray, M. E., Rosenbusch, M., Graf, M., Ávila, C. G., Vitale, C. P., Davidson, J., Somacal, H., 2012, Elemental analysis of aerosols collected at the Pierre Auger Cosmic Ray Observatory with PIXE technique complemented with SEM/EDX nuclear instruments and methods in physics research section B, Beam Interactions with Materials and Atoms, 288, 10-17.
- Papanastasiou, D. K., Melas, D., Kioutsioukis, I., 2007, Development and assessment of neural network and multiple regression models in order to predict PM₁₀ levels in a medium-sized mediterranean city, Water Air Soil Pollution, 182, 325-334.
- Park, G. H., 2014, A Study on the chemical composition and health risk assessment of airborne fine particles in Busan, Ph. D. Thesis, Ulsan University, Korea.
- Park et al., 2010, Characteristics analysis of deposited particulates using SEM-EDX with coal fired power plant, Proc. of 2010 Annual Fall Meetings of KOSAE, 259.
- Park, J. H., Park, G. H., Suh, J. M., 2014, Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} mass concentrations in Jinju, J. of Environ. Sci. Int., 23(12), 1963-1970.
- Shi, G., Peng, X., Liu, J., Tian, Y., Song, D., Yu, H., Feng, Y., Russell, A. G., 2016, Quantification of long-term primary and secondary source contributions to carbonaceous aerosols, Environmental Pollution, 219, 897-905.
- Shi, G., Zeng, F., Li, X., Feng, Y. C., Wang, Y. Q., Liu, G. X., Zhu, T., 2011, Estimated contributions and uncertainties of PCA/MLR-CMB results: Source apportionment for synthetic ambient datasets, 45(17), 2811-2819.
- SPSS Korea, SPSS 20.0, Data Solution Co., Wang, F., Chen, Y., Meng, X., Fu, J., Wang, B., 2015, The contribution of anthropogenic sources to the aerosols over East China Sea, Atmos. Env., 127, 22-33.
- Wang, D., Hu, J., Xu, Y., Lv, D., Xie, X., Kleeman, M., Xing, J., Zhang, H., Ying, Q., 2013, Source contributions to primary and secondary inorganic particulate matter during a severe wintertime PM_{2.5} pollution episode in Xi'an, China, Atmos. Env., 97, 182-194.
- Williamson, B. J., Mikhailova, I., Purvis, O. W., Udachin, V., 2004, SEM-EDX analysis in the source apportionment of particulate matter on *Hypogymnia physodes* lichen transplants around the Cu smelter and former mining town of Karabash, South Urals, Russia, Science of the Total Environment, 322, 139-154.