

CCSEM을 이용한 대기 중 개별분진의 분류에 관한 연구 Classification of Individual Ambient Particles by CCSEM

장 여 진 · 김 동 술
경희대학교 환경학과 및 환경연구소
(1997년 9월 1일 접수, 1997년 11월 3일 채택)

Yea-Jin Jang, Dong-Sool Kim
*Department of Environmental Science and Institute of Environmental Studies
Kyung Hee University-Suwon Campus*
(Received 1 September 1997; accepted 3 November 1997)

Abstract

The purpose of the study was to stastically classify individual PM-10 measured by SEM/EDX (scanning electron microscopy/energy dispersive x-ray analyzer). The SEM/EDX provided various physical parameters like optical diameter, as well as major 18 chemical information (Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Pb) for a particle-by-particle basis. The total of 1,419 particles were analyzed for the study. Thus density and mass of each particle can be estimated based on its chemical composition. Further the study developed 4 semi-source profiles including highway, oil boiler, incinerator, and soil emissions, where each sample was collected near the source in the ambient air. The profiles developed were consisted of mass fractions and their uncertainties based on a particle class concept. To obtain mass fraction of each particle class, an agglomerative hierarchical cluster analysis was initially applied to create particle classes for each sample. Then uncertainties were calculated for each class based on the jackknife method. The 1,258 particles out of 1,419 (88.7%) were assorted in newly generated particle classes. The study provides opportunities to identify particle's source quantitatively and to develop various receptor models.

Key words : SEM/EDX, receptor model, mass fraction, individual particle analysis, source profile

1. 서 론

인구와 산업시설 등이 수도권 지역에 집중됨으로써 대기오염 문제가 커다란 사회문제로 대두되고 있다. 최근 7개 대기오염물질 중의 하나인 총부유분진(TSP)의 오염도는 한국의 주요 도시에서 매년 감소 추세에 있다. 서울의 경우 TSP의 오염도는 1986

년 $183 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었던 것이 계속 감소하여 1989년 $149 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 그리고 1993년에는 $88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 지속적으로 감소하여 연간 환경기준치 $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 만족하고 있다. 그러나, 비록 입자상 오염물질의 농도가 수치적으로는 감소하고 있으나, 실질적인 대기환경의 질은 개선되지 않고 있어, 인체에 미치는 영향과 환경에 미치는 영향이 점증하고 있다. 따라서, 1995년 1월부터 입경을 고려한 PM-10이 새로운 기준

항목(연평균 $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 일평균 $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$)으로 도입되었다(환경백서, 1996). 실제 수원지역의 연평균 PM-10 농도는 90년 $77.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 91년 $89.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 92년 $94.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 93년 $110.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 94년 $89.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 95년 $93.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 연간 환경기준치인 $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과할 뿐 아니라, 매년 조금씩 상승하고 있다(이태정, 1997). 특히 우리나라의 환경기준치 $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 가 외국과 비교하여 현저히 높음을 감안하고, PM-10이 건강에 직접적인 관련이 있음을 감안할 때 수원을 비롯한 수도권지역의 미세분진 오염도는 매우 심각하다고 하겠다.

지난 십 수년간 대기 중 입자상 물질의 물리적 특성, 화학적 조성, 오염원 및 오염원의 기여도에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다. 하지만 지금까지의 입자상 물질의 분석은 전량분석(bulk analysis)에만 한정되어 필터 단위의 평균적 화학성분만을 주대상으로 하였다. 이러한 전량분석으로는 입자상 물질의 오염원 및 오염원의 기여도를 파악할 때 유사한 화학성분을 갖는 오염원을 분리추정할 수 없다. 하지만, 이러한 결점을 개별입자(particle by particle)의 분석 및 분류에 의해 새로운 변수를 추가·적용함으로써 해결할 수 있었다(Kim and Hopke, 1985~1990).

한국의 경우, 분진의 이화학적 분석 연구가 전량분석에 한정되어 이루어져 왔기 때문에, 개별분진의 이화학적 특성에 대한 자료는 전무한 실정이다. 대기 중 분진은 화학적 조성이 비슷하다고 해서 모두 같은 오염원에서 배출되는 것은 아니다. 국내에서 문제가 되고 있는 시정 악화, 스모그 발생, 대기오염 측정 항목 설정, 대기오염 모델링 자료 확보 등과 같은 문제점들을 해결하기 위해서는 전량분석 자료뿐만이 아닌, 개별 입자에 대한 자료 확보가 시급하다.

일반적으로 분진의 입자별 분석에는 현미경법이 활용된다. 이때 주로 사용되는 기기는 자동전자주사 현미경(computer controlled scanning electron microscopy; CCSEM)으로서, 입자의 크기 및 모양과 같은 물리적 정보와 화학적 정보를 짧은 시간 내 제공해 준다(Champness, 1980; Cacuccio and Janocko, 1983; Hopke, 1985). 기존의 광학 현미경 분석법과는 달리, 이 기기는 부착된 EDX(energy dispersive x-ray analyser)에 의하여 분진의 화학적 정보도 얻을 수 있다. 즉 SEM/EDX로 개별분진의 크기, 형태 및 x-

선 분석결과를 동시에 얻을 수 있다. 또한, 분진은 각종 오염원과 대기 중에서 복합적으로 반응하여 대기환경에 영향을 미치기 때문에, 분진의 분석 해상도를 높이기 위해서 많은 분석기법과 더불어 각종 응용 통계학을 개발하여야 한다.

