

碩士學位論文

주성분 분석과 CMB를 이용한 제주시
대기중 PM10 오염원 규명



濟州大學教 大學院

環境工學科

梁 秀 美

2002 年 12 月

주성분 분석과 CMB를 이용한 제주시 대기중 PM10 오염원 규명

指導教授 許 喆 九

梁 秀 美

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함



梁秀美의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 李 起 浩 (印)

委 員 許 木 (印)

委 員 許 喆 九 (印)

濟州大學校 大學院

2002 年 12 月

Source Apportionment of Atmospheric PM10
Using Principal Component Analysis and
CMB Receptor Model at Jeju City

Su-Mi Yang

(Supervised by Professor Chul-Goo Hu)

A thesis submitted in partial fulfillment of the
requirements for the degree of Master of Engineering

2002 . 12 .

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Ki-Ho. Lee, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Mock. Hu, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Chul-Goo. Hu, Prof. of Environmental engineering

December. 2002

Department of Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary

I. 서 론	1
II. 이론적 고찰	4
1. 주성분 분석	4
2. CMB모델	7
III. 실험 및 분석방법	11
1. PM10 시료 채취	11
2. 토양시료채취	13
3. 시료의 전처리 및 분석방법	15
IV. 결과 및 고찰	18
1. PM10의 질량농도	18
2. PM10의 화학적 조성 특성	20
1) 수용성 이온성분의 조성	20
2) 미량원소의 조성	26
3. 주성분 분석을 이용한 PM10 오염원의 추정	29
4. CMB모델을 이용한 PM10 오염원의 규명	33
1) 모델입력자료 산정	33
2) CMB모델의 안정성 평가	37
3) CMB모델 수행 결과	40
V. 결 론	49
IV. 참고문헌	51

List of Figures

Fig. 1. The location of sampling site	12
Fig. 2. Soil resuspension sampling chamber	14
Fig. 3. Preparation procedure for ionic elements analysis	16
Fig. 4. Preparation procedure for inorganic elements analysis	17
Fig. 5. PM10 mass concentration at Jeju City	19
Fig. 6. Composition of water soluble ions in PM10 at Jeju City	21
Fig. 7. Scatter plot of SO_4^{2-} versus NH_4^+ in coarse particles.	25
Fig. 8. Scatter plot of SO_4^{2-} versus NH_4^+ in fine particles	25
Fig. 9. Average concentrations of trace elements in PM10 at Jeju City	28
Fig. 10. Source contributions to coarse particles at Jeju City	47
Fig. 11. Source contributions to fine particles at Jeju City	48

List of Tables

Table 1. Sampling condition	12
Table 2. Analytical method used this study	17
Table 3. Mass concentrations and F/C ratios of PM10 at Jeju City	19
Table 4. Concentrations of water soluble ions for PM10 in Jeju City ..	20
Table 5. Mass concentration ratio of each ion species to Na ⁺ in PM10	22
Table 6. Concentration of trace elements in PM10 at Jeju City	27
Table 7. Result of Varimax-rotated PCA for coarse particles	30
Table 8. Result of Varimax-rotated PCA for fine particles	32
Table 9. Source profiles for soil	34
Table 10. List of source types is to be applied in Jeju City	36
Table 11. Sources profiles and their marker elements	38
Table 12. Stability evaluation of model results	40
Table 13. CMB performance results for coarse particles at Jeju City ..	42
Table 14. CMB performance results for fine particles at Jeju City	44

Summary

Main objectives of this study are to identify the sources and to estimate the source contributions to PM10 (Particulate Matters less than $10\mu\text{m}$), using principal component analysis(PCA) and chemical mass balance(CMB) receptor model.

The PM10 samples of two separate sets, such as fine ($dp < 2.1\mu\text{m}$) and coarse ($2.1\mu\text{m} < dp < 10\mu\text{m}$) particles samples, were collected by a cascade impactor, from May 2002 to September 2002 at Jeju City. 18 elements and 8 major ionic species in PM10 samples were analyzed by ICP and IC.

The average mass concentration of PM10 was $28.80 \pm 3.576 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (range of 24.06 ~ 33.49), and the average concentrations of coarse particles and fine particles were $12.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (9.34 ~ 15.35) and $16.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (13.95 ~ 18.14), respectively.

The concentrations of NH_4^+ and Na^+ for cation, and SO_4^{2-} , NO_3^- for anion were higher than any other cation or anion species. Al, Ca, Fe, K, Mg, Na and S were highly concentrated in the both fine and coarse particles, and it was found that Al, Ca, Ti and Fe, related to natural soil composition were found to be highly enriched in the coarse particles, whereas S, K, Zn and Pb, associated with anthropogenic activity, were found to be highly enriched in the fine particles.

As the results of the PCA, major sources were classified in 5 principal components, such as Soil/road dust resuspension, Marine aerosol, Fuel combustion, Waste incineration, Ammonium sulfate, Ammonium nitrate in coarse and fine particles.

From the CMB performance based on sources of PM10 identified by PCA, the average contribution is as follow ;

The contributions of each source are Road dust of 44%, Ammonium nitrate of 16%, Domestic boiler of 13%, Marine of 12%, Diesel vehicles of 8% in coarse particles, and Road dust of 35%, Ammonium sulfate of 32%, Ammonium nitrate of 13%, Diesel vehicles of 9%, Marine of 8% in fine particles.

We think that application of receptor model can improve by the combination of PCA and CMB.

I. 서론

대기중의 입자상 물질은 인간의 생활뿐만 아니라 동·식물의 생육, 시정감소, 기후변화 등에 악영향을 초래하는 대기오염물질로 인식되어지고 있다. 직경 10 μm 이상의 입자들은 대부분 입과 코를 통해 제거되지만, 10 μm 이하의 입자들은 10~60 %정도가 기도를 지나 폐까지 침투하여 폐포에 침착되기 때문에 인체에 유해한 영향을 미친다(Chow, 1996). 또한, 분진의 크기가 작을수록 중금속과 이온류 등 무기물질류의 흡착이 용이하여 유해영향을 가중시키는 것으로 알려져 있다(Simpson, 1992 ; John 등, 1990 ; Hindy, 1982). 따라서 국내에서는 1995년부터 대기부유분진 중 공기역학적 직경 10 μm 이하, 즉 PM10에 관한 규제를 시행하고 있으며, 규제치는 연평균 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 24시간 평균 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다(2001, 환경부). 입자상물질에 대한 제어를 성공적으로 수행하기 위해서는 각종 오염원에서 배출되는 대기오염물질의 양과 수용체 농도사이의 관계가 규명되어야만 합리적이고 경제적인 통제 정책이 수행될 수 있다.

대기 중 분진 농도에 영향을 미치는 각종 오염원을 정성적으로 파악하고 그 영향을 정량화하기 위한 일반적인 접근방법으로는 오염원(source)을 중심으로 하는 분산모델(dispersion model)과 수용체(receptor)를 중심으로 한 수용모델(receptor model)이 있다. 연구 초기에는 오염원배출자료(emission inventory)와 기상변수들을 기초로 수용지점에 대한 오염물질의 농도를 예측하는 분산모델이 다양하게 이용되어졌으나 근래에는 분진에 함유된 미량 성분에 대한 시료채취 장치 및 분석기법의 발달과 컴퓨터의 보급 확산 그리고 다양한 수리통계학적 모델의 개발 등으로 수용모델의 응용영역은 급속히 확대되어 최근에는 분산모델의 결과를 확인 및 검증하는 상호 보완적인 관계로 발전하였다. 수용모델은 수용체에 대해 주어진 자료의 물리적·화학적 정보를 통계모델에 적용하여 수용체에 대한 오염원의 정량적인 기여도를 추정하는 방법으로 서로 다른 유형의 오염원이 대기 에어로졸에 대한 상대적인 기여도를 추정하는데 널리 이용되어진다(Gordon, 1998).

수용모델은 오염물질의 분석방법에 따라 크게 현미경적분석법(microscopic

method)과 화학분석법(chemical method)으로 구분할 수 있다. 현미경법은 입자단위의 분석을 기본으로 하여 수많은 오염원을 쉽게 확인할 수는 있으나, 정량적인 분석에 어려움이 있다. 화학분석법은 응용되는 통계기법에 따라 여러 가지 분석법이 있으나 최근 가장 많이 이용되는 방법은 화학질량수지법(CMB; chemical mass balance analysis)과 다변량 분석법(multivariate analysis)이다(Henry 등, 1984). CMB 모델은 대기분진의 화학적 조성 및 오염원의 정보를 바탕으로 다중회귀 분석(multiple regression)에 의해 오염원의 질량기여도를 산출하는 방법이다. 따라서 CMB모델을 이용하기 위해서 오염원 프로파일이 연구되고 조사 작성되어야 한다. 다양한 응용통계기법을 이용하여 자료를 분석하는 다변량 분석법은 CMB모델과는 달리 오염원 프로파일이 없는 경우에도 적용이 가능한 분석법으로, 수용체에서 얻어진 PM10 화학성분 농도자료를 바탕으로 화학성분간의 상관성을 통계적으로 분석하여 측정된 PM10에 영향을 미칠 수 있는 오염원들을 정성적으로 파악하고 나아가 오염원 프로파일을 역으로 추정할 수 있는 방법론적인 가능성을 제시해 준다는 장점이 있어 오염원 자료가 불확실한 우리나라의 실정에 적합한 방법이라고 할 수 있다. 다변량 분석법은 다시 인자분석법(factor analysis), 회귀분석법(regression analysis), 주성분분석법(principal component analysis), 군집분석법(cluster analysis) 등으로 세분화할 수 있다. 주성분 분석법의 기본목적은 상호관련이 있는 변수의 차원을 축소하여 최대분산을 설명할 수 있는 최소 성분의 수를 결정하는 것으로, 많은 자료의 차원을 축소하거나 상호관계를 규명하기 위한 도구로 주로 사용된다(Hopke, 1991). 다변량 분석법에 대한 연구사례는 도시분진의 오염원 파악(Alpart and Hopke, 1980), 도로에서의 분진 오염원 연구(Hopke, 1980), 실내대기(Nitta 등, 1983)와 빗물속의 오염원 파악(Bridgeman, 1992) 등에 인자분석이 적용되는 등 다양하게 시도되었으며, 국내에서는 대구지역 대기중 부유분진의 발생원별 특성을 평가하기 위하여 주성분 분석과 중회귀 분석을 적용하였고(백 등, 1995), 우리나라의 서울, 인천 등의 6개 대도시 지역을 대상으로 주성분 분석을 이용하여 대기중 PM10 중 무기물질의 발생원을 평가(양 등, 1999) 하였다. 수용모델에 대한 국내의 연구사례는 부산시 부유분진의 특성과 오염원 기여도에 관한 연구(김 등, 1990), 서울시 PM-10 오염원의 정량적 기여도 추정(유 등, 1995)등이 있으며, 제주지역에 적용한 수용모델의 연구사례로 CMB를 이용한

제주지역 대기 중 미세먼지의 오염원 규명에 관한 연구(양 등, 2000), CMB모델을 이용한 황사시 제주지역 PM10의 오염원 규명(강 등, 2000)등이 있다. 오염원의 신속한 확인과 기여도 추정에 보다 체계적인 효과를 얻을 수 있는 수용방법론을 제시하기 위하여 수원지역에서 인자분석의 한 종류인 TTFA와 CMB 모델을 결합하여 PM10 오염원의 기여도를 추정하는 데 응용(김 등, 2001)한 바 있다.

본 연구는 대기 오염원 항목을 선정하기가 어렵고 국가적인 오염원 프로파일이 충분히 구축되어 있지 않은 국내실정을 감안하여 다변량 통계기법 중 하나인 주성분 분석을 통해 제주시 대기 중 PM10 화학성분 농도자료를 유사한 특성을 지닌 오염원으로 분류하고 추정된 오염원을 바탕으로 입력대상 오염원을 선정하여 CMB 모델에 적용하여 제주시 대기중 PM10의 정량적인 오염원 기여도를 규명하고자 하였다.



II. 이론적 고찰

1. 주성분 분석

주성분 분석은 다변량 자료간에 높은 상관관계를 갖게 되면 변수의 차원을 축소하여 하나의 최대분산을 설명할 수 있는 최소성분의 수를 결정하는 방법으로 서로 유사한 변수들끼리 묶어 주성분을 도출하는 방법으로 대기분진 구성물질의 기원을 분별 및 유추하는데 유용하게 사용되고 있다(Poscoe 등, 1982 ; 백 등, 1992).

1) 주성분 분석의 원리

주성분 분석이란 서로 연관이 있는 변수들이 관측되었을 때, 이 변수들이 가지고 있는 정보들을 최대한 확보하는 적은 수의 새로운 변수들을 생성하는 방법이다. 변수들을 선형변환시켜 주성분(principal component)이라고 부르는 서로 상관없는, 혹은 독립적인 새로운 변수들을 유도하는데 원래 변수들이 가지고 있는 변이의 양을 가장 많이 확보하는 순서대로 변환시킴으로서 정보의 손실을 최소화하는 차원의 축소(dimension reduction)를 기할 수 있게 된다. 또한 이 차원축소 분석결과로 얻어지는 주성분 점수(score)들은 다음 단계의 정량적 통계분석들을 위한 입력자료로 이용되기도 한다(김과 전, 1994; 허, 1994). 결론적으로 주성분 분석의 목적은 서로 상관성이 있는 변수들을 하나로 묶어 차원을 축소하는 것, 주성분으로 포함되지 않거나 포함되더라도 중요도가 낮은 불필요한 변수들을 제거하는 것, 주성분으로 묶인 변수들은 상호 독립적이므로 변수간의 물리화학적 특성을 파악할 수 있다는 것 등으로 볼 수 있다.

2) 주성분 수의 결정

주성분 분석에서는 최종적으로 주성분의 수를 결정하는 것이 매우 중요한 과정으로 고유치에 기초하는 방법, Chi Square를 계산하는 방법, Root Mean Square를 계산하는 방법, Exner 함수를 이용하는 방법 등 여러 가지 방법이 제안되었으나 (Malinowski, 1977; Hopke, 1988), 어느 방법도 절대적인 비교우위를 가지지 못하고 결국 여러 가지 방법을 적용하여 총괄적으로 판단하는 것이 바람직하다고 알려져 있다(Hopke, 1985). 따라서 최종적인 주성분의 수를 결정함에 있어서 연구자의 경험과 어느 정도의 주관적인 판단이 완전히 배제될 수 없으며 도출된 주성분의 해석가능성이 중요한 척도가 되기도 한다(Thurston and Liroy, 1987). 일반적으로 주성분의 수를 채택하기 위해서 주로 두가지 방식에 의해 결정하는데 고유치(eigenvalue)가 1보다 큰 주성분으로 결정하는 Kaiser 방법과 고유치의 값이 큰 쪽으로 떨어지는 점에서 주성분의 수를 결정하는 Score test 방식이 있다. 고유치란 각 주성분이 영향력을 정성적으로 설명할 수 있는 변수의 분산도를 의미하며 고유치가 1이상이라 함은 한 요인이 1이상의 변수를 설명할 수 있다는 것이다. 주성분의 적재량(factor loading)은 각 변수와 주성분간의 상관계수로서, 주성분의 적재량의 제곱은 해당변수가 요인에 의하여 설명되는 분산의 비율을 나타낸다. 그러므로 각 변수들은 주성분 적재량이 가장 높은 주성분에 속하게 된다. 주성분 적재량이 어느 정도 커야 하는지에 대한 일반적인 기준은 보통 0.3 이상이면 유의하다고 보지만 보수적인 기준은 0.4 이상이다. 그리고 0.5 이상인 경우는 매우 높은 유의성을 가진 것으로 본다(Joseph 등, 1995). 각 주성분의 적재량을 제공하여 합한 것이 고유치가 되며, 각 주성분의 고유치를 합하면 변수의 수가 된다. 공유치(communality)는 주성분 분석에서 공통요인들(common factors)에 의해 설명되어지는 변수의 분산비율이며, 변수에 대한 모든 주성분 적재량을 제곱합하여 구할 수 있다.

3) 주성분의 회전

변수들이 여러 요인에 대하여 비슷한 주성분 적재량을 나타낼 경우에 변수들이 어느 요인에 속하는지를 분류하기가 어렵다. 따라서 변수들의 주성분 적재량이 어느 한

요인에 높게 나타나도록 하여 물리적 해석을 용이하게 하기 위하여 요인들을 회전시킨다. 회전에 의해서 주성분의 적합도가 달라지지 않으므로 상관행렬이 달라지더라도 공유치(communality)나 설명되는 분산의 비율은 달라지지 않는다. 회전방법에는 직각회전(orthogonal rotation)과 사각회전(oblique rotation)방법으로 나뉘어진다.

(1) 직각회전

회전축이 직각을 유지하며 회전하므로 각 주성분은 다른 주성분간의 상관계수가 0이 된다. 따라서 주성분들간의 관계가 상호독립적이다. 직각회전 방법에는 Quartimax, Varimax 및 Equimax rotation등이 있으며 이중에서 Varimax방법이 가장 널리 이용된다. Varimax 회전방법은 주성분행렬에서 각 열의 주성분적재량을 제공한 값의 분산을 최대화시켜 각 주성분을 쉽게 설명하는 방법으로서 각 주성분의 주성분적재량이 1.0과 0.0의 양극에 가깝도록 만들어진다. 따라서 각 열마다 주성분적재량이 높은 변수의 수를 최소화시키는 효과가 있으므로 주성분 분석의 목적이 각 변수들의 분산의 구조를 이해하려는 목적보다는 각 주성분들의 특성을 알고자 할 때나 그 목적이 단순구조를 만들고자 할 때 더욱 유용하게 사용할 수 있다.

(2) 사각회전

요인을 회전시킬 때 요인들이 서로 직각을 유지하지 않으므로 직각회전방식에 비해서 높은 요인적재량은 더 높아지고, 낮은 요인적재량을 더 낮아지도록 요인을 회전시키는 방법이다. 사각회전 방법에는 Oblimin, Covarimin, Quartimin Biquartimin 등이 있다. 이 방법은 주성분간에 상관관계를 허용하는 기법으로 주성분간의 실제적인 관계를 나타내고자 하기 때문에 다소 설득력이 약하다.

본 연구에서는 주성분의 수를 결정하기 위해서 각각의 요인으로 설명할 수 있는 분산의 총합인 고유치(eigenvalue)를 1이상인 요인을 채택하여 주관적인 요소를 배제하였으며, 직각회전(orthogonal rotation)방법인 Varimax법을 이용하여 주성분 적재량을 산출하였다.

2. CMB모델

수용모델은 수용체에서의 오염원 기여를 확인하고 이를 정량화하기 위해 오염원과 수용체에서 측정된 가스와 분진들의 화학적, 물리적 특성을 이용한다. 오염물질의 특성을 확인하기 위한 기본적 방법으로는 입자별 분석을 위한 현미경적 방법과 전량분석을 위한 화학적 방법 등이 있는데, 화학적 방법 중 가장 널리 이용되는 수용모델은 화학질량 수지법(CMB)이다.

1) CMB모델의 원리

CMB는 화학종의 각 수용체에서의 농도를 오염원 프로파일과 기여도의 곱들의 선형 합으로 표현하는 일련의 선형 방정식에 대한 최소자승의 해로 구성된다.

이 모델의 기본적인 가정은 물질보전(mass conservation)이며, 만일 p개의 오염원이 존재하고, 오염원 배출원간의 물질의 제거, 축소가 발생하는 상호반응이 없다면, 그때 수용체에서 측정된 총 오염물질(M)은 모든 개개의 오염원의 기여도(S_j)의 합으로서 식(1)과 같이 표현된다(Thurston and Lioy, 1987).

$$M = \sum_{j=1}^p S_j \quad (1)$$

마찬가지로 에어로졸 성분i(화학적특성, 물리적특성)에 대한 농도 C_i 는 다음과 같이 표현된다.

$$C_i = \sum_{j=1}^p a_{ij} f_{ij} S_j \quad (2)$$

여기서 f_{ij} 는 오염원에서 i 성분을 갖는 j의 오염원 기여도의 질량분율이고, a_{ij} 는 오염원과 수용체사이에서 i 성분분율이다.

실제로 같은 형태의 오염원으로부터의 오염물질간의 구분은 불가능하다. 그래서 j

는 통상 오염원의 어떤 부류로 본다. 성분분율 (a_{ij})는 오염원 형태, 위치, 시간에 따라 다르며, 오염원과 수용체사이 대기중에서 오염물질성분의 손실 혹은 축소의 효과를 설명한다.

오염원 할당에서 식(2)를 활용하기 위한 대부분의 시도는 짧은 수송거리 즉, 도시 대기 안에서 $a_{ij}=1.0$ 이라고 가정한다. 결과적으로 수용체(a_{ij})에서 i 성분을 가진 j 오염원 기여도의 질량분율을 알면, 그때 모델식은 식(3)과 같이 표현된다.

$$C_i = \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (3)$$

식(2)와 (3)의 결과는 n 에 대한 연립방정식이며, 식(3)에서 a_{ij} 는 $a_{ijf_{ij}}$ 이다.

만일 $n \geq p$ 일 때, 즉 미지수가 방정식의 수보다 적거나 같을 때 식(3)은 수용체에서 전체 오염물질에 대한 p 오염원 기여도를 풀 수 있다 (Henry, 1984; Thurston and Lioy, 1987).



2) CMB의 해법

CMB식을 풀기위해 제안되는 해법에는 다음과 같은 방법이 있다.

- (1) 각 오염원을 표현하기 위한 단일 화학종을 찾는 추적자 해법(trace solution, Miller 등, 1972)
- (2) 선형 프로그래밍 해법(linear programming solution, Hougland, 1973)
- (3) 가중 최소자승법(ordinary weighted least squares, Friedlander, 1973; Gartrell and Friedlander, 1975),
- (4) 능형회귀 가중최소자승법(ridge regression weighted least squares, Williamson and DuBose, 1983)
- (5) 부분 최소자승법(partial least squares, Larson and Vong, 1989; Vong 등, 1988)
- (6) 유효분산 최소자승법(effective variance weighted least squares, Watson 등, 1984).

유효분산 최소자승법(effective variance weighted least squares)은 추적원소(trace

species) 뿐만 아니라 모든 화학적 측정을 효율적으로 이용하여 대기질 농도와 오염원 구성성분비에 근거를 둔 오염원 기여도의 불확실성을 분석, 예측하는 등 몇 가지 이유로 유효분산 최소자승법을 사용하기도 하는데, 이 기법은 정확하고 간소화되어 있는 반면 비실용적이어서 Britt와 Luecke(1973)은 일반화된 최소자승법을 제안했다.

최소자승법은 C_i 측정치와 $a_{ij} = 1.0$ 가정 하에 S_j 의 모델예측치로부터 계산된 C_i 의 예측치사이 차의 제곱합을 최소화하므로써 S_j 의 예측치에 대해 최소자승 회귀분석을 사용한다.

최소화되는 모델을 고려하면, 식(4)와 같이 표현된다.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(C_i - \sum_{j=1}^h f_{ij} S_j)^2}{\sigma_{C_i}^2} \quad (4)$$

여기서 σ_{C_i} 는 n성분 각각의 성분농도에 대한 통계적 가중치이다(Thurston and Lioy, 1987). 이 해법은 추정된 S_j 의 신뢰도를 높이기 위한 방법을 통해 C_i 측정치 불확실성을 향상시킬 수 있는 장점을 갖는다(Henry, 1984).

3) CMB모델의 가정

모델의 개발은 환경에 영향을 미치는 모든 변수를 효과적으로 다룰 수 없기 때문에 각 변수들간의 상호 관련정도를 파악하여 자연현상의 실체를 표현하기 위해 이루어 졌다. 그러나 모델 자체의 한계성 즉 몇 개의 변수는 모델에서 제외되어 질 수 있으며 때로는 모델의 풀이 과정에 있어서 많은 가정을 함으로써 실제 자연현상과 많은 차이를 유발한다. 따라서 모델결과와 실제사이의 차이를 줄이기 위해 모델의 개량이 필요하며 지금까지 끊임없이 발전해오고 있다.

CMB는 수행되는데 다음과 같은 가정에 근거하고 있다.

- (1) 오염물질 배출기간과 오염물질 시료채취기간에 관계없이 오염원 배출물질의 구성비는 일정하다.
- (2) 화학종간에 서로 상호반응은 없다.

- (3) 수용체(receptor)에 기여하는 모든 잠재적인 오염원은 확인되고, 배출물질들은 알려져 있어야 한다.
- (4) 오염원의 수 혹은 오염원군의 수는 화학종의 수보다 작거나 같다.
- (5) 오염원 프로파일은 서로 선형 독립적이다.
- (6) 측정치 불확실성은 무작위하고, 서로 상관관계가 없으며, 정규분포를 갖는다.

실제 대기조건의 경우 위의 가정과는 상당한 정도로 차이가 있기 때문에 이와 같은 가정을 파악하는 것이 상당히 중요하다. 이러한 가정들을 적용하는데 있어서 오염원과 수용체에서 측정되는 입자상 물질과 가스상 물질에 많이 의존한다. 이 여섯 가지의 가정들은 상당히 제한적이며, 실제 상황에 전체적으로 맞지 않을 수도 있다. 다행히도 CMB모델에서 이들 편차는 오염원기여도 추정치에 나타난 불확실성을 가중시킴에도 불구하고 이들 가정으로부터 발생가능한 편차를 포용할 수 있다 (Watson, 1979; Gordon 등, 1981; Henry, 1982, 1992; Currie 등, 1984; Javitz 등, 1984; deCesar 등, 1985, 1986; Javitz and Watson, 1986; Lowenthal 등, 1987, 1988a, 1988b, 1988c, 1992, 1994; Javitz 등, 1988a, 1988b; Cheng and Hopke, 1989; Kim and Henry, 1989).



Ⅲ. 실험 및 분석방법

1. PM10 시료 채취

제주지역 PM10의 오염원을 규명하기 위한 시료채취지점은 제주시 이도이동에 위치한 제주시청이고 시료는 지상 약 12m의 옥상에서 채취하였다(Fig 1). 본 연구의 시료채취가 이루어진 제주시 이도이동은 주거, 상업 혼재지역으로 인구가 밀집되어 있으며, 특히 교통의 요충지로서 차량정체 현상이 두드러진 지역적 특성을 가지고 있다.

시료 채취는 2002년 5월부터 2002년 9월까지 7회에 걸쳐 이루어졌으며, 매회 시료 포집기간은 이화학분석에 충분한 분진시료를 얻기 위하여 9 ~ 18일로 연속하여 포집하였으며 흡인유속이 25.0 ℓ/min 이하로 급격히 떨어질 때 여지를 교체하였다. 측정기간동안의 시료채취조건을 Table 1 에 나타내었다.

본 연구에 사용된 미세입자의 포집장치는 다단계분진포집기(8 stage non-viable cascade impactor)로 유량은 28.3 ℓ/min (1CFM, 1atm)이 유지되도록 하였으며, PVC 판을 이용하여 자체 제작한 shelter안에 설치하여 강우나 태양열로부터 기기와 모터의 손상을 방지하였다. 다단계 포집장치는 관성충돌 원리를 이용하여 대기 중에 부유하는 분진을 공기역학적 직경에 따라 분리 포집하는 포집장치이다. 입경분포는 0단은 공기역학적 직경이 9.0~10 μm, 1단은 5.8~9.0 μm, 2단은 4.7~5.8 μm, 3단은 3.3~4.7 μm, 4단은 2.1~3.3 μm, 5단은 1.1~2.1 μm, 6단은 0.65~1.1 μm, 7단은 0.43~0.65 μm범위의 크기를 가진 입자가 포집되며, 마지막 단인 backup filter에는 0.43 μm이하의 미세입자가 포집되었다. 여지로는 자체오염이 적고, 미량원소의 측정에 적절한 직경 80 mm , pore size 1.0 μm인 membrane filter를 사용하였다.

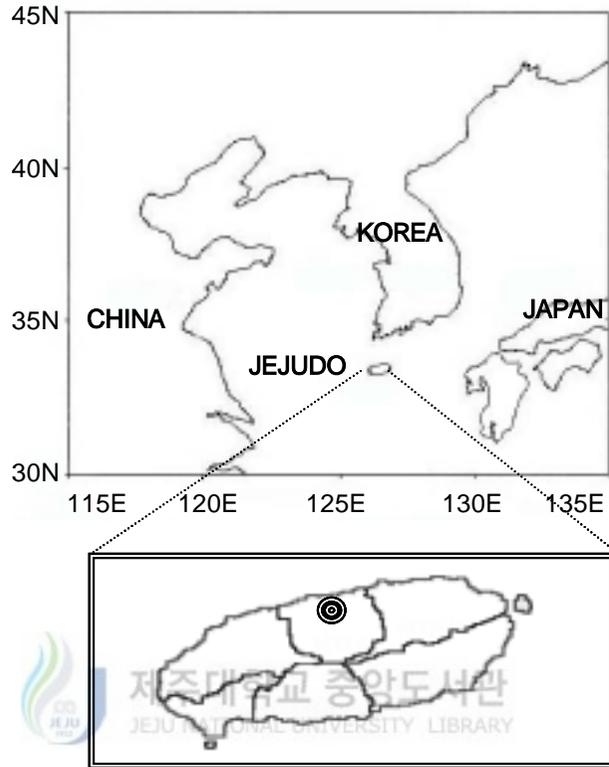


Fig. 1. The location of sampling site

Table 1. Sampling condition

Sampling site	Sample No.	Sampling Period	Sampling Time
Jeju City	C1	05/18/02~06/01/02	13 days
	C2	06/03/02~06/12/02	9 days
	C3	06/15/02~07/03/02	18 days
	C4	07/25/02~08/08/02	14 days
	C5	08/09/02~08/26/02	17 days
	C6	09/01/02~09/16/02	15 days
	C7	09/17/02~10/02/02	15 days

2. 토양시료채취

수용모델을 이용하여 PM10 오염원이 미치는 기여도를 추정하기 위해서 대상지역에 맞는 오염원 프로파일의 구성과 대기질 화학종자료의 정확한 측정이 필요하다. 오염원 프로파일이란 각 오염원 화학종의 질량분율을 말한다. 오염원 프로파일은 대상지역 오염원의 특성 및 조성비를 조사하여 오염원군의 종류와 수를 산정하고 측정된 오염원군의 배출물질 및 조성성분비를 실측하는 등 정확한 조사가 선행되어야 한다. 하지만 제주지역의 경우 오염원 프로파일의 개발이 거의 전무한 실정이다. 화석연료의 연소시설이나 소각시설등의 인위적 오염원의 프로파일은 지역적 특성이 크지 않아 타지역에서 개발된 프로파일을 이용할 수도 있으나, 자연적 오염원인 토양성분은 지역적 차별성이 커서 타지역 프로파일을 이용할 경우 큰 오차의 원인이 될 수도 있다. 따라서 본 연구에서는 가능한 한 예측오차를 줄이기 위해 시료채취지점 주변지역의 토양에 대하여 성분분석을 실시하고 프로파일을 작성하였다.

토양의 오염원 프로파일을 작성하기 위한 시료 채취 방법은 실내에 실험장치를 설치하여 체거름한 토양을 재비산시켜서 시료를 채취하는 방법이 많이 이용되고 있다 (Fertler 등, 1995; Chow 등, 1994; 강, 1998). 본 연구에서 이용한 재비산 실내실험장치(resuspension chamber)는 실내공간에 아크릴 판을 이용하여 크기가 35 cm (W) × 37.5 cm (L) × 69 cm (H)으로 제작하고, 13 cm (W) × 13 cm (L)의 통로를 실내실험장치의 상단과 하단에 연결하여 토양먼지를 함유한 기류가 상·하로 순환하여 챔버 내에서 완전혼합이 이루어지게 하였으며, 챔버내에 다단계 분진포집기를 설치하여 토양먼지를 단별 포집하였다(Fig. 2).

비산시킬 토양시료의 채취지점은 시료채취장치가 설치된 인근의 3방향(S, SW, SE)에서 선정하였고, 선정된 지점 위에 있는 표면의 험잡물을 걷어내고 표면으로부터 10 cm이내의 토양을 채취하였다. 채취된 토양은 평평한 용기에 얇게 펼쳐 40 °C의 일정한 온도로 2일간 건조한 후, MFG사의 250 mesh 체로 진동시켜 얻은 토양을 시료로 하였다.

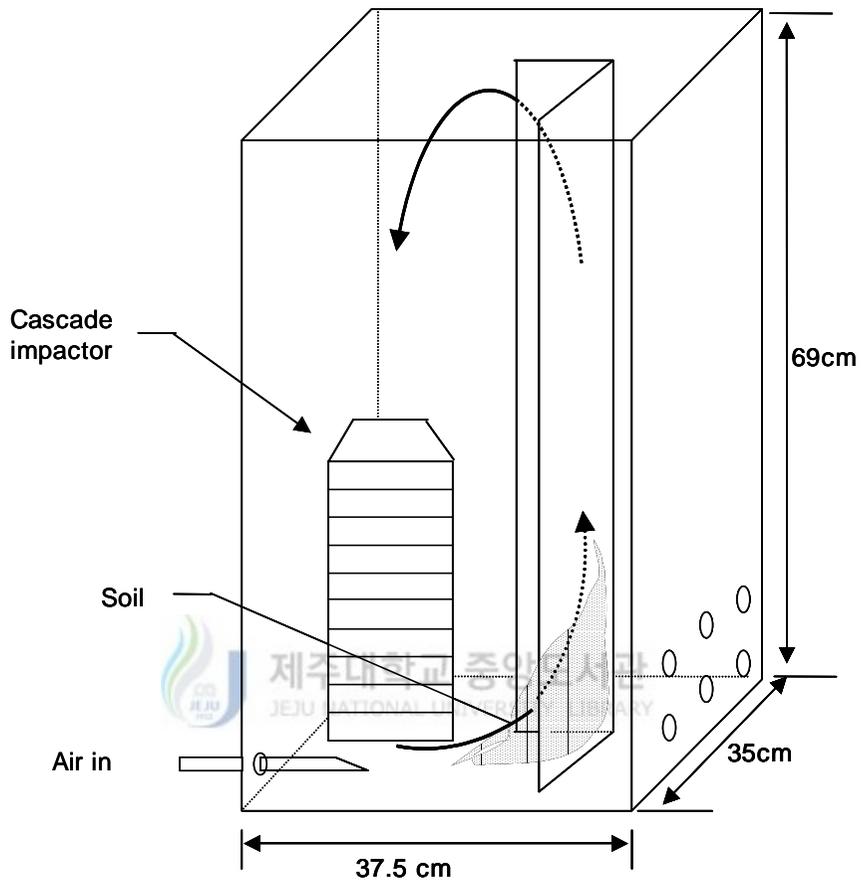


Fig. 2. Soil resuspension sampling chamber

토양의 재비산은 챔버 가장자리에 공기주입부를 설치하고 소량의 토양을 일정시간 간격으로 투입하여 재비산이 되게 하였다. 토양의 투입량과 시간을 결정하기 위해서 필터에 포집된 양을 검토하면서 반복하였으며, 40분 정도로 충분한 포집량을 얻을 수 있었다. 포집된 토양시료는 분진시료와 같은 방법으로 분석하였다.

3. 시료의 전처리 및 분석방법

여지는 시료포집 직후 3일간 항온, 항습상태의 데시케이터내에 보관하여 항량시킨 후 0.01 mg의 감도를 가진 전자저울로 칭량하고, 칭량 전후의 무게 차로 분진의 무게를 구하였다. 최종적으로 이를 유량으로 나누어 분진의 농도를 산출하였다. 분진 중에 함유된 각종 성분의 분석을 위해 각 여지를 1/2로 절단하여 한 부분은 불용성 미량원소 분석에 나머지는 수용성 이온성분 분석에 이용하였다.

Figure 3 는 수용성 이온성분의 전처리 과정을 나타낸 것으로서 시료여지를 초순수에 침적시켜 초음파 추출기로 추출하는 방법을 이용하였다(서 등, 1992 ; willeke 등, 1993). 시료여지를 적당한 크기로 절단하여 cub test tube에 넣은 후 초순수 30ml를 가하고 tube를 초음파추출기에 넣어 30분간 추출한 후 pore size 0.45 μm membrane filter로 여액을 거른 후 이를 분석용 시료로 이용하였다.

Figure 4 는 불용성 미량원소의 전처리 과정을 나타낸 것으로서 microwave 전처리법을 준용하여 microwave accelerated reaction system을 이용하여 질산·염산 전처리방법을 사용하였다. 이 장치는 용매를 고온으로 진공가압하는 장치로서 전처리 시간을 단축할 수 있으며, 고압하에서 신속한 산분해가 가능하였다. 산처리한 용출액은 pore size 0.45 membrane filter로 거른 후 그 여액을 60 ml의 폴리에틸렌병(USA, Nalgene사)에 넣어 분석전까지 4 $^{\circ}\text{C}$ 에서 보관하였다. 필터보정(filter blank)은 시료를 채취하지 않은 2장의 여지를 같은 과정으로 추출하여 보정하였다.

각 성분들은 Table 2 에 나타낸 방법으로 분석을 수행하였으며, 분석 성분은 제주 지역의 주요 오염원에서 배출되는 성분을 파악하고 주성분 분석과 CMB모델의 수행 시 적합성을 고려하여 수용성 8개 성분, 미량원소 18개 성분으로 총 26개 성분을 선정하였다. 수용성 성분은 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ 등의 중요한 8개 항목에 대하여 전처리된 시료용액을 Ion Chromatography(IC)법으로 동시에 측정하였으며, 검량선 작성에 사용된 음이온 표준용액의 농도는 0.1, 1.0, 5.0, 10.0 mg/ ℓ , 양이온 표준용액의 농도는 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 mg/ ℓ 의 범위에서 검량선을 작성하여 시료의 농도를 정량하였다.

미량원소를 분석하기 위해 비교적 고농도를 보이는 성분과 그러지 아니하는 성분

을 A type, B type으로 나누어 각 성분의 농도를 정량하였는데, A type으로는 Al, K, Na, Mg, Ca, Fe, S의 성분을, B type으로는 Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn의 성분을 Inductively Coupled Plasma(ICP)법으로 분석하였다. ICP는 대기 부유분진 중 저농도의 금속이온을 ppb농도까지 분석할 수 있으며 원자흡수분광광도법(AAS)에서 분석이 어려운 경금속도 극미량까지 고감도로 분석할 수 있다.

A type의 혼합 표준액의 농도는 Al, K, Na, Mg, Ca, Fe이 0.1, 1.0, 5.0 mg/ℓ, S는 0.2, 2.0, 10 mg/ℓ, B type 의 혼합 표준액의 농도는 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 mg/ℓ의 범위에서 시료의 농도를 정량하였다.

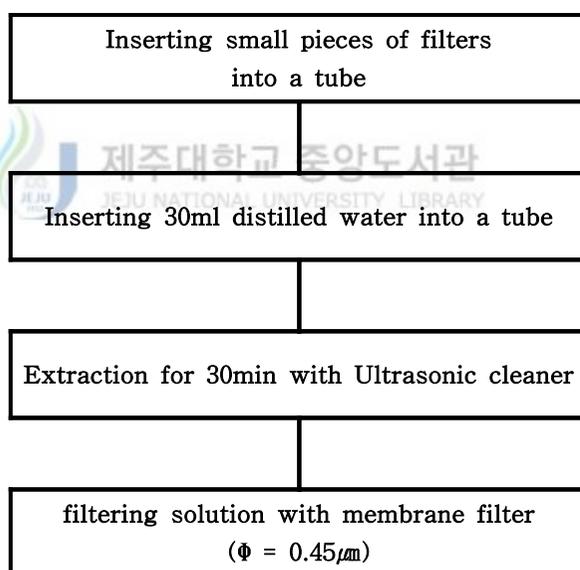


Fig. 3. Preparation procedure for ionic elements analysis

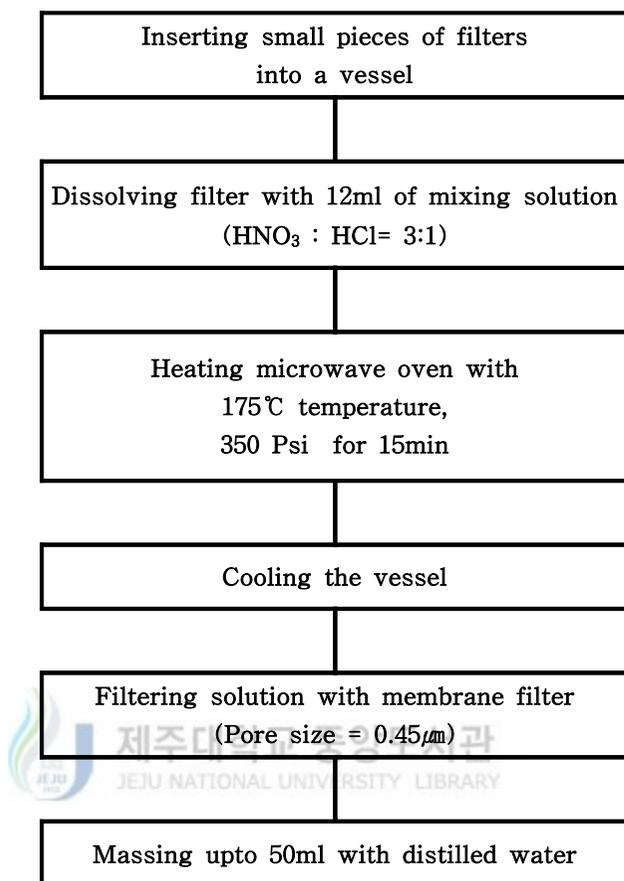


Fig. 4. Preparation procedure for inorganic elements analysis

Table 2 . Analytical method used this study

Species	Analytical method	Instrument Model
Na, Mg, S, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Cr, Ba, Pb, Al, K, Ni, Cd, Sr	Inductively Coupled Plasma (ICP)	IRIS Advantage
Ca ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , NH ⁺ ₄ ⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Ion Chromatography (IC)	Metrohm module

IV. 결과 및 고찰

1. PM10의 질량농도

PM10의 시료채취는 2002년 5월부터 2002년 9월까지 제주시청 옥상에서 이루어졌으며, 1회 시료채취 기간은 이화학적 분석에 충분한 시료량을 얻기 위하여 9일에서 18일에 걸쳐 연속 채취하였다. 채취된 PM10의 질량농도 측정 결과를 Table 3에 나타내었다.

측정기간 동안의 PM10농도 범위는 $24.06 \sim 33.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며, 평균은 $28.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (S.D=3.576)으로 나타났다. 이는 제주도보건환경연구원에서 관리중인 대기오염 측정소에서 측정한 년평균 $36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (제주도, 2000)보다 낮은 농도이나 이는 연구 시기가 강우량이 많은 여름철인 이유로 사료되며, 함덕리에서 본 실험과 비슷한 기간에 측정한 평균 PM10농도 $28.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 비슷한 수치로 우리나라의 연평균 대기환경기준 $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 인 것에 비하면 아주 낮은 농도였다(환경부, 2001). 이러한 결과는 서울지역 $89.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (유 등, 1995), 수원지역 $65.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (김 등, 2000), 대구지역 $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (백 등, 1995) 등 타도시와 비교할 때 제주시는 대도시의 지역에 비해 매우 낮은 것으로 나타났다.

Figure 5에 PM10의 질량농도분포를 입경이 $2.1 \mu\text{m}$ 보다 작은 미세입자(fine particle)와 입경이 $2.1 \mu\text{m}$ 보다 큰 조대입자(coarse particle)로 구분하여 측정결과를 나타냈다. 미세입자와 조대입자의 농도범위는 $13.95 \sim 19.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와, $9.34 \sim 15.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 농도 변동폭이 큰 것으로 나타났다. PM10 질량농도에서 미세입자와 조대입자의 농도비(F/C)는 $1.15 \sim 1.58$ 범위를 나타냈으며, 평균 1.3 으로 미세입자와 조대입자가 PM10농도에서 차지하는 비율이 거의 비슷한 수준을 보였다. 이는 시료 채취가 황사 등으로 인한 미세입자의 농도변화율이 큰 봄철과 난방기간에 연료유의 연소와 관련된 미세입자의 배출이 큰 겨울철을 제외한 기간에 이루어진 것이기 때문으로 사료된다. 미세입자의 평균농도는 $16.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서

1997년 EPA에서 설정된 PM2.5의 년평균치 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와는 유사한 수준을 보였다.

Table 3. Mass concentrations and F/C ratios of PM10 at Jeju City

(Unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Sample No.	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Average
FSP*	17.29	14.72	16.59	13.95	14.10	19.04	18.14	16.26
CSP**	12.83	9.34	13.44	11.38	12.30	13.11	15.35	12.54
PM10	31.12	24.06	30.03	25.33	26.40	32.15	33.49	28.80
F/C Ratio***	1.35	1.58	1.23	1.23	1.15	1.45	1.18	1.3

* FSP : Fine suspended particle

** CSP : Coarse suspended particle

***F/C Ratio : Mass concentration ratio of fine to coarse

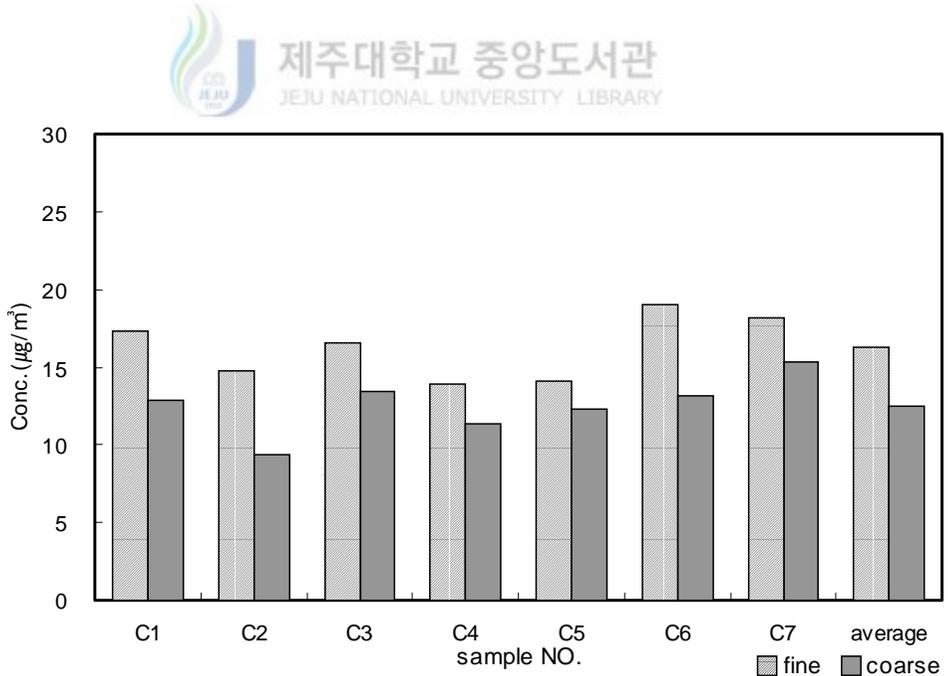


Fig. 5. PM10 mass concentration at Jeju City

2. PM10의 화학적 조성 특성

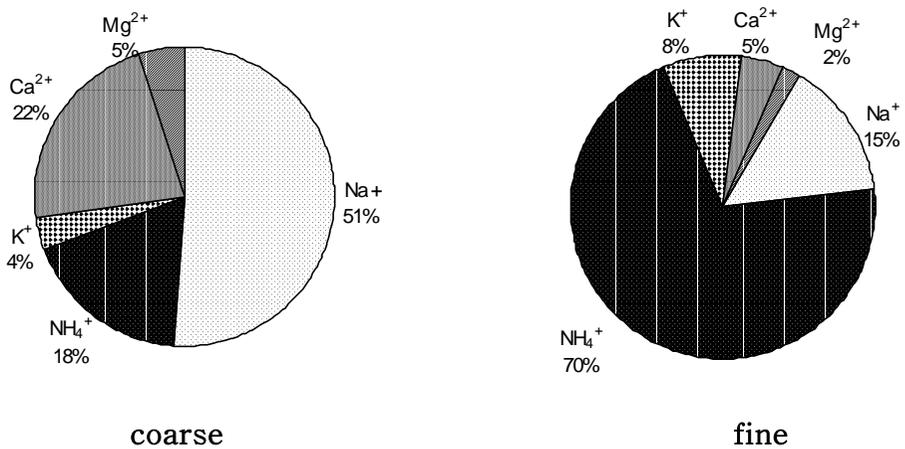
1) 수용성 이온성분의 조성

PM10에 함유된 주요 수용성 이온성분인 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 양이온과 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 의 음이온 성분들을 측정된 결과를 조대입자와 미세입자로 구분하여 Table 4 에 나타내었다. Table 4에서 보면 조대입자에서는 NO_3^- 이온의 농도가 가장 높게 나타났으며 다음으로 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 순으로 나타났다. 반면에 미세입자에서는 SO_4^{2-} 이온의 농도가 가장 높고 다음으로 $\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 순으로 높게 나타났다.

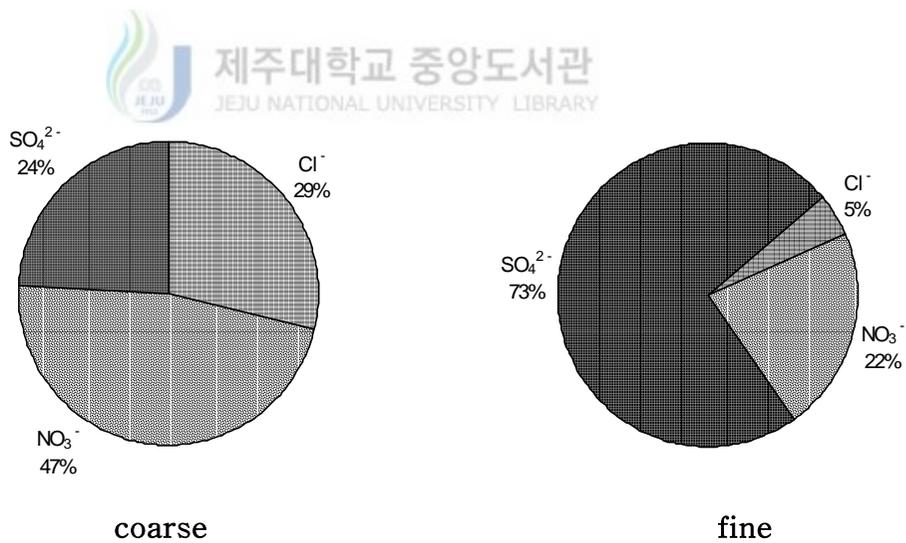
Table 4. Concentration of water soluble ions in PM10 at Jeju City

		Water soluble cations					Water soluble anions		
		Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Average		0.473	0.165	0.035	0.204	0.047	0.610	0.998	0.512
Coarse	Minimum	0.169	0.091	0.013	0.144	0.020	0.190	0.810	0.352
	Maximum	1.163	0.236	0.055	0.302	0.092	1.522	1.293	0.732
Average		0.279	1.333	0.158	0.088	0.035	0.232	1.123	3.761
Fine	Minimum	0.154	0.882	0.027	0.045	0.018	0.066	0.903	2.610
	Maximum	0.609	1.722	0.229	0.124	0.048	0.458	1.306	4.773

수용성 이온성분의 평균조성비를 조대입자와 미세입자로 구분하여 Fig. 6 에 나타내었다. 양이온의 조성비를 보면 조대입자에서는 Na^+ 가 51%로 가장 큰 비중을 차지하고 있으며, NH_4^+ 18%, Ca^{2+} 22%, Mg^{2+} 5%, K^+ 4% 순으로 나타났다. 반면에 미세입자에서는 NH_4^+ 가 70%로 가장 큰 비중을 차지하고 있으며, Na^+ 15%, K^+ 8%, Ca^{2+} 5%, Mg^{2+} 2% 순으로 나타났다. 조대입자에서 우점을 보이는 Na^+ 은 제주지역의 특성상 비산해염입자의 영향으로 사료되며(송, 1996), 비산해염입자 자체의 크기도 1 ~ 10 μm 로 크고 아울러 대기중의 질소산화물과 황산화물이 해염입자와 반응하여 입자



<cations>



<anions>

Fig. 6. Composition of water soluble ions in PM10 at Jeju City

상의 NaNO_3 와 Na_2SO_4 를 형성하는데 이렇게 생성된 입자의 크기가 대체로 3~4 μm 의 범위를 갖기 때문이다(Stoker and Seager, 1976; Yoshizumi and Asakuno, 1986). 따라서 제주지역의 대기 에어로졸의 화학적 조성을 파악하기 위해서는 해염입자의 영향을 정량적으로 고려할 필요가 있다. PM10 중의 수용성 성분에 대한 해염입자의 영향을 평가하기 위하여 주요 수용 성분의 Na^+ 에 대한 질량농도비를 Table 5에 나타냈다. 일반적으로 대기 에어로졸 Na^+ 농도에 대한 각 이온성분 농도비 (C_i/C_{Na^+})가 해수중에서의 농도비에 가까우면 해염입자 기원으로 간주되며 인위적인 오염원에 의한 영향을 받으면 그 농도비가 해수중의 농도비로부터 멀어지게 된다. 각 수용성분의 Na^+ 에 대한 질량농도비가 Cl^- 을 제외하고는 대부분 높게 나타나는 것을 알 수 있는데 이는 수용성 이온성분이 비해염 기원의 영향을 많이 받고 있기 때문으로 판단된다. 특히 미세입자에서는 SO_4^{2-} , K^+ 의 질량농도비가 조대입자에서의 질량농도비보다 훨씬 커 비해염 입자의 기여도가 상대적으로 높은 것으로 나타났다.

도시지역에서 측정된 Cl/Na 비는 해수에서 측정된 비보다 훨씬 높은 값을 나타내는데 이는 각종 연소과정에서 배출되는 Cl 의 농도가 높기 때문이다(Keene 등, 1986). 그러나 본 연구에서는 조대입자에서 1.290, 미세입자에서 0.831으로 낮은 비를 나타내는 것으로 보아 인위적 기원에 의한 기여량보다 대기중에서의 'chloride loss effect'(Finlayson-Pitts and Pitts, 1986)이 더 크게 작용하기 때문으로 사료된다.

Table 5. Mass concentration ratio of each ion species to Na^+ in PM10

Species	$(C_i/C_{\text{Na}^+})_S^*$	$(C_i/C_{\text{Na}^+})_a^{**}$	
		coarse	fine
Cl^-	1.8	1.290	0.831
NO_3^-	-	2.111	4.018
SO_4^{2-}	0.25	1.082	13.458
K^+	0.04	0.074	0.565
Ca^{2+}	0.04	0.431	0.314
Mg^{2+}	0.12	0.099	0.126
NH_4^+	-	0.350	4.770

* $(C_i/C_{\text{Na}^+})_S$: mass concentration ratio of each ion to Na^+ in seawater data from Ziemann et al.(1995).

** $(C_i/C_{\text{Na}^+})_a$: mass concentration ratio of each ion to Na^+ in PM10.

미세입자의 양이온 성분 중 가장 많은 양을 차지하는 NH_4^+ 성분은 NH_3 의 생성과 밀접한 관계가 있다. 대기중의 NH_3 는 유기물질의 분해와 비료 등과 같은 농업활동이나 가축의 분뇨 등에서 주로 배출되며 최근 연구에 의하면, 비농업지역의 경우 농도가 인구밀도나 교통량 등과 관련된다는 보고도 있다(Suh 등, 1995). NH_3 가스는 대기중에서 질소산화물, 황산화물, 산성 미스트(mist)와 반응하여 입자상의 NH_4NO_3 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 을 형성하며 $1 \mu\text{m}$ 이하의 미세입자 형태로 존재한다(Nishikawa 등, 1991).

음이온의 조성비를 보면 조대입자에서 NO_3^- 46%, Cl^- 30%, SO_4^{2-} 24% 순으로 나타난 반면에 미세입자에서 SO_4^{2-} 73%, NO_3^- 22%, Cl^- 5%으로 나타났다. 미세입자에서 가장 우위를 보이는 SO_4^{2-} 의 생성메커니즘은 연소과정에서 배출되는 가스상 SO_2 가 시간이 경과함에 따라 대부분 SO_4^{2-} 형태로 산화되는데 이 반응 과정은 대기중의 수분이나 태양광의 강도 및 유기산화물, 탄소, 암모니아 등의 타 오염물질의 농도에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있으며(일본과학기술정보센터, 1979), 특히 여름에는 SO_4^{2-} 의 여러가지 생성 메카니즘 중에서 직·간접적인 광화학산화에 의해서 생성되기 때문에 SO_4^{2-} 의 농도가 여름에 높은 값을 보인다(Wolff, 1986). 본 연구시기가 여름철임을 감안할 때 대기중 연소과정에서 배출된 가스상 SO_2 가 광화학반응에 의해 H_2SO_4 로 변환되어 SO_4^{2-} 입자의 생성이 이루어진 것으로 사료된다.

NO_3^- 의 경우 조대입자에서는 해염입자와 반응하여 생성된 NaNO_3 의 형태로, 미세입자에서는 농업활동으로 배출된 NH_3 과 반응하여 NH_4NO_3 의 형태로 존재하기 때문인 것으로 사료된다. Cl^- 이온은 해염 중 NaCl 에 의해 상당량이 방출되며, 대체로 조대영역에 속한다(Chow 등, 1996).

대기중에서 암모니아와 황산염의 결합은 다습 기후 지역 및 건조 기후 지역 모두에서 보고되었으며 이들은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 형태로 존재한다(Moyers 등, 1977). 대기 중 산성도를 이용하여 이러한 이온성분의 결합존재를 확인할 수도 있는데, 대기중에 H^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ 만을 고려한다면 수용성성분들의 화학적 조성은 $\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ 의 몰비로부터 계산될 수 있다. $\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$ 의 몰비는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, NH_4HSO_4 , H_2SO_4 의 형태로 존재할 경우 각각 0.0, 0.5, 1.0, 2.0의 값을 가지며(Koutrakis 등, 1988), $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ 의 몰비는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, NH_4HSO_4 , H_2SO_4 에 대해 2.0, 1.5, 1.0, 0.0의 값을 갖는다. 이처럼 조성성분간의 몰비에 따라 결합형태를 추론

할 수 있으며 미세입자의 경우 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 주로 결합함이 밝혀지고 있다(Possanzini 등, 1992). 본 연구에서 조대입자와 미세입자에 대해서 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 의 결합형태를 가정하여 계산된 $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ 의 몰비와 실제 측정된 $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ 의 몰비의 관계를 대비시킨 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 조대입자에서는 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 의 결합형태는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, NH_4HSO_4 의 형태가 공존하지만 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 형태가 차지하는 비중이 가장 큰 것으로 사료되며, 미세입자에서는 대부분 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 결합하여 함유되어 있는 것으로 추정된다.

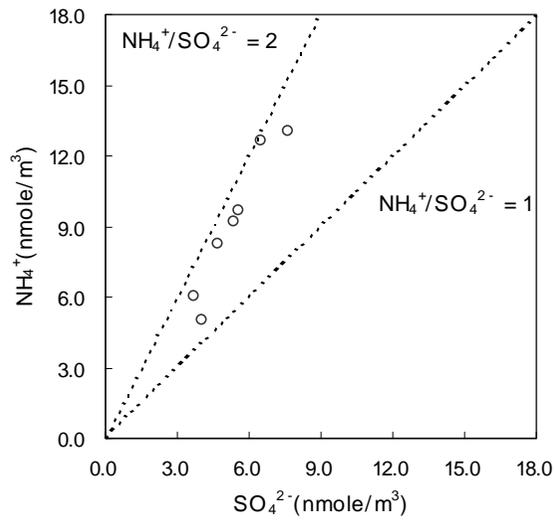


Fig. 7. Scatter plot of SO_4^{2-} versus NH_4^+ in coarse particles

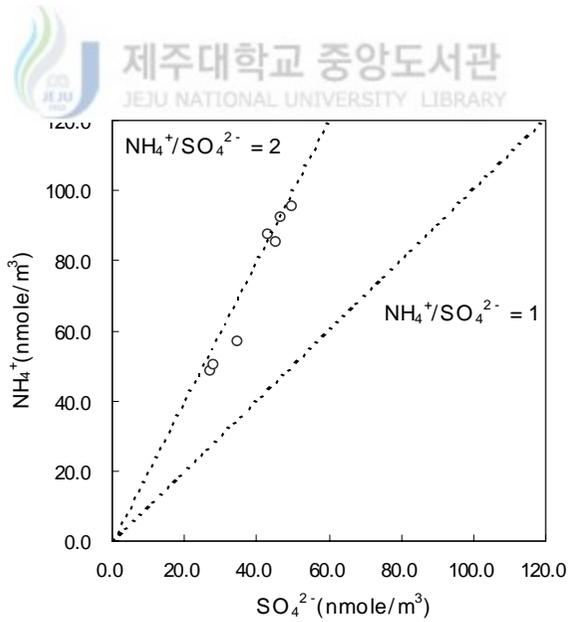


Fig. 8. Scatter plot of SO_4^{2-} versus NH_4^+ in fine particles

2) 미량원소의 조성

Table 6과 Fig. 9는 PM10에 함유된 미량원소의 평균농도를 측정된 결과를 조대입자와 미세입자로 구분하여 나타낸 것이다. 조대입자와 미세입자 모두 토양기원 성분인 Al, Ca, Fe, K 과 해양기원 성분인 Mg, Na 그리고 인위기원 성분인 S가 미량원소의 대부분을 차지하고 있으며 나머지 원소들은 극미량 함유되어 있는 것으로 나타났다. 그 중 일반적으로 토양기원으로 알려져 있는 Al, Ca, Ti, Fe 등의 성분들 (Chow, 1995)은 조대입자에, S, K, Zn, Pb 등 인위기원 성분들은 미세입자에서 높은 농도를 나타내었다.

Al, Ca은 토양기원으로 대부분이 조대입자에 분포하며, 도로면의 아스팔트용 콘크리트 포장용 골재에 이용되는 석재가 CaCO_3 로서 도로면 마모에서 발생될 수 있다. Cu와 Zn 두 금속원소는 소각시에 배출되는 입자의 지표원소로 알려져 있으며 (Kleinman 등, 1980), Fe, Mn 성분도 토양외에 철강공업등의 산업적인 배출원과 화석연료의 연소시설에서 배출되기도 한다. Cr은 토양, 식물의 연소등이 주요한 배출원이며, Ni, V 은 화석연료의 연소(특히 오일을 연료로 하는 연소시설), 용융, 토양 및 화산등에서 배출되는 것으로 알려져 있다(Pacyna 등, 1984).

미세입자에서 가장 높게 나타난 S 성분은 평균농도가 1353.34 ng/m^3 로 이는 PM2.1의 질량농도 평균치의 8.3 %에 해당하는 것으로 이를 PM2.5 중에 함유된 S농도를 측정된 타지역 측정결과와 비교하면 Santiago 2100 ng/m^3 (Rojas 등, 1989), Boston 1840 ng/m^3 (Thurston 등, 1985), Tokyo 1668 ng/m^3 (Nitta 등, 1994) 보다 낮은 농도를 보였으나, 국내의 자료인 청주시의 1135 ng/m^3 (강, 1998)보다는 다소 높은 값을 보였다. K은 토양이나 연소시설에서 배출되며 최근의 연구결과를 보면 90%정도가 연소와 관련된 시설에서 배출된다는 보고도 있다(Malm and Gebhart, 1993). 본 측정결과 미세입자에서 K의 농도는 264.83 ng/m^3 로 청주시에서 PM2.5기준으로 214.3 ng/m^3 (강, 1998)보다는 다소 높은 농도를 보였다.

Table 6. Concentration of trace elements in PM10 at Jeju City

(unit : ng/m³)

Element	coarse		fine	
	Average	Range	Average	Range
Al	239.22	123.32 ~ 484.98	81.54	38.34 ~ 122.17
Ca	388.15	202.00 ~ 490.50	179.23	65.43 ~ 490.50
Fe	328.64	151.89 ~ 744.01	127.95	50.35 ~ 229.50
K	147.83	50.67 ~ 317.49	264.83	127.78 ~ 457.82
Mg	70.912	46.50 ~ 131.35	33.27	21.07 ~ 47.47
Na	587.61	354.24 ~ 1028.85	430.27	318.90 ~ 584.21
S	121.47	52.70 ~ 169.64	1353.34	914.02 ~ 1953.35
Ba	5.12	2.45 ~ 7.14	3.15	1.30 ~ 4.37
Cd	0.75	0.13 ~ 1.83	0.69	0.06 ~ 1.46
Cr	3.29	1.02 ~ 5.05	4.06	0.11 ~ 8.23
Cu	5.73	1.86 ~ 11.38	4.64	2.93 ~ 8.38
Mn	7.40	4.17 ~ 15.18	4.78	1.89 ~ 8.51
Ni	2.57	0.85 ~ 6.50	1.42	0.79 ~ 2.22
Pb	5.26	1.36 ~ 9.20	31.46	10.80 ~ 54.83
Sr	1.03	0.30 ~ 3.76	0.47	0.17 ~ 0.66
Ti	26.80	16.43 ~ 53.26	4.80	2.74 ~ 7.58
V	5.00	1.10 ~ 9.03	4.89	2.31 ~ 7.75
Zn	19.96	6.46 ~ 40.45	42.21	17.48 ~ 68.61

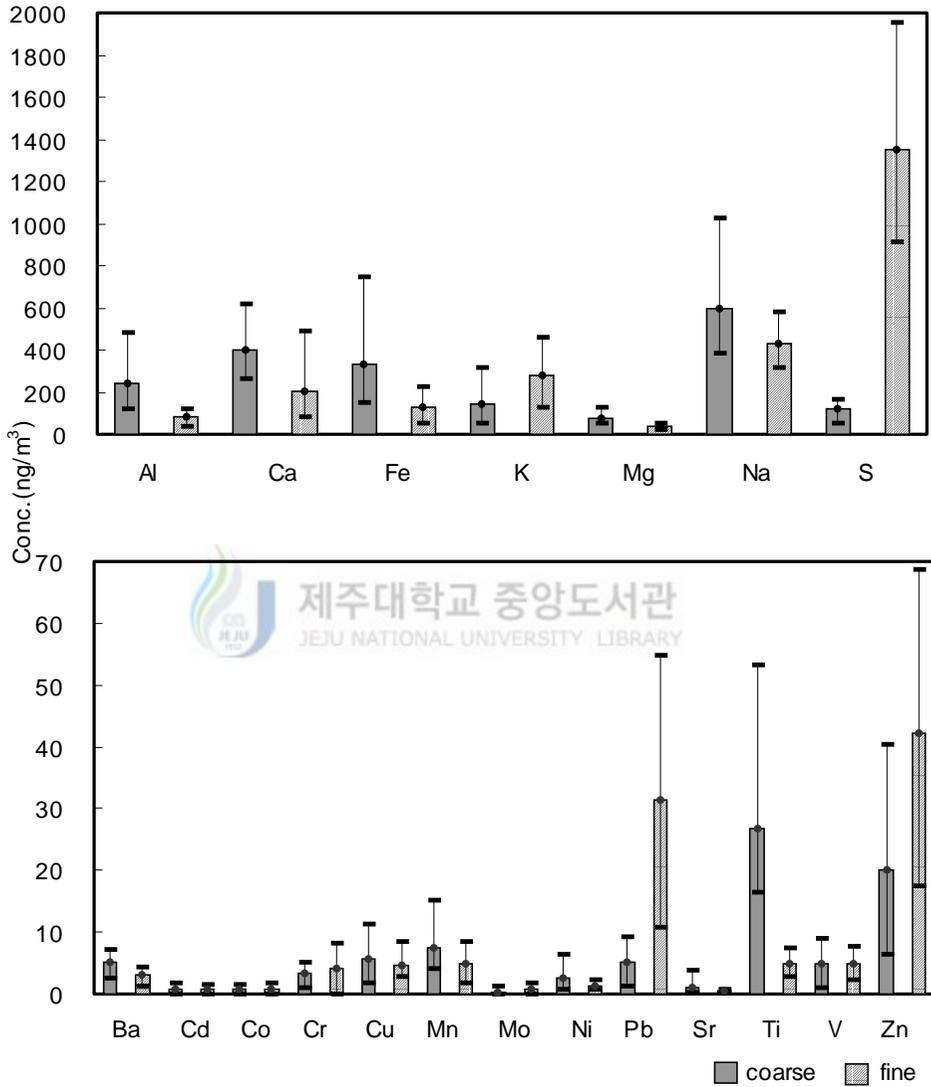


Fig. 9. Average concentration of trace elements in PM10 at Jeju City

3. 주성분 분석을 이용한 PM10 오염원의 추정

PM10의 농도에 영향을 미치는 오염원을 정성적으로 파악하기 위하여, 오염원 추정에 가장 많이 사용되는 다변량 통계기법(multivariate analysis)중 주성분 분석을 이용하였다. 본 연구에서는 다단계 분진 포집기를 이용하여 대기중 PM10을 입경별로 포집하여 ICP로 분석한 18개 미량원소 농도자료와 IC로 분석한 4개의 수용성 이온성분의 농도를 각 입경별 분진농도에 대한 질량분율로 변환하여 원자료로 채택하였다.

대기중 에어로졸은 공기역학적 직경 약 2.5 ~ 5 μm 를 중심으로 나누어지는 쌍극분포를 갖는다고 알려지고 있다(Whitby et al., 1972). 따라서 1단에서 8단까지의 화학성분 농도자료 중 입자직경이 2.1 μm 이상 즉 포집기 1단에서 4단까지의 각 단별 자료를 조대입자 부분으로 하고, 2.1 μm 이하인 포집기 5단에서 8단까지의 단별 자료를 미세입자 부분으로 하였다. 조대입자와 미세입자 중에 함유된 화학성분들의 농도자료를 토대로 입자군별 주성분분석 결과를 Table 7과 8에 각각 나타내었다.

연구기간동안 포집된 시료수는 28개였으며, 수용성 성분 4개와 불용성 성분 18개를 변수로 하여 SPSS-10.0 프로그램을 이용하여 처리하였다. 본 연구에서는 최적 주성분의 수를 결정하기 위하여 고유치가 1.0이상을 기준으로 주성분의 수를 결정하였다. 고유치란 각 주성분의 영향력을 정성적으로 설명할 수 있는 변수의 분산도를 의미한다. 최적 인자의 수를 결정한 후 각 인자에 대한 물리적 해석을 용이하게 하기 위해 Varimax회전법을 이용하고 요인적재량(factor loading)을 산출하였다.

주성분분석의 결과 조대입자와 미세입자에서 각각 6개의 주성분이 도출되었으며, 여기서 도출된 주성분들은 각 조대입자와 미세입자에서 전체분산의 82 %와 85 %를 설명할 수 있었다. 오염원의 형태가 다양하고 오염원에 대한 구성성분들이 유사하여 구체적인 오염원 확인에는 어려움이 있었으나, Hopke(1985)에 의한 오염원 분류표와 EPA의 오염원 프로파일의 자료를 참고하여 조대입자와 미세입자 각 부분에서 도출된 주성분에 대한 오염원을 추정하였다.

Table 7은 조대입자에서의 주성분 분석의 결과를 나타낸 것으로서, 제1주성분의 분산은 27.14 %, 제2주성분은 14.13 %, 제3주성분은 13.53 %, 제4주성분은 10.13 %, 제5주성분은 9.19 %, 제6주성분 7.81 %로 제1주성분과 제6주성분을 제외하면 10 % ~

Table 7. Result of Varimax-rotated PCA for Coarse particles

PC*	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
Al	0.860	0.383	-0.142	0.140	0.066	0.142
Ca	0.852	-0.025	0.021	-0.119	0.169	-0.242
Fe	0.418	0.464	-0.526	0.066	0.105	0.232
K	0.036	-0.043	-0.038	-0.045	-0.034	0.836
Mg	0.806	0.166	-0.087	0.321	0.306	0.091
Na	-0.183	0.054	0.790	0.042	0.391	0.062
S	0.551	-0.422	0.440	0.244	0.094	0.144
Ba	0.501	-0.049	0.494	0.530	-0.025	-0.011
Cd	0.027	0.242	-0.034	0.887	0.054	-0.129
Cr	-0.067	-0.191	-0.366	-0.090	0.056	-0.669
Cu	0.025	0.916	-0.142	0.187	-0.039	0.126
Mn	0.870	0.368	-0.204	0.079	-0.049	0.192
Ni	0.884	-0.234	-0.138	0.224	-0.044	0.111
Pb	0.593	0.586	0.168	-0.242	-0.020	-0.015
Sr	0.393	0.091	-0.505	0.206	-0.047	0.422
Ti	0.933	0.195	-0.157	0.120	-0.082	0.086
V	0.298	0.248	0.022	0.742	0.024	0.313
Zn	0.207	0.686	-0.055	0.298	0.035	-0.020
NH ₄ ⁺	0.104	-0.157	0.086	-0.042	0.930	-0.097
Cl ⁻	-0.123	-0.063	0.864	-0.048	0.087	0.180
NO ₃ ⁻	0.070	0.249	0.251	0.120	0.881	-0.072
SO ₄ ²⁻	0.082	0.629	0.513	0.296	0.243	0.058
Eigenvalue	5.971	3.108	2.976	2.229	2.022	1.719
%Var.	27.141	14.128	13.529	10.134	9.189	7.812
Σ%Var.	27.141	41.271	54.800	64.934	74.122	81.934

* : Principal Component

15 %의 기여율을 나타냈다. 제1주성분은 Al, Ca, Mg, S, Ba, Mn, Ni, Pb, Ti 등의 흙먼지나 도로재비산등과 관련 깊은 대표성분들이(Chow, 1995; Huang 등, 1994) 높은 요인적재량을 갖고 있었다. 제2주성분은 Cu, Zn, Pb, SO_4^{2-} 등이 높은 적재량을 보여 소각관련오염원과 2차 오염물질인 황산염을 주요오염원으로 추정하였다. Cu, Zn은 도시지역에서 쓰레기 소각등과 관계가 있으며, 소각시에 배출되는 입자의 지표원소로 알려져 있다(Hopke 등, 1985; Kleinman 등, 1980). 제3주성분은 Na, Cl^- , SO_4^{2-} 등 해양의 주원소에 높은 요인적재량을 보이므로 해양입자의 영향으로 추정할 수 있었다(Chow, 1995; Huang 등, 1994). 제4주성분은 Ba, Cd, V에 요인적재량을 보이는데, 연료류의 연소와 소각관련 오염원으로 추정하였다. Ba, Cd은 석탄, 폐기물 등의 연소와 관련이 깊고 V은 거의 전부가 오일연소로부터 배출된다는 보고가 있다(Pacyna 등, 1984). 제5주성분은 NH_4^+ , NO_3^- 와 높은 상관성을 보이는데, 주요성분은 NH_4NO_3 등과 같은 질산염관련 입자일 것으로 사료된다. NO_3^- 은 NH_4^+ 와 강하게 결합하여 NH_4NO_3 를 형성하며(Anejua 등, 1984), 광화학 반응으로 생성된 가스상 HNO_3 와 NH_3 의 균일 반응에 의해 NH_4NO_3 가 형성되기도 한다(Chang 등, 1986). 제6주성분은 K가 0.836의 높은 상관성을 보였다. K성분은 농작물 소각, 목재 및 생활폐기물과 같은 식물성 폐기물의 연소 등에서 주로 배출된다고 보고되고(Hopke, 1985) 있으나, 한성분만으로 다양하게 복합되어 있는 대기 오염원 중 특정오염원을 단정할 수는 없었다.

Table 8에서 미세입자에서의 주성분분석의 결과를 살펴보면, 제1주성분의 분산은 26.64 %, 제2주성분은 15.59 %, 제3주성분은 14.84 %, 제4주성분은 10.18 %, 제5주성분은 9.15 %, 제6주성분은 8.75 %로 조대입자에서와 마찬가지로 요인1과 6을 제외하면 10 % ~15 %의 기여율을 나타냈다. 제1주성분은 Al, Ca, Fe, Cu, Mn, Ti, V, NO_3^- 등에 높은 요인적재량을 보여, 흙먼지나 도로재비산과 관련된 오염원과 2차 대기오염물질인 질산염의 영향을 받음을 알 수 있었다. 제2주성분은 Mg, Na, Sr, Cl^- 에 높은 적재량을 보였으며 Pb, Ni, Zn, V과는 상관성이 적어 Cl^- 이 폐기물소각등의 인위적인 발생원과는 관련성이 적은 해양입자의 영향으로 판단하였다. 제3주성분은 Cr, Ni, Zn에 높은 상관성을 갖여 연료류의 연소관련 오염원으로 추정하였다. Cr은 도로먼지, 식물의 연소 등이 주요한 배출원으로 알려져 있으며(Ward, 1990), Ni은 주로 오일의 연소과정에서 발생된다(Hopke, 1985). 제4주성분은 K, S, SO_4^{2-} 에 상관성이 높은 것으로 보아 연소시설에서 S가 가스상의 SO_2 로 배출되어 SO_4^{2-} 로 산화되고 소

Table 8. Result of Varimax-rotated PCA for Fine particles

PC*	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
Al	0.920	0.179	0.217	-0.160	0.089	-0.074
Ca	0.901	-0.057	0.051	0.227	-0.0233	-0.085
Fe	0.503	0.089	0.340	-0.204	0.588	-0.251
K	0.258	-0.222	0.067	0.881	0.083	0.122
Mg	0.422	0.591	0.379	-0.069	0.030	-0.468
Na	0.438	0.591	0.388	-0.007	-0.349	-0.171
S	-0.392	-0.413	-0.318	0.561	0.226	0.227
Ba	0.290	0.343	0.466	-0.400	0.133	-0.209
Cd	0.188	-0.131	-0.015	0.277	0.771	0.285
Cr	0.155	-0.020	0.830	0.284	-0.329	-0.040
Cu	0.725	0.222	0.154	-0.110	0.181	-0.052
Mn	0.671	0.002	0.268	-0.042	0.374	0.501
Ni	0.333	0.250	0.805	-0.096	0.099	-0.110
Pb	-0.170	-0.187	-0.012	0.236	0.094	0.891
Sr	0.103	0.800	0.101	-0.235	0.013	0.271
Ti	0.839	0.215	0.262	-0.314	0.189	-0.091
V	0.731	0.235	-0.04	0.097	0.511	-0.106
Zn	0.091	0.086	0.841	-0.214	0.281	0.182
NH ₄ ⁺	-0.057	-0.758	-0.302	0.077	-0.309	0.293
Cl ⁻	0.134	0.760	-0.111	-0.153	-0.114	-0.206
NO ₃ ⁻	0.842	0.186	0.215	0.329	0.066	-0.076
SO ₄ ²⁻	-0.338	-0.500	-0.332	0.531	0.150	0.294
Eigenvalue	5.860	3.429	3.264	2.240	2.012	1.924
%Var.	26.635	15.586	14.836	10.183	9.147	8.745
Σ%Var.	26.635	42.221	57.057	67.240	76.388	85.133

* : Principal Component

각 등으로 배출된 K 성분 등이 흡착된 황산염의 형태로 존재하는 것으로 사료된다. 제5주성분은 Cd, V에 높은 적재량을 보여 연료류의 연소, 소각관련 오염원으로 해석하였다. 제6주성분은 Pb과 Mn에 높은 적재량을 보이나, 다른 변수들과는 대부분 음의 상관성을 보여 명확한 오염원을 추정할 수 없었다. 조대입자와 미세입자에서 공통적으로 가장 큰 고유치를 보이고 있는 주성분은 흙먼지성분과 도로재비산과 관련된 성분으로 나타나고 있었다.

4. CMB모델을 이용한 PM10 오염원의 규명

1) 모델입력자료 선정

오염원을 규명하기 위해서 필요한 입력자료로는 각 오염원에 대한 오염원 프로파일과 수용지점에서의 실측치가 필요하다. 특히 수용모델에서는 대상지역에 맞는 오염원 프로파일을 확보하는 것이 가장 중요한 과정이라 할 수 있다. 하지만 제주시에 산재한 모든 오염원을 업종별로 분류하기가 쉽지 않고 업종별 오염원 프로파일의 개발이 아직 수행되지 않은 실정이다. 따라서 앞절에서 설명한 바와 같이 주성분분석이라는 통계응용방법을 이용하여 서로 상관성이 있는 화학종끼리 묶인 오염원을 분류하고, 분류된 오염원 중 토양의 오염원 프로파일은 실측을 통하여 개발을 시도하였으며, 나머지 오염원에 대한 오염원 프로파일을 U.S. EPA의 VOC/PM Speciate data system에서 추출하여 적용하였다. 토양의 경우, 제주시청 주변의 3지점에서 채취된 시료를 실내재비산장치에서 재비산시켜 다단계 포집장치로 시료를 포집하여 ICP와 IC를 이용하여 분석하였으며, 분석결과에서 얻은 각 성분의 농도를 기준으로 질량분율을 산정하여 이를 토양의 오염원 구성물질 성분비로 하였다. 각 성분의 질량분율링 구한 결과를 Table 9에 나타냈는데, 여기서 보면 토양중에서 가장 많이 포함되어 있는 미량원소는 Al > Ca > Fe 순이었다. 다만 이와 같은 결과는 본 연구에서는 토양중에 가장 많이 함유되어 있는 것으로 알려져 있는 Si를 분석하지 못했기 때문이며, 이에 따라 토양 프로파일에서 Si 성분을 제외하여 모델을 수행하였다.

Table 9. Source profile for soil

(unit : wt %)

Element	Coarse	Fine
Na	0.622	0.513
Mg	0.147	0.171
Al	6.644	5.521
S	0.064	0.200
Cl	0.024	0.024
K	1.339	0.719
Ca	2.493	1.997
Ti	0.654	0.446
V	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000
Mn	0.090	0.062
Fe	2.441	2.146
Ni	0.012	0.018
Cu	0.010	0.013
Zn	0.012	0.024
Pb	0.026	0.034
SO ₄ ²⁻	0.450	0.955
NO ₃ ⁻	0.398	0.615

CMB모델을 이용하여 측정지점의 대기중 PM10에 대한 각 오염원의 기여도를 규명하기 위해서 PM10의 질량농도와 구성성분의 화학적 조성을 측정하였고, 주성분 분석을 행하여 도출한 주성분에 따른 주화학종과 주요오염원의 오염원프로파일을 Table 10에 정리하여 나타내었다.

제주지역 실정에 맞는 오염원프로파일의 선정을 위해서 제주지역 대기배출시설현황자료와, 자동차등록현황을 살펴보면, 대기배출시설은 1종 사업장 5개업소와 3개의 화력발전소(삼양, 안덕, 한림), 2종 사업장 2개업소, 3종 사업장 6개, 4종 사업장 74개업소, 5종 사업장 189개 업소로 4, 5종이 주종을 이루고 있으며, 타도시에 비해 대기배출사업체가 적은 실정이나, 연간자동차등록현황을 보면, 169,350대(2001. 6. 30기준)로서 전년 동기(2000. 6, 168,160대)에 비해 11,190대(7.1%)가 증가한 것으로 보아, 제주지역의 대기오염은 자동차오염이 차지하는 비중이 크다. 제주도의 유류사용량을 살펴보면 경유, 중유가 각각 288,572 kl/y, 82,674 kl/y로 경유사용량이 중유보다 3배정도 높다(2001, 제주도). 본 연구에서는 오염원의 추정을 위하여 측정·분석된 화학종만을 대상으로 주성분 분석 결과 도출된 오염원과 오염원에 속한 주화학종은 모두 모델 수행 입력자료로 선정하였다. 토양과 도로먼지 재비산에 관련한 항목으로는 토양(SOILD), 도로먼지(ROAD), 시멘트먼지(CDUST)등의 오염원프로파일을 적용하였으며, 연료류의 연소와 관련있는 항목으로는 경유연소 외연기관(EXCL), 가정보일러(DOBOK)로 관련지을 수 있었으며, 자동차관련오염원으로는 가솔린 자동차(GASL), 디젤 자동차(DIESL), 소각관련오염원은 도시소각로(INCIN)의 항목으로 관련지을 수 있었다. 황산염, 질산염, 해양관련 오염원은 각각 황산염(ANSUL), 질산염(AMNIT) 해염입자(MARIN) 프로파일로 나타내었다. Table 11는 각 오염원프로파일의 주요 화학성분을 나타내었다.

Table 10. List of source types in this study

Size	Principal Components	Principal elements	Source estimation
Coarse Particles	PC1	Al, Ca, Mg, S, Ba, Mn, Ni, Pb, Ti	Soil dust, Road dust, Cement dust
	PC2	Cu, Pb, Zn, SO ₄ ²⁻	Municipal incinerator
	PC3	Na, Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	Marine Aerosol
	PC4	Ba, Cd, