

## 수용모델을 이용한 청주시 미세먼자 (PM<sub>2.5</sub>)의 기여도 추정 Source Identification of Fine Particle (PM<sub>2.5</sub>) in Chongju Using a Chemical Mass Balance Model

강 병 욱 · 이 학 성<sup>1)</sup> · 김 회 강<sup>2)</sup>

국립청주과학대학 환경공학과

<sup>1)</sup>서원대학교 환경과학과, <sup>2)</sup>건국대학교 환경공학과

(2000년 5월 22일 접수, 2000년 9월 4일 채택)

Byung-Wook Kang, Hak Sung Lee<sup>1)</sup> and Hui-Kang Kim<sup>2)</sup>

Dept. of Environmental Industry, Chongju National College of Science and Technology

<sup>1)</sup>Dept. of Environmental Science, Seowon University

<sup>2)</sup>Dept. of Environmental Engineering, Konkuk University

(Received 22 May 2000; accepted 4 September 2000)

### Abstract

The data set was collected on fifty-eight different days with a 24-h sampling period from October 27, 1995 through August 25, 1996. From the chemical mass balance (CMB) analysis of PM<sub>2.5</sub> in the Chongju area, the contributions from soil, gasoline, diesel, light and heavy oil combustion were 2.6%, 15.4%, 9.0%, 28.8% and 1.5%, respectively. Residual NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, residual SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and residual OC, possibly formed in the atmosphere, represented additional 8.0, 10.2, and 1.6% of the PM<sub>2.5</sub>, respectively. Other unidentified sources constituted the remaining 22.9%. From the CMB analysis, the PM<sub>2.5</sub> source contributions for fall, winter, spring and summer were 92, 76.8, 77.5, and 59.2%, respectively.

**Key words** : PM<sub>2.5</sub>, receptor modeling, source fingerprints, source contributions, Chongju

### 1. 서 론

대기 중 2.5 $\mu$ m 이하의 미세먼자는 연소과정에서 직접 배출되거나 배출된 후 대기 중에서 응집, 휘발성 물질의 응축, 가스에서 입자로의 전환 등에 의해서 생성되는 산성 오염 물질이 대부분이다. 이러한 미세먼자상물질은 인체에 위해를 초래할 뿐만 아니라 시정(visibility)의 악화, 재산상의 피해 및 동·식물에의 피해를 유발하는 대기오염물질로 인식되

어 이에 대한 연구에 관심이 모아지고 있다.

미세입자에 대한 제어를 성공적으로 수행하기 위해서는 대기오염물질 및 그 배출원에 대한 여러 가지 특성의 파악과 더불어 각종 오염원에서 배출되는 대기오염물질의 양과 수용지점 농도 사이의 관계가 규명되어야만 합리적이고 경제적인 통제 정책이 수행될 수 있다. 더구나 미세먼자는 계절에 따른 농도와 화학 조성 변화가 큰 것으로 알려져 있기 때문에(Lee *et al.*, 1999; 강병욱 등, 1997a, b) 미세먼자의 계절별 농도 및 각 구성요소의 성분비에 관

한 자료와 아울러 그 배출원 규명은 대기질 관리를 위한 필수적인 요소가 된다.

수용모델은 대기오염물질의 화학적 및 물리적 특성, 배출원 배출계수 및 각 배출원의 기여도 등에 대한 정확한 평가가 가능하다는 장점을 가지고 있다. 수용모델적용에 있어서 현실적으로 접근하기 어려운 점은 배출원 구성물질 성분비(source fingerprints)에 관한 자료를 확보하는 것이다.

지금까지 수용모델에 대한 국내의 연구사례는 “황사의 양적 추정을 위한 기초 연구”, “TFPA를 이용한 부산시 분진 오염원의 양적 추정”, “PAH 오염원 규명을 위한 대기오염물 측정과 측정모형의 적용”, “부산시 부유분진의 특성과 오염원 기여도에 관한 연구” “서울시 PM-10 오염원의 정량적 기여도 추정” 등 매우 희박한 상태이다(유정석 등, 1995; 정장표, 1993; 서영화, 1992; 김동술, 1990; 김태오 등, 1990).

이들 연구사례 모두가 우리 나라에서의 수용모델 적용이라는 의의를 찾아볼 수 있지만, 수용모델에서 가장 핵심적인 과정인 각 배출원군의 배출원 구성물질 성분비라는 측면에서 볼 때 기존 연구의 대부분이 현실적으로 적용시키기 어려운 외국의 자료를 인용하여서, 이로 인한 해석상의 불확실성을 많이 내포하고 있으며, 향후 수용모델을 도시 대기오염물질의 배출원 추정에 폭넓게 이용하기 위한 자료축적의 의미에서는 매우 미흡한 실정이다. 더구나 실제로 배출원에서의 미세입자 성분조사에 의한 수용모델의 적용사례는 현재까지 전무한 실정이다.

따라서 본 연구의 목적은 미세입자 배출원 규명 및 배출기여도 산출을 위하여 기초적인 배출원 조사를 통하여 작성된 배출원 구성물질 성분비의 개발을 통하여 수용모델 이용가능성을 검증하는데 있다.

## 2. 실험 및 연구방법

### 2.1 배출원 특성

청주시의 인구는 80년에서 90년에 이르는 기간에 주변지역의 청주시 편입으로 인하여 5년마다 각각 38%와 42%의 급격한 증가경향을 보였으나 90년 이후 5년 동안에는 4.5%의 증가율을 나타내어 증가율의 폭은 감소하였으나 증가세는 지속되고 있으

며, 청주시의 배출원 중 특히 자동차의 증가로 인한 오염물질의 배출량이 두드러지는 특징이라고 할 수 있다. 95년말 현재 청주시에 등록된 차량등록대수는 총 105,819대로 90년의 35,336대에 비하여 299% 증가를 나타내고 있으며 특히 이러한 차량증가는 같은 기간에 330% 증가한 승용차의 증가에 기인한 결과이다. 산업체의 대부분은 청주지방공단에 입주한 업체로 청주시 송정, 복대, 봉명, 강서2동 등에 위치한 청주지방공단은 1공단에서 4공단으로 조성되었으며 전체 공단면적은 4.1km<sup>2</sup>로 현재 102개 업체가 가동 중에 있다. 공단입주업체의 업종을 주요 유형별로 보면 조립금속 34개, 석유화학 18개, 섬유 17개, 식품 13개 등이고 제지, 비금속, 1차금속업 등이 각각 7개, 8개, 2개 업체 등으로 분류할 수 있다. 환경부에 등록된 배출시설의 경우 일반보일러 가동으로 인한 연소배출시설이 배출업소 전체의 77% 이상으로 대부분을 차지하고 금속제품제조 가공시설이 그 다음으로 많은 11%이나 대부분이 5종의 소규모시설이고 기타 제조시설들이 12%를 차지하고 있다(청주시, 1996).

### 2.2 대기시료채취 및 분석

본 연구는 1995년 10월 9일 부터 1996년 8월 25일 까지 1년간에 걸쳐서 수행하였으며, 기상조건을 고려하여 각 계절의 대표적인 기간을 선택하여 측정하였다. 측정은 가을, 겨울, 봄철과 여름철로 구분하여 총 58회에 걸쳐서 이루어졌으며, 가을, 겨울 및 봄철은 각각 15회씩, 여름철은 대표적인 기상조건 기간이 짧고 잦은 강우관계로 13회 측정하였다. 측정장소는 주위에 장애물이 없고, 주택과 상가들이 밀집되어 있어서 청주시의 대기질을 대표할 수 있는 위치인 청주과대학 옥상(지상에서 약 15m 높이)에서 시료를 채집하였다. 시료채취는 측정 당일 오전 8시부터 다음날 8시까지 24시간 동안 채집하였다. 측정에 사용된 각종 기상자료는 측정지점으로부터 1km 북북서쪽에 위치한 청주시 기상관측소 자료를 이용하였다.

시료 채취 장치는 더누더 측정기(annular denuder system, University Research Glassware) 2대와 이단분진채집기(Model 241 dichotomous sampler, Graseby Andersen) 1대를 동시에 이용하여 시료를 채집하였다. 첫번째 더누더 측정기는 PM<sub>2.5</sub>의 중량농도와 수

용성성분 분석을 위한 시료를 채취하는데 이용하였고, 두 번째 더누더 측정기는 필터 팩에 pre-fired quartz fiber filter를 장착하여 탄소분석을 위한 시료를 채집하였다. 이단분진채집기는 테프론 여지를 이용하여 금속성분 분석용으로 시료를 채취하였다.

이온성분과 탄소분석을 위한 시료채취에는 47 mm 직경의 테프론 여과지(1 μm pore size, Gelman Science)를 사용하였으며 테프론 여과지에서 기화된 에어로졸 상태의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 47 mm 직경의 나일론 여과지(1 μm pore size, Gelman Science)에 의하여 채집된다. PM<sub>2.5</sub>중의 탄소(EC, OC)를 분석하기 위하여 유기물질을 사전에 고온에서 가열하여 탄소의 함량이 낮은 pre-fired quartz fiber filter(URG사제)를 여지로 사용하였으며, 금속성분을 분석하기 위한 여지로는 테프론 여과지를 이용하였다.

미세입자 중 수용성성분의 농도를 측정하기 위하여 중량분석이 끝난 여지는 10 ml의 초순수를 이용하여 초음파 세척기(ultrasonic bath; Branson 8210)로 추출하여 이온크로마토그래피(Dionex DX-100)를 이용하여 각 성분을 분석하였다. 더누더 채집 및 분석방법은 강병욱 등(1997a)의 논문에서 자세히 기술하였다.

금속성분의 분석에는 PIXE(Proton-Induced X-ray Emissions)를 사용하였으며 동일한 필터 3장을 공시료로 이용하여 시료와 동시에 분석하여 실시료 값에 대하여 필터보정을 하였다. PIXE 분석은 EAC(Element Analysis Corporation, Kentucky)에서 분석하였으며, 측정된 항목 중 검출한계 이상으로 측정된 원소들은 Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Pb 등 18개 원소들이다. PIXE 분석에 의한 농도(μg/cm<sup>2</sup>) 계산은 공시료 분석에 의하여 검출된 원소의 농도를 보정한 후, 필터포집 면적(6.6 cm<sup>2</sup>)을 곱하고 필터를 통과한 공기량으로 나누어 대기 중 농도를 구하였다. 원소분석방법은 강병욱 등(1997b)에 자세히 기술하였다.

배출원시료 중 중유 및 경유 배출원에서 채취된 원통여과지(Toyo Roshi Kaisha사제)의 원소분석은 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 분석하였다. 중량분석이 끝난 시료여지를 잘게 쪼개어 코니칼 비이커(300 ml)에 넣고 여기에 고순도의 유해 금속 측정용 질산(61%)과 염산(35%)을 3:1(V/V) 혼합비율로 100 ml을 가한 후 시계접시로 뚜껑을

봉한 후 가열온도를 150~160°C로 두 시간 동안 추출한 후, 이를 상온까지 냉각하였다. 냉각된 추출액을 다시 여지(Whatman filter No. 42)에 통과시킨 후 전처리한 시료의 양이 정확히 200 ml이 되도록 초순수를 가하여 이를 ICP용 분석용시료로 하였다. 필터보정(filter blank)은 시료를 채취하지 않은 3장의 원통여과지를 위와 같은 과정으로 추출하여 보정하였다.

탄소분석은 TOR(Thermal Optical Reflectance) 방법을 사용하였으며 미국의 Desert Research Institute에서 분석하였다. TOR분석법의 자세한 내용은 이학성과 강병욱(2000)의 논문에 자세히 기술하였다.

### 2.3 배출원 시료채취

수용모델을 이용하여 PM<sub>2.5</sub> 배출원이 미치는 기여도를 추정하기 위하여 측정지점에 영향을 미치는 각 배출원에 대하여 성분조사를 하였다. 현재 청주시 지역의 PM<sub>2.5</sub>농도에 영향을 미치는 배출원으로는 청주시의 배출원 조사 결과를 토대로 토양, 가솔린 및 디젤자동차 그리고 경유 및 중유연소로 등의 배출원 항목으로 구분하였다.

토양의 배출원 구성물질 성분비를 작성하기 위한 시료 채취 방법은 현재까지 많은 연구자들에 의해 사용되고 있는 방법으로, 실내에 실험장치를 설치하여 적당하게 처리된 토양을 재비산시켜서 시료를 채집하는 방법이 많이 이용되고 있다(Gertler *et al.*, 1995; Chow *et al.*, 1994). 재비산 실내실험장치(resuspension chamber)에서 비산시킬 토양시료의 채취지점은 청주시의 풍향을 고려하여 샘플링지점으로부터 3방향(NW, W, SW)에서 최대한 자연상태의 토양을 채취하기 위하여 발이나 도로 등에서 떨어진 산사면을 그 대상으로 선정하였고, 선정된 지점 위에 있는 표면의 헐집물을 걷어내고 모종삼을 이용하여 조심스럽게 채취하되 표면으로부터 10 cm 이내의 토양을 채취하였고, 토양의 채취량은 1지점에서 2~3 kg을 채취하였다.

세 지점에서 채취된 토양은 실험실로 옮겨져 평평한 용기에 토양을 얇게 펼쳐 40°C의 일정온도로 유지하면서 2일간 건조한 후, 400 mesh 체(Chung Gye Industrial MFG사제)로 진동시켜 얻은 토양을 토양시료로 하였다. 토양을 비산시킬 실내실험장치는 실내공간에 폴리에틸렌 비닐을 이용하여 크기가

150cm(W)×120cm(L)×270cm(H)인 사각형 실내 실험장치에 시료를 비산시키고 시료 토양 먼지를 함유한 기류가 실내실험장치의 상, 하로 순환할 수 있도록 한쪽 면에 50cm(W)×50cm(L)의 통로를 실내실험장치의 상단과 하단에 연결하고, 실내 실험장치내에 더누더 측정기 2대와 이단분진포집기 1대를 설치하여 먼지 입경이 2.5µm 이하인 먼지만 채취하였다.

경유 및 중유연소로의 배출원 구성물질 성분비 작성을 위한 시료는 현재 가동중인 연소시설에서 직접 채취하였다. 대상시설은 경유 및 중유 연소 시설로 구분하여 굴뚝채취기(stack sampler)를 이용하여 시료를 채집하였기 때문에 채집된 먼지의 입경은 총부유먼지로서 미세먼자(PM<sub>2.5</sub>) 구성성분과 일치하지 않을 수 있는 문제점을 내포하고 있다.

시료의 채취에 사용한 필터는 실리카섬유제 원통여과지(Toyo Roshi Kaisha사제)를 이용하였고, 여과지는 채집 전에 105°C에서 두 시간동안 건조한 후 0.1mg까지 달 수 있는 저울로 무게를 칭량하고 채집이 완료된 여과지는 110°C에서 두 시간동안 건조한 후 무게를 칭량하여 무게차이를 먼지의 무게로 하였다.

가솔린자동차의 배출원 구성물질 성분비를 작성하기 위하여 카부레타식의 엔진을 장착한 엑셀과 전자제어식의 엔진을 장착한 엘란트라 등의 소형승용차를 대상자동차로 선정하였으며 시료채취는 teflon filter와 pre-fired quartz fiber filter를 사용하였고, Dynamometer를 이용하여 CVS-75 mode 운전 조건으로 3개의 시료를 채취하였으며, 엘란트라의 경우 배가스 중의 입자상물질이 낮은 관계로 CVS-75 mode를 두 번 반복하였다.

디젤자동차의 배출원 구성물질 성분비를 작성하기 위하여 대형버스와 소형승합차를 대상자동차로 선정하였으며 대형버스와 소형승합차의 경우 운전 조건은 Dynamometer를 이용하여 각각 D-13 mode와 CVS-75 mode를 사용하였으며, 필터에 채집되는 먼지의 농도가 높아서 D-13 mode 운전시간은 각 mode별로 1/2시간으로 운전하였다.

가솔린 자동차와 디젤자동차의 시료채취는 cascade impactor를 이용하여 2.5µm 이하의 입자만 선별적으로 채집될 수 있도록 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 측정결과

표 1에는 측정기간 중 58회에 걸쳐서 측정된 금속성분농도와 EC과 OC의 농도를 요약하여 나타내었다. 금속성분은 18개 원소가 측정되었으며 평균, 최대, 최소농도 및 검출한계 이상으로 측정된 측정회수 등을 나타내었다. 분석된 금속성분은 Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Pb 등이다.

분석 대상 원소 중 농도가 가장 높게 나타난 원소는 S로 평균 1,135ng/m<sup>3</sup>으로 나타났으며, 이는 PM<sub>2.5</sub>의 2.5%에 해당된다. 그 다음으로 높은 농도를 나타낸 원소는 Cl, Si, K, Al, Fe 순이었으며, 각각의 평균농도는 459.2, 360.0, 214.3, 183.1, 145.6ng/m<sup>3</sup>이었고, PM<sub>2.5</sub>에 대한 원소의 분율은 각각 1.0, 0.8, 0.5, 0.4, 0.3%를 나타내었다. OC와 EC는 각각 4.99와 4.44µg/m<sup>3</sup>으로 거의 유사한 농도를 나타내었다. 강병욱 등(1997a, b)과 이학성과 강병욱(2000)의 논문에서 미세먼자 각 성분에 대한 계절변동 특성에 대하여 자세히 나타내었다.

Table 1. Summary of the elemental composition of PM<sub>2.5</sub>.

Element	PM <sub>2.5</sub> Concentration (ng/m <sup>3</sup> )			Days below D.L.*
	Min.	Max	Average	
Na	40.1	192.4	95.3	24
Mg	35.3	148.4	71.3	25
Al	36.4	1560.8	183.1	3
Si	41.4	2176.8	360.0	1
S	2.3	3001.5	1135.8	0
Cl	32.6	1701.6	459.2	7
K	9.6	749.6	214.3	1
Ca	0.4	437.6	97.4	2
Ti	2.7	65.4	21.1	38
V	6.1	34.1	15.0	24
Cr	2.0	11.8	4.1	52
Mn	0.3	18.7	11.4	15
Fe	17.5	549.4	145.6	0
Ni	2.7	20.3	8.2	17
Cu	0.1	59.5	13.1	11
Zn	0.1	139.5	55.0	3
Br	6.4	26.7	13.0	41
Pb	19.1	164.4	62.6	9
OC(mg/m <sup>3</sup> )	1.11	12.74	4.99	0
EC(mg/m <sup>3</sup> )	0.44	12.52	4.44	0

\* Number of days out of 58 below analytical detection limit.

### 3.2 배출원 구성물질 성분비의 개발

청주지역에 분포하는 모든 오염원에 대한 오염원 군을 분류하기 위하여 우선 크게 토양, 자동차, 점오염원 등 세 가지 분야로 분류하였고 자동차는 좀더 세부적으로 가솔린자동차와 디젤자동차로 구분하였다. 점오염원을 분류하기 위하여 환경부에 등록된 청주지역 배출시설을 조사한 결과 일반보일러 가동으로 인한 연소배출시설이 청주지역 전체 대기오염물질 배출시설의 77% 이상으로 절대적으로 많은 수를 차지하였으며, 특히 3종 이상의 대형업소의 경우 대부분이 일반보일러가 배출시설이라는 점을 중시하고 연료의 종류에 따라서 중유연소보일러와 경유연소보일러 등으로 점오염원을 분류하였다.

따라서 본 연구에서는 미세먼지의 배출량이 상대적으로 많다고 생각되는 배출원으로 토양, 가솔린자동차, 디젤자동차, 경유연소시설, 중유연소시설 등 다섯 가지 항목으로 분류하고 실측을 통하여 배출원 구성물질 성분비의 개발을 시도하였다.

토양의 경우, 청주지역의 주요 풍향인 북서(NW), 서(W), 남서(SW)방향의 3지점에서 채취된 시료와 혼합한 시료 등 4가지를 분석하여 각 금속성분의 무게 %를 구하였고, 4개의 시료분석결과는 시료채취량에 따라서 가중평균하여 최종결과를 토양의 배출원 구성물질 성분비로 하였다.

토양 중에서 가장 풍부하게 포함된 금속성분으로는 Si > Al > OC > Fe 순서이었으며, 토양의 배출원 구성물질 성분비 결과를 다른 자료와 비교해본 결과 주요한 원소의 성분비와 검출된 원소의 종류가 유사한 것을 볼 때, 본 연구에서 측정된 성분구성비가 타당성이 있다고 판단되어 토양의 배출원 구성물질 성분비로 결정하였다.

가솔린자동차의 배출원 구성물질 성분비 개발을 위한 시료는 가솔린자동차 배기관에서 배출되는 먼지의 농도가 너무 낮아 검출된 원소의 수가 4개에 불과하기 때문에 본 연구에서 측정된 결과만으로 성분구성비를 확정하기에는 부적합하다고 판단되어 자동차 배출물질중 미세먼지에 대한 배출원 구성물질 성분비 연구자료로서 최근의 자료인 미국의 Phoenix자료와 비교, 검토하여 본 연구에서 측정된 결과와 혼합하여 구성하였다(Watson *et al.*, 1994).

디젤자동차의 배출원 구성물질 성분비를 작성하기 위한 시료는 충분한 시료량을 채집할 수 있었

Table 2. Source fingerprints for CMB analysis (weight % of PM<sub>2.5</sub>).

Compound	Soil	Gasoline	Diesel	Light oil	Heavy oil
Na	0.000	0.000	0.000	0.339	1.067
Mg	0.281	0.000	0.135	0.120	0.021
Al	9.326	0.410	0.148	0.310	0.530
Si	12.546	1.640	0.176	0.000	0.046
S	0.243	0.716	0.560	3.280	9.445
Cl	0.000	0.340	0.000	1.200	0.000
K	1.339	0.250	0.000	0.262	0.470
Ca	0.209	0.711	0.163	0.088	0.384
Ti	0.446	0.070	0.000	0.000	0.023
V	0.000	0.000	0.000	0.005	3.440
Cr	0.000	0.020	0.000	0.000	0.000
Mn	0.062	0.100	0.000	0.000	0.000
Fe	3.598	1.565	0.159	0.160	0.780
Ni	0.000	0.010	0.000	0.009	5.360
Cu	0.003	0.070	0.000	0.011	0.356
Zn	0.024	0.424	0.079	0.020	0.408
Br	0.000	0.000	0.000	0.026	0.013
Pb	0.000	0.000	0.000	0.540	1.228
OC <sup>a</sup>	3.866	15.799	20.655	18.000	7.800
EC <sup>b</sup>	0.000	5.266	50.697	17.800	2.420
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.955	2.011	1.220	26.260	25.470
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.615	1.239	0.372	0.000	0.000

<sup>a</sup> Organic carbon

<sup>b</sup> Elemental carbon

으며 이를 분석한 결과 7개 원소의 성분구성비를 구하였으며 이를 외국의 자료와 비교한 결과 주요 성분이 유사하게 나타나 이를 디젤자동차의 배출원 구성물질 성분비로 확정하였다.

경유 및 중유의 배출원 구성물질 성분비를 작성하기 위한 시료는 원통여과지를 이용하여 시료를 채집하고 ICP를 이용하여 분석하였으나 분석여건상 금속성분 중 Al, Cl, V, Br은 측정하지 못하였으며 OC와 EC는 여지가 분석조건을 만족시키지 못하기 때문에 분석이 불가능하였다. 또한 Ni과 Pb은 측정결과 검출한계 이하였으나 연료 중에 포함된 주요 성분중의 하나이기 때문에 외국자료(Hopke, 1985)를 혼합하여 작성하였다.

이상과 같은 방법에 의하여 청주지역 미세먼지의 주요한 배출원으로 파악된 토양, 가솔린자동차, 디젤자동차, 경유연소로, 중유연소로 등 5개 배출원 항목에 대한 배출원 구성물질 성분비는 표 2와 같다.

### 3.3 배출원추정

수용모델 방법중에서 최근에 가장 많이 이용되는

방법으로는 화학질량수지법(chemical mass balance, CMB)과 다변량분석법(multivariate analysis)이 있다. 다변량분석법은 오염원에 대한 자료가 충분하지 않아도 인자분석법(factor analysis)을 이용하여 중요한 배출원의 기여도를 산출할 수 있는 방법이지만, 통계학 기법에 많이 의존하여 모델결과 해석에 오류를 범할 수도 있다. 그러나 CMB 방법은 수용지점의 화학적 성분측정 뿐만 아니라 수용지점에 영향을 미칠 수 있는 중요한 배출원에 대하여 화학적 특성, 연료종류 및 사용량, 운전조건, 방지시설 가동조건 및 방지시설 종류 등 종합적인 조사가 선행되어서 실제적인 배출특성을 가지고 수용지점과 배출원에 대한 화학질량수지법에 의하여 주요한 배출원의 기여도를 추정하는 방법이므로 다변량 분석법을 이용하여 얻은 결과보다는 더 정확할 수 있다.

수용모델에 있어서 CMB 방법은 현재 전세계적으로 폭넓게 이용되고 있다(Chow *et al.*, 1996; Malm and Gebhart, 1996; Lee *et al.*, 1993; Lin *et al.*, 1993; Wadden *et al.*, 1993; Scheff *et al.*, 1984). CMB를 이용한 수용모델은 대기오염의 물리적 표현에 기초한다. 대기오염의 배출원을  $j$ 라고 하고 수용지점에서 측정된 총오염물질의 질량은 다음과 같이 각각의 배출원 기여를 선형적으로 총 합한 것으로 표현할 수 있다.

$$Y = Z \beta + E \quad (1)$$

(i × 1) (i × j) (j × 1) (i × 1)

이 때 식(1)의 단위는 식(2)와 같다.

$$\frac{\mu g_i}{m^3} = \sum \left( \frac{\mu g_i}{\mu g_{PM_{2.5}}} \right) \left( \frac{\mu g_{PM_{2.5}}}{m^3} \right)_j + \frac{\mu g_i}{m^3} \quad (2)$$

여기서 Y는 수용지점에서 측정된 i성분농도(μg/m<sup>3</sup>)의 벡터, Z는 모델에 포함된 각 j개의 배출원에 대한 i성분의 오염배출원 원소 및 구성성분 행렬(source fingerprint), E는 i성분의 오차벡터(예측된 성분구성비와 측정치사이의 차이)(μg/m<sup>3</sup>)이고 β는 모델에 포함된 각 배출원 항목으로부터 수용지점의 PM<sub>2.5</sub> 농도(μg/m<sup>3</sup>)에 기여를 나타내는 벡터이다.

58개의 측정치에 대한 정량적인 배출원을 추정하기 위해서 식(1)의 해법으로 가중최소자승법을 이용하였다.

그러나 모델적용에 있어서 β는 0보다는 커야만

한다는 점이 위 모델식에 있어서 제한사항이다. 그러므로 계산된 배출원 계수가 음의 결과를 나타낼 경우에는 음의 계수 값을 나타낸 배출원을 제외시키고 배출원 계수를 재계산하였으며 제외된 배출원의 기여도는 0으로 하였다. 배출원 계수가 음의 결과를 나타낸 횟수는 58회 중 18회였다.

측정오차는 분석시의 기본적 오차인 10%를 가정하였으며 이 값을 CMB계산시에 가중인자(weighting factor)로 사용하였다. CMB 모델링을 통해 얻은 계산치의 신뢰도를 판정하기 위해 결정계수(R-square)를 구해본 결과 평균 0.8로 나타났다.

청주시 CMB모델에 의한 PM<sub>2.5</sub>의 배출원은 도양, 가솔린자동차, 디젤자동차, 경유연소로, 중유연소로 등 5가지의 배출원을 포함하였으며 모델에서 추정되는 배출원은 5가지의 배출원에서 직접 배출되는 일차오염물질로 한정된다. OC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 측정값과 모델의 회귀식에 의해서 추정한 값의 차이(Residual)는 대기 중에서 광화학반응에 의하여 생성되는 것으로 가정하여 이차입자상물질로 분류하였으며 각각 Residual OC, Residual SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Residual NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등 3개 항목으로 구분하여 모델추정치에 포함하였기 때문에 모델에서 분석된 결과는 전체 8개 항목으로 분류하여 배출원을 추정하였다.

전체 측정기간의 CMB에 의한 청주시 미세입자

Table 3. Summary of the CMB analysis (μg/m<sup>3</sup>).

Component	Mean	SD <sup>a</sup>	Min	Max.	% <sup>b</sup>
CMB category					
Soil	1.15	1.67	0.00	8.33	2.60
Gasoline	6.81	4.49	0.00	21.63	15.40
Diesel	3.96	4.66	0.00	25.74	8.96
Light oil	12.73	6.83	2.24	33.12	28.79
Heavy oil	0.68	1.56	0.00	8.46	1.54
Total predicted <sup>c</sup>	25.33	10.90	4.66	58.20	57.28
Other categories					
Residual OC	0.69	1.53	-1.58	5.75	1.56
Residual SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.51	6.06	-1.87	30.08	10.20
Residual NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.52	3.22	0.21	15.68	7.96
Unexplained <sup>d</sup>	10.17	10.66	-11.37	35.52	23.00
PM <sub>2.5</sub>	44.22	19.51	13.40	95.40	

<sup>a</sup> Standard deviation

<sup>b</sup> Contribution percentage of the PM<sub>2.5</sub>

<sup>c</sup> Sum of source coefficients = soil + gasoline + diesel + light oil + heavy oil

<sup>d</sup> Unexplained = PM<sub>2.5</sub> - (Predicted + Residual OC + Residual SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + Residual NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

의 배출원 기여도의 요약치는 표 3과 같다.

표 3에 의하면, 전체 측정기간에 대하여 CMB를 분석한 결과, 토양, 가솔린자동차, 디젤자동차, 경유연소시설, 중유연소시설이 각각 1.15 µg/m<sup>3</sup>(PM<sub>2.5</sub>에 대하여 2.60%), 6.81 µg/m<sup>3</sup>(PM<sub>2.5</sub>에 대하여 15.40%), 3.96 µg/m<sup>3</sup>(PM<sub>2.5</sub>에 대하여 8.96%), 12.73 µg/m<sup>3</sup>(PM<sub>2.5</sub>에 대하여 28.79%), 0.68 µg/m<sup>3</sup>(PM<sub>2.5</sub>에 대하여 1.54%)으로 나타났으며, 배출원이 미치는 기여도의 크기는 경유연소시설(28.79%) > 가솔린자동차(15.4%) > 디젤자동차(8.96%) > 토양(2.60%) > 중유연소시설(1.54%) 순으로 나타났다. Residual OC (PM<sub>2.5</sub>에 대하여 1.56%), Residual SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (PM<sub>2.5</sub>에 대하여 10.20%), Residual NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (PM<sub>2.5</sub>에 대하여 7.97%) 등을 포함하여 CMB분석에 의한 전체 미세먼지에 대한 기여도 추정치는 77.0%로 나타났다. 측정치의 표준편차는 중유연소시설에서 가장 컸으며 그 다음으로 토양의 변동폭이 크게 나타났다. 가솔린자동차와 디젤자동차 등 자동차 배출원의 기여도 변동폭은 낮게 나타났다. 이와 같이 중유연소시설에서 변동폭이 큰 것은 계절에 따른 연료사용량의 변화가 크고 풍향의 변화에 따라서 직접적으로 영향을 받기 때문인 것으로 추정된다.

본 연구에서는 경유연소시설이 가장 높은 기여도(28.79%)를 나타내었으며, 상대적으로 중유연소시설에서의 기여도는 상대적으로 낮은 기여도(1.54%)를 나타내었다. 이는 청주지역에서 사용하고 있는 경유와 중유의 사용량을 살펴보면 경유, 중유의 사용량이 각각 858,182kl/y, 204,036kl/y으로 경유사용량이 중유사용량보다 4배 정도 많으며, 또한 시료채취지점을 둘러싸고 있는 주택지역의 주요 난방용 연료로 경유를 사용하고 있기 때문에 나타난 결과로 추정된다.

자동차에 의한 배출은 24.35%(가솔린자동차+디젤자동차)로 경유연소시설에 이어 두 번째로 높은 기여도를 나타내었으며, 이는 자동차 수의 급격한 증가와 자동차에서 배출되는 입자상물질의 90% 이상이 미세먼지이기 때문에 높은 기여도가 나타난 것으로 생각된다(조강래, 1997; 청주시, 1996). 차종별로 보면 가솔린자동차에 의한 배출원 기여도가 6.81 µg/m<sup>3</sup>(15.4%)으로 디젤자동차에 의한 기여도 3.96 µg/m<sup>3</sup>(8.96%)보다 높게 나타났다. 이는 가솔린자동차가 전체차량의 73%로 높기 때문에 디젤자동차

차에 비하여 높은 배출원 기여도를 나타낸 것으로 생각된다.

계절에 따른 CMB에 의해 추정된 미세먼지의 배출원 기여도 변화는 표 4에 나타내었다.

표 4에서 CMB에 의한 배출원 기여도는 가을, 겨울, 봄, 여름에 각각 92, 76.8, 77.5, 59.2%으로 나타나 가을이 가장 높은 추정치를 보였으며 여름에 가장 낮은 추정치를 나타내었다. 토양의 기여도는 여름에 0.37 µg/m<sup>3</sup>(0.9%)으로 가장 낮은 기여도를 나타내었으며, 가을과 겨울에는 각각 0.86(2.0%), 0.81 µg/m<sup>3</sup>(1.8%)으로 유사한 기여도를 나타내었다. 봄철에 토양에서 배출되는 미세먼지의 기여도가 2.47 µg/m<sup>3</sup>(5.4%)으로 타 계절에 비하여 2.5~6배 높은 기여도를 나타내었다. 이와 같이 봄철에 토양의 기여도가 증가하는 것은 봄철의 기상조건에 의한 결과로 건조한 상태에서 강한 바람에 의해 미세먼지의 기여도가 증가한 것으로 판단된다. 계절별 측정기간 중 평균풍속은 가을, 겨울, 봄, 여름에 각각 1.37, 1.96, 2.85, 2.29m/s로 나타나 봄철에 풍속이 가장 컸으며, 그 다음으로 여름과 겨울에 높게 나타났다. 여름철의 평균 풍속은 봄철 다음으로 높았으나 토양의 기여도가 가장 낮았던 것은 측정기간을 전후하여 강우현상이 빈번하여 토양이 젖어 있는 상태이기 때문에 토양의 대기 중으로의 배출량이 적었던 것으로 보여진다.

가솔린자동차의 기여도는 가을, 겨울, 봄, 여름에 각각 8.81(20.2%), 8.49(19.3%), 6.87(15.0%), 2.52

**Table 4. Seasonal variation of source contribution for PM<sub>2.5</sub> (µg/m<sup>3</sup>).**

Component	Fall	Winter	Spring	Summer
<b>CMB category</b>				
Soil	0.86	0.81	2.47	0.37
Gasoline	8.81	8.49	6.87	2.52
Diesel	6.35	2.71	3.32	3.36
Light oil	16.58	14.62	11.28	7.76
Heavy oil	0.15	0.13	0.82	1.77
<b>Other categories</b>				
Residual OC	0.26	0.42	0.80	1.39
Residual SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.90	1.72	6.48	7.29
Residual NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.23	4.93	3.54	1.06
Unexplained	3.51	10.24	10.33	17.61
Measured PM <sub>2.5</sub>	43.65	44.07	45.91	43.13

\* Unexplained = PM<sub>2.5</sub> - (Predicted + Residual OC + Residual SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + Residual NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)