개별입자 분석의 국내외 연구동향을 살펴보면, Kim and Hopke(1986)은 석탄화력발전소에서 발생하는 비산재의 화학적 구성성분과 물리적 특성을 파악해 입자상 물질의 효율적인 제어전략과, 생물학적 영향을 예측하기 위해 CCSEM을 이용하여 입자별 분석을 수행한 바 있으며, Katrinak(1995) 등은 토양 오염원이 미치는 영향을 파악하기 위해 개별입자에 대해 군집분석을 수행하였다. 그리고 Malderen(1996) 등은 시베리아 에어로솔의 특성을 조사하기 위해서 위계군집분석법(hierarchical clustering method)을 이용하였으며 9개의 주요 입자군을 도출하고 에어로솔의 화학적 조성을 연구하였다. 한국에서는 한광인 등(1995, 1996)이 프렉탈 기하학을 이용하여 황사입자와 일반 토양입자를 분리시킨 바 있다.

본 연구는 고속도로변, 기름 보일러 주변, 소각장 주변 및 토양오염원을 대상으로 대기 중 PM-10 분진을 포집하고 이를 개별입자 단위로 분석하여 물리적 성질과 원소의 화학적 조성을 파악하는 데 목적이 있으며, 또한, 오염원에 대한 방대한 물리·화학적 정보를 수리통계를 이용하여 각 오염원을 대표할 수 있는 입자군(particle class)을 도출하고, 최종적으로 각 오염원에 대한 질량분율을 산출하여 수용모델(receptor model)의 핵심이 되는 오염원 분류표(source profile)를 개발하는데 목적을 두었다.

2. 실험 및 분석방법

2.1 분진의 포집 및 분석방법

대기 중 분진의 포집을 위해서는 여러 방법이 있으나, 본 연구에서는 PM-10을 기준으로 특정오염원 인근의 일반 대기 중에서 시료를 포집하였다. 사용된 포집장치는 미국 Air Metrics사의 mini-vol portable sampler(Model 4.1)이며 실험은 표 1에서와 같이 고속도로변, 기름 보일러 주변, 소각장 주변 및 토양오염원에서 95년 12월~96년 3월 사이의 기간 동안 수행되었다. 시료의 포집은 각 오염원의 배출

구가 아닌 오염원 주변의 공기를 포집하며 수행되었다는 점에 주의할 필요가 있다.

포집기의 유량은 5 l/min로 고정시켰으며, 유량의 변화가 5%를 초과할 때는 중지하고 대략 6시간 동안 포집하였다. 전자주사현미경을 이용한 입자별 분석은 전량분석과는 달리 입자의 특성을 여지와 함께 분석해야 하기 때문에, 분진의 화학적 조성과 다른 여지위에 포집하는 것이 중요하다. 즉, 본 실험에서는 바탕이 양호한 막여지(membrane filter)를 사용하였다. 실험에서 사용한 막여지는 Teflon membrane filter(미국 Gelman Science)로 직경 47 mm, pore size 0.2 μm 이며 입자에 대한 부착력이 뛰어나며, 분진 포집시 입자가 균일하게 포집된다. 이상적으로 시료를 분석하기 위해서는 입자는 단일층으로 고르게 분포되어야 한다. 절연성 입자에 전하가 축적되면 영상이 찌그러 지거나, 전자빔에 의해 타버리기 때문에 분진시료를 전도성 물질로 코팅하였다. 본 실험에서는 전처리로서 Au를 40 nm의 두께로 코팅하여 사용하였다. 이 방법은 입자의 물리적 분석 뿐만 아니라 Au가 x-선을 흡수하는 성질이 있기 때문에, 전자빔이 조사되는 부분 외에서 발생하는 x-선 잡음을 제거시켜 분석의 정확도를 높여 줄 수 있다.

여지상에 포집된 입자의 대표성을 확보하기 위해서 원형여지의 중심점을 기준으로 십자형으로 나누고 중심점에서 동서남북으로 각각 10 mm 및 20 mm 떨어진 2 부분을 분석지점으로 삼아 총 8부분에 대하여 개별입자분석을 수행하였다. 실험에 사용된 SEM/EDX는 영국 Leica사의 Stereoscan 440으로 작동조건은 가속전압 20 kV, working distance는 25 mm이었다. 영상분석시 한 화소(pixel)가 차지하는 면적을 동일하기 위해서 전체 분석에서 배율은 2000배로 고정시켰다.

2.2 영상분석과정

SEM에서의 영상은 사진 및 tiff 파일로 출력된다. Tiff 파일의 구조는 영상의 형태를 결정하는 header와 상세한 영상파일 정보를 가진 IFD(image file directory)로 나눌 수 있다. Tiff 파일의 해상도는 120 dpi(dots per inch)이며, 폭은 1024, 높이는 768 화소, 그리고 화소당 비트(bit)수는 8이다. 전체 영상은 1024 \times 768개의 화소와 각 화소당 256가지의 grey

level(명암의 차이)이 존재한다. 이 파일은 분석을 위해 각 화소를 순서대로 저장하였다. 전체 파일 정보 중에 각 화소별 정보는 파일 중 특정 위치에 연속으로 1 byte(1 byte = 8 bit)씩 저장이 되므로, 이를 1 byte씩 읽어 영상파일의 크기 정도로 행렬구조를 설정하고 분석하였다. 화소값을 기준으로 영상분석을 수행하기 위해서, 자료의 전처리 과정으로 분진을 여지에서 분리하여 256 grey level을 binary의 영상으로 단순화시켰다.

분진의 투영면적은 분진이 차지하는 총 화소수에 한 화소 당 면적을 곱하여 산출하였다. 입자의 광학적 직경(optical diameter)은 입자를 구형이라고 가정하고 산출된 면적에 입각하여 계산하였다. 즉, 분진 입자의 면적이 차지하는 총 화소수에 한 화소당 면적을 곱해 분진 입자의 면적을 산출하였다. 투영면적은 화소값이 1인 총 화소수의 면적이 되므로 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\text{투영면적} = (\text{화소값이 1인 총 화소수}) \times (\text{한 화소당 면적}) \quad (1)$$

여기서, 한 화소당 면적은 $0.055 \times 0.055 \mu\text{m}^2$ 이다. 입자의 물리적 직경은 입자를 구형이라 가정하고 투영면적으로부터 환산하였으며, 식 (2)와 같이 계산하였다(Terry, 1995).

$$D = (4 \times \text{area} / \pi)^{1/2}, \text{ 여기서 } D \text{는 직경} \quad (2)$$

3. 입자군 분류방법 및 내용

3.1 오염원 분류표의 개발

현미경적 방법은 개별입자의 특성과 오염원을 판별하는데 이용되어 왔다. 최근에는 전자주사현미경이 짧은 시간안에 크기변수와 화학적 조성을 포함하는 수 많은 개별입자의 정보를 제공한다. 이러한 정보를 이용하여 개별입자를 유사한 집단으로 묶어 새로운 입자군을 만들고 새로운 오염원 분류표를 개발할 수 있었다(Kim and Hopke, 1987). 다음 과정은 새로운 오염원 분류표의 개발과정을 설명한 것이다.

첫째, 본 연구에서는 총 9개의 시료로 구성된 4종류의 오염원에 대하여 시료당 150개 정도의 입자를 선정하고 분석하였다(표 1). SEM에서 일정한 형태

Table 1. Description of semi-source samples for the study.

Source Type	Sampling Site	Sample ID	Sampling Date	Particle Loading (mg/cm ²)	Bulk Density
Highway	Near Suwon Interchange on the Kyung-Bu Highway	H-1	Feb. 15, 1996	0.050	2.73
		H-2	Feb. 26, 1996	0.032	2.37
Oil Boiler	Near an oil boiler stack near the Kyung Hee University Library-Suwon Campus	B-1	Nov. 21, 1995	0.029	3.00
		B-2	Dec. 27, 1995	0.057	2.58
Incinerator	Near an incinerator stack in the Kyung Hee University-Suwon Campus	I-1	Jan. 24, 1996	0.017	2.21
		I-2	Mar. 13, 1996	0.032	2.50
Soil	Inside the Yong-Tong House Developing Complex in Suwon City during ground working	S-1	Jan. 24, 1996	0.017	2.31
		S-2	Mar. 1, 1996	0.010	2.35
		S-3	Mar. 10, 1996	0.016	2.30

로 저장된 영상파일을 분석하여 입자의 광학직경과 같은 물리적 정보를 얻었고, EDX에서 x-선 분석을 수행하여 화학적 정보를 얻었다. 조사된 화학적 정보는 Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Pb 등 총 18개의 원소에 관한 정보이다. 이 중 물리적 변수를 제외한 18개의 화학적 변수만을 이용하였는데 이는 입자의 크기변수와 화학적 변수사이에 상관성이 크기 때문이다.

둘째, 각종 기차재에서 얻어진 자료는 주변 background에 의한 잡음을 항상 가지고 있다. x-선 분석법 역시 이러한 잡음을 가지고 있으며, 통계목적상 이는 제거되어야 한다. 일반적으로, x-선 피크(peak)는 방출된 photon 숫자에 준해 얻어지는데, photon counting 과정은 Poisson 분포를 따른다 (Kim, 1987). 따라서, 순수 원소로 간주되기 힘든 x-선 피크는 제거될 필요가 있으며, 한 원소에 대한 x-선 count가 총 x-선 count의 제공근의 두배보다 작을 경우, 즉, 95% 확률속에 속하지 않을 경우 해당원소의 x-선 count는 0으로 간주하였다.

셋째, 입자의 크기에 따라 치우쳐 있는 분포도를 최소한의 대칭형 분포로 만들기 위해 로그 변환을 시도하였다. 각 원소변수의 경우, 잡음제거 과정 중 많은 0값이 생기므로 로그 변환시 1을 더해 수행하였다. 보통 x-선 count 값은 1을 더해도 통계처리과정에 영향을 주지않을 충분히 큰 값을 가지기 때문이다.

넷째, 새로운 오염원 분류표 작성에서 가장 중요한 과정은 개별입자를 순수입자군(homogeneous particle class)라는 새로운 변수를 창출하는 과정이다. 순수입자군을 만들기 위해서 응집위계군집분석

법(agglomerative hierarchical clustering analysis)을 사용하였다. 이런 군집분석을 이용하여 순수입자군의 군집을 창출하고 각 개별입자를 순수입자군 영역에 재분류하였다. 이 과정에서 순수입자군은 다음과 같은 과정으로 정의하였다. 예를 들면, 화학적으로 유사하다고 할지라도 군집분석에서 상대적으로 높은 분류의 Si를 포함하는 입자는 낮은 Si를 포함하는 입자와는 매우 다르게 분류될 수 있다. 따라서, 화학적으로나 통계적으로 순수(homogeneity) 여부를 결정하는 과정이 중요하다. 본 연구에서는 우선 모든 입자에 대해 관련된 화학적 원소의 존재 유·무에 따라 유사도를 판별하였다. 모든 입자가 같은 원소로 구성되었을 때 이 입자군은 순수하다고 말할 수 있다. 즉, Al-Si-Fe 입자군에 소속되는 입자는 단지 Al, Si, Fe의 x-선 강도만을 나타낸다. 이러한 분석과정은 군집분석법을 응용하여 달성할 수 있으며, 모든 입자는 특이입자군(outlier)을 포함한 창출된 입자군에 소속될 수 있다.

다섯째, 전자주사현미경은 여러 가지 입자의 물리적 변수를 제공하기 때문에 각 입자군에 대한 질량분율은 쉽게 계산할 수 있다. 각 시료의 질량분율은 창출된 입자군에 기초해 계산되는데 개별입자의 mass 계산은 입자를 구형이라 가정하고, 부피를 구한 후 이에 밀도를 곱하여 계산하였다.

여섯째, jackknife 기법(Miller, 1974)을 통하여 질량분율의 불확실성(uncertainty)을 추정하였다. 이 방법의 기본 개념은 모든 자료에서 한 번에 한 개의 자료를 제거하고 통계치를 결정하는 것으로 분포함수와 관계없이 자체 정보에 입각하여 변화도를 계산할 수 있는 방법이다. Tukey's jackknife의 표준

오차 추정방법은 각 입자군에서 질량분율의 불확실성을 평가하는데 사용하였다. 입자군 q속에 소속된 입자수를 n이라 할 때, 입자군 q의 평균 $X(q)$ 및 표준편차 $S(q)$ 는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} X(q) &= \sum_{i=1, n} X_i(q)/n \\ S(q) &= [\sum_{i=1, n} (X_i(q)-X(q))/(n-1)]^{1/2} \end{aligned} \quad (3)$$

하지만, jackknife 방법에서 i번째 입자를 제외한 평균 $X_{jack}(q)$ 및 표준편차 $S_{jack}(q)$ 는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} X_{jack}(q) &= \sum_{j \neq i} X_j(q)/(n-1) \\ S_{jack}(q) &= [\sum_{i=1, n} (X_i(q)-X(q))^2 (n-1)/n]^{1/2} \end{aligned} \quad (4)$$

일반적으로, 어떠한 순수군집내에서 입자의 수가 증가할수록 불확실성은 감소된다. 또한, 한 개 또는 두개의 입자를 포함하는 입자군에 대해서는 불확실도를 계산하기 위해 한 개의 대상입자를 제거하고 계산할 수 없기 때문에 불확실도는 질량분율의 100%를 사용하였다. 불확실성의 판별은 각 입자군의 신뢰도 및 존재의 중요성 차원에서 중요하다. 또한 대기분진의 기여도를 CMB (chemical mass balance)의 가중최소자승법 (weighted mode least-square fitting)을 사용하여 계산할 때 불확실도는 매우 중요한 의미를 갖는다. 수송모델 응용을 위한 오염원 분류표를 개발할 때, 각 원소 또는 순수 입자군과 관련한 불확실도는 반드시 삽입되어야 한다.

3.2 군집분석

군집분석의 기본 목적은 처리정보의 비유사성 (dissimilarity)이나 거리(distance)에 기초하여 유사한 pattern을 갖는 군집으로 분류하는 것이다. 본 연구에서는 계산시간이 짧으며, 군집결정시 융통성이 큰 위계분석방법을 사용하였다. 위계분석법은 각각의 대상(object)에서 시작해서 모든 대상을 포괄하는 하나의 군집을 이루며 분석을 끝낸다. 즉, 하나의 큰 군집은 작은 군집이 모여서 작성되며, 군집분석의 결과는 수상도(dendrogram)로서 표현된다.

변수값들의 비유사도 계산은 Euclidian 거리법을 이용하였으며, 이 계산법은 다차원공간에서 직선최단거리를 의미하는 것으로 각종 환경자료에 일반적으로 사용되는 거리법이다(Hopke, 1985).

$$D_{ki} = [\sum_{j=1, m} (X_{ij} - X_{kj})^2]^{1/2} \quad (3.1)$$

여기서 i, k는 개체(case)이며, j는 변수, m은 변수의 개수이다. D_{ki} 는 두 개체간의 변수값의 거리제곱의 합에 제곱근을 취한 값으로 Euclidian 거리라 한다. 이 거리법으로 계산된 각 개체간의 평균거리벡터를 이용하여 군집분석을 시도하였다. 분석방법은 위계분석법 중의 응집위계분석법을 이용하였으며, 군집화 방식은 합쳐진 집단 사이의 평균거리를 최소화하고, 상관관계를 최대화하는 평균결합법을 적용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 군집분석결과

본 연구는 응집위계군집분석법을 이용하여 18개의 화학적 원소를 변수로 9개의 시료에서 시료단위로 수행하였으며, 복잡한 개별입자의 자료에서 의미 있는 정보를 추출할 수 있었다. 각 시료에서 군집분석에 이용된 입자의 수와 분류에 이용된 입자의 수를 정리해 보면 표 2와 같다. 따라서 군집분석에 사용된 입력자료는 총 1,419개의 입자에 대한 화학적 정보, 즉 입자별 18개의 원소정보만이 사용되었다.

총 1,419개의 입자 중 대략 88.7%인 1,258개의 입자만이 입자군으로 분류되었으며, 나머지 161개의 입자는 특이치(outlier)로 간주하고 입자군 분류시 제외시켰다. 따라서 1,258개의 개별입자는 군집분석에 의해 창출된 순수입자군에 편입되었다. 예를

Table 2. Number of particles, number of classified particles and number of generated classes for each semi-source sample in the classification study.

Source Sample	Sample ID	Number of Particles	Number of Classified Particles	Number of Class
Highway	H-1	203	179	20
	H-2	115	103	13
Oil Boiler	B-1	172	158	16
	B-2	102	95	14
Incinerator	I-1	284	269	18
	I-2	113	105	12
Soil	S-1	155	119	11
	S-2	145	133	14
	S-3	130	97	10
Total		1,419	1,258	

들어, S-3 시료는 10개의 순수입자군이 창출되었으며, H-1 시료는 20개의 순수입자군이 창출되었다.

4.2 개별입자의 밀도추정 결과

본 연구에서는 개별입자를 응집위계군집분석법을 이용하여 입자군으로 분류한 후 분류된 순수입자군의 밀도를 추정하였다. 순수입자군의 밀도는 오염원 분류표 작성시에 질량분율을 계산할 때 이용되며 대기 중 입자상 물질의 연구에서 매우 중요시 되는 물리적 정보이다. 입자군의 밀도추정은 입자군으로 분류된 개별입자의 원소분율에 각 원소의 고유밀도를 곱하여 개별입자의 밀도를 산출하였고, 각 입자의 평균을 계산하여 입자군의 평균밀도를 계산하였으며, 이 결과를 이용하여 각 오염원의 평균밀도를 구하고 표 1의 후미에 제시하였다.

4.3 입자군 분류결과

자동차 오염원에 대한 오염원 분류표는 표 3(시료 H-1)과 표 4(시료 H-2)이며, 질량분율 자료에 입각하여 해당오염원이 방출하는 주요 입자의 화학적 특성을 손쉽게 파악할 수 있으며, 주요 분진입자의 화학적 결합상태를 추정할 수도 있다. 이때 창출된 질량분율은 오염원의 확인 및 기여도의 정량적

Table 3. Mass fraction and its uncertainty for highway emission source. (Sample ID: A-1)

Particle Class	Mass Fraction	Uncertainty
Mg	0.0098	0.0000
Mg-Al	0.0002	0.0000
Mg-Si	0.0051	0.0013
Mg-Si-Cl-Br	0.0252	0.0014
Al-Cl	0.0058	0.0080
Al-Si-Mg-Cl-Fe	0.1484	0.0051
Al-Si-Mg-Fe-K	0.1550	0.0022
Si-Al-Mg	0.0222	0.0000
Si-Mg-Cl	0.0040	0.0035
Si-Al-Mg-Cl	0.0756	0.0111
Si-Al-Fe-Mg	0.0240	0.0029
S-Cl-Mg	0.0111	0.0014
Cl	0.0442	0.0081
Br	0.0778	0.0034
Br-Mg	0.1075	0.0037
Br-Si	0.0533	0.0031
Br-Cl	0.0184	0.0022
Br-Mg-Cl	0.0088	0.0043
Br-Si-Mg	0.1155	0.0043
Others	0.0883	0.0043

Table 4. Mass fraction and its uncertainty for highway emission source. (Sample ID: A-2)

Particle Class	Mass Fraction	Uncertainty
Mg	0.0041	0.0000
Mg-Br	0.0230	0.0573
Al-Mg	0.0030	0.0000
Al-Si-Mg-Cl	0.0121	0.0037
Al-Si-K-Mg	0.0435	0.0195
Al-Si-Ca-Mg	0.205	0.0339
Al-Si-Fe-Mg	0.1305	0.0233
Al-Si-K-Fe-Mg	0.2993	0.0646
Si-Mg	0.0086	0.0350
S-Al-Mg	0.0562	0.0000
Cl	0.0320	0.0060
Ca-Al-Si-Fe-Mg	0.2311	0.0689
Others	0.1200	0.0159

Table 5. Mass fraction and its uncertainty for near an oil boiler source. (Sample ID: B-1)

Particle Class	Mass Fraction	Uncertainty
Mg	0.0160	0.0000
Mg-Si	0.0006	0.0027
Mg-Cl-Br	0.0011	0.0027
Al-Mg	0.0095	0.0000
Al-Si-Cl-Mg	0.0362	0.0035
Al-Si-Fe-Mg	0.2594	0.0038
Al-Si-Cl-Mg-Fe	0.0308	0.0030
Si-Al-Mg	0.0485	0.0000
Cl	0.1435	0.0081
Cl-Mg	0.0326	0.0069
Cl-Al	0.0180	0.0039
Cl-Br	0.0127	0.0053
Ca-Al-Si-Mg	0.0040	0.0014
Br-Mg	0.2324	0.0059
Br-Si-Mg	0.0022	0.0014
Others	0.1521	0.0069

추정시 중요한 역할을 할 수 있다. 고속도로변 오염원에서는 Al-Si-Mg-Fe-K 입자군의 질량분율이 시료 H-1 (0.1550)과 H-2 (0.2993)에서 공통적으로 높게 나타나 이 오염원에서는 Al-Si-Mg-Fe-K 입자군의 영향과 존재형태가 우세하다고 하겠다. 이 오염원 자료에서 Al, Si, Mg, Fe 등의 원소를 가진 입자군이 두드러지는 이유는 시료의 포집이 차량 배기구가 아닌 도로변에서 이루어졌기 때문으로 차량주행 등에 의한 토양 비산먼지의 영향으로 사료된다.

기름보일러 주변오염원의 오염원 분류표는 표 5

Table 6. Mass fraction and its uncertainty for near an oil boiler source. (Sample ID: B-2)

Particle Class	Mass Fraction	Uncertainty
Mg	0.0472	0.0000
Mg-Br	0.0020	0.0000
Al-Mg	0.0245	0.0000
Al-Si-Mg-K	0.0079	0.0032
Al-Si-Mg-Fe	0.0074	0.0000
Al-Si-Mg-K-Fe	0.3131	0.0101
Al-Si-Mg-Ca-Fe	0.2921	0.0089
Si-Al-Mg	0.0404	0.0145
Si-Br-Mg	0.0544	0.0109
Cl	0.0068	0.0037
Ca-Al-Si-Mg	0.0395	0.0060
Fe-Si-Mg-Br	0.0433	0.0061
Br	0.0113	0.0061
Others	0.1096	0.0053

Table 8. Mass fraction and its uncertainty for near an incinerator source. (Sample ID: I-2)

Particle Class	Mass Fraction	Uncertainty
Mg-Cl	0.0207	0.0059
Al-Si-Ca-Mg	0.1012	0.0077
Al-Si-Fe-Mg	0.0246	0.0027
Al-Si-Fe-Cl-Mg	0.1792	0.0089
Al-Si-Fe-K-Mg	0.0755	0.0054
Si-Al-Mg	0.0203	0.0000
Si-Al-Mg-Cl	0.1125	0.0212
Cl	0.0436	0.0069
Br	0.0831	0.0087
Br-Mg	0.1313	0.0093
Br-Si-Mg	0.1406	0.0083
Others	0.0665	0.0105

Table 7. Mass fraction and its uncertainty for near an incinerator source. (Sample ID: I-1)

Particle Class	Mass Fraction	Uncertainty
Mg	0.0280	0.0000
Mg-Cl	0.0253	0.0053
Mg-Al-Cl	0.0004	0.0018
Al-Si-Ca-Mg	0.0246	0.0022
Al-Si-Mg-Cl-K	0.0610	0.0028
Al-Si-Ca-Mg-Cl	0.0056	0.0015
Si-Mg	0.0033	0.0009
Si-Al-Mg	0.0114	0.0000
Si-Al-Mg-Cl	0.0135	0.0058
Si-Al-Fe-Mg	0.1655	0.0060
Si-Al-Mg-Cl-Fe	0.2701	0.0033
Cl	0.0811	0.0062
Cl-Al	0.0004	0.0013
Br-Mg	0.0502	0.0043
Br-Mg-Cl	0.0246	0.0032
Br-Cl	0.0382	0.0032
Br-Si-Mg	0.0148	0.0028
Others	0.1822	0.0038

Table 9. Mass fraction and its uncertainty for a soil source. (Sample ID: S-1)

Particle Class	Mass Fraction	Uncertainty
Al-Mg	0.0037	0.0000
Al-Si-K	0.0423	0.0034
Al-Si-K-Mg	0.0855	0.0021
Al-Si-Fe-Mg	0.1996	0.0050
Si-Mg	0.1260	0.0066
Si-Al	0.0874	0.0038
Si-Al-Mg	0.1448	0.0109
Cl-Mg	0.0709	0.0086
Br	0.0445	0.0057
Br-Mg	0.0613	0.0065
Others	0.1338	0.0066

Table 10. Mass fraction and its uncertainty for a soil source. (Sample ID: S-2)

Particle Class	Mass Fraction	Uncertainty
Al-Mg	0.0401	0.0000
Al-Si-Fe-Mg	0.4151	0.0074
Si-Mg	0.0197	0.0053
Si-Al-Mg	0.0209	0.0109
Si-Al-K-Fe-Mg	0.1355	0.0017
Si-Al-Fe-Ca-Mg	0.1421	0.0044
Cl	0.0313	0.0057
Cl-Mg	0.0051	0.0070
Ca-Mg	0.0037	0.0035
Br	0.0997	0.0050
Br-Mg	0.0144	0.0060
Br-Si-Mg	0.0310	0.0054
Br-Cl-Mg	0.0084	0.0078
Others	0.0335	0.0064

(시료 B-1)와 표 6(시료 B-2)이며, 각각 16개와 14개의 입자군을 포함하였다. 질량분율은 시료 B-1에서 Al-Si-Fe-Mg 입자군이 0.2594, Br-Mg 입자군이 0.2324, Cl 입자군이 0.1435로 높게 나타났으며, 시료 B-2에서는 Al-Si-Mg-K-Fe 입자군이 0.3131, Al-Si-Mg-Ca-Fe 입자군은 0.2921로 높게 나타났다. 이 오염원 역시 자동차 오염원과 마찬가지로 Al, Si 등의 토양원소를 함유한 입자군이 우세하였다.

Table 11. Mass fraction and its uncertainty for a soil source. (Sample ID: S-3)

Particle Class	Mass Fraction	Uncertainty
Al-Si-Mg-Fe	0.1191	0.0044
Al-Si-Ca-Fe-Mg	0.1915	0.0000
Si-Mg	0.0345	0.0037
Si-Al-Mg	0.1259	0.0000
Si-Al-Cl-Mg	0.0028	0.0065
Si-Ca-Al-Mg	0.0850	0.0023
Cl	0.1946	0.0084
Cl-Mg	0.0203	0.0080
Br-Mg	0.0776	0.0037
Others	0.1493	0.0086

소각로 주변오염원의 오염원 분류표는 표 7(시료 I-1)과 표 8(시료 I-2)이며, 각각 18개와 12개의 입자군이 분류되었다. 질량분율은 Si-Al-Mg-Cl-Fe 입자군은 시료 I-1에서 0.2701, 시료 I-2에서는 0.1792로 공통으로 높게 나타났다. 이 오염원에서는 Br 원소를 가진 입자군이 I-1에서 4개, I-2에서 3개로 다른 오염원에 비해 빈도가 높게 나타났으며, 특히, 시료 I-2에서는 Br-Mg 입자군이 0.1313, Br-Si-Mg 입자군은 0.1406으로 높은 질량분율을 나타냈다. 따라서 이 오염원에서 Br 원소가 미치는 영향이 매우 크다고 예상된다.

토양 오염원의 오염원 분류표는 표 9(시료 S-1), 표 10(시료 S-2)와 표 11(시료 S-3)이다. 각각 11개, 14개, 10개의 입자군으로 다른 오염원에 비해 비교적 적은 군집수로 분류되었다. Al-Si-Mg-Fe 입자군은 질량분율이 시료 S-1에서 0.1996, 시료 S-2에서 0.4151, 시료 S-3에서 0.1191로 3개의 시료에서 공통으로 높게 나타났다. Si-Al-Mg 입자군은 시료 S-1에서 0.1448, 시료 S-3에서 0.1259로 공통으로 높게 나타났고, Si-Al-Mg 입자군과 Al-Si-Ca-Fe-Mg 입자군이 시료 S-2와 시료 S-3에서는 공통으로 높게 나타났다. Si-Al-Mg 입자군의 질량분율은 시료 S-2에서 0.0209이었고 시료 S-3에서 0.1259이었으며, Al-Si-Ca-Fe-Mg 입자군은 시료 S-2에서 0.1421이었고 시료 S-3은 0.1915이었다.

5. 결 론

본 연구는 전량분석법과 비교하여 해상도가 큰

입자별분석법을 도입하고 각종 응용통계학을 이용하여 새로운 오염원 분류표를 작성하고자 하였다. 본 연구를 위해 고속도로변 오염원 2개, 기름 보일러주변 오염원 2개, 소각장주변 오염원 2개, 주택개발현장의 토양오염원 3개 등 총 9개의 PM-10 시료를 포집하였다. 포집된 시료 중 1,419개의 분진입자를 대상으로 SEM/EDX를 이용하여 입자별로 영상분석과 18가지의 원소분석을 수행하였다. 이 중 화학적 정보를 이용하여 군집분석을 수행한 결과 오염원별로 순수입자군을 창출할 수 있었고, 총 분석 입자의 88.7%인 1,258개의 입자를 창출한 입자군 내에 분류할 수 있었다. 창출된 입자군의 수는 고속도로변 오염원에서 각각 20개와 13개, 기름 보일러 주변 오염원에서 각각 16개와 14개, 소각장 주변오염원에서 각각 18개와 12개, 그리고 토양오염원에서 각각 11개, 14개, 10개 였다.

본 연구는 창출된 순수입자군을 기반으로 각 입자군의 질량분율을 불확실도와 함께 산출하였으며, 이 과정에서 각 입자군의 평균밀도 역시 추정할 수 있었다. 각 오염원에서 창출된 입자군의 질량분율자료는 수용모델의 근간이 되는 오염원 분류표로서, 오염원의 정량적 기여도 추정연구에 큰 도움을 주리라 사료된다.

사 사

본 연구의 일부는 한국과학재단의 핵심연구지원(KOSEF 961-1202-010-2)에 의해 이루어졌으며, 연구지원에 감사드린다.

참 고 문 헌

김동술 and Hopke, P.K. (1990) 분진의 크기별 분류에 의한 입자군 보존 법칙의 개발, 대한환경공학회지, 12(3), 9-19.
 김동술 (1990) 황사의 양적 추정을 위한 기초연구, 한국 대기보전학회지, 6 (1), 11-21.
 김동술, 김형석 (1990) Pattern recognition을 이용한 지하상가에서의 대기오염물질의 농도분석에 관한 연구, 한국 대기보전학회지, 6 (1), 1-10.
 이태정 (1997) 수원지역 입자상 오염물질 중 화학원소의 농도경향 및 오염원 기여도 추정에 관한 연구, 경희대학교 박사학위논문.

- 한광인, 김동술 (1995) CCSEM 영상분석에 의한 대기중 분진의 분류, 한국대기보전학회 춘계학술연구 발표회, 중앙대학교, April, 1995.
- 한광인, 장여진, 김혜진, 김동술 (1996) SEM/EDX를 이용한 황사 및 토양입자의 확인에 관한 연구, 대한환경공학회 춘계학술연구발표회, 아주대학교, May, 1996.
- 환경백서 (1996) 환경부.
- Casuccio, G.S. and P.B. Janocko (1983) The use of computer controlled scanning electron microscopy in environmental studies, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 33, 937-943.
- Champness, P.E. (1980) The electron microscope and environmental problems, *Electron Microscopy*, 1, 554-561.
- Hanna, R.B., K.J. Karcich, and D.I. Johnson (1980) Determination of particle identities via a computer assisted SEM-EDXA data, *Scanning Electron Microscopy*, 323-328.
- Hopke, P.K. (1985) *Receptor modeling in environmental chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 67-90pp.
- Hopke, P.K. (1991) *Receptor Modeling for Air Quality Management*, Elsevier Science Publishers B.V., 149-212pp.
- Kim, D.S. (1985) Multivariate analysis of CCSEM data, For Presentation at the 78th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Detroit, Michigan.
- Kim, D.S. and P.K. Hopke (1986) Particle class analysis for coal-fired power plant flyash, For Presentation at the 79th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Minneapolis, Minnesota.
- Kim, D.S. and P.K. Hopke (1987) Source composition profiles from CCSEM, For Presentation at the 80th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association.
- Kim, D.S. and P.K. Hopke (1987) Measurement of toxic and related air pollutants, *Proceedings of the 1987 EPA/APCA Symposium*, 496-501pp.
- Kim, D.S. and P.K. Hopke (1988) Classification of individual particles based on computer-controlled scanning electron microscopy data, *Aerosol Science and Technology*, 9, 133-151.
- Kim, D.S. and P.K. Hopke (1989) Comparison of particles taken from the ESP and plume a coal-fired power plant with background aerosol particles, *Atmospheric Environment*, 23 (1), 81-84.
- Kim, D.S. and P.K. Hopke (1990) Particle class balance for apportioning aerosol mass with size segregation scheme, For Presentation at the 83rd Annual Meeting & Exhibition Pittsburgh, Pennsylvania, June, 24-29pp.
- Katrirak, K.A., J.R. Anderson, and P.R. Buseck (1995) Individual particle types in the aerosol of phoenix, arizona, *Environ.Sci.Technol.*, 29, 321-329.
- Miller, R.G. (1974) The jackknife-A review, *Biometrica*, 61, 1-17.
- Malderen, H.V. and R.V. Grieken (1996) Chemical characterization of individual aerosol particles in central siberia, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 213-321.
- Terry, K.W. (1995) Particle size distribution of airborne dusts using a scanning electron microscope, *Aerosol Science and Technology*, 23, 475-478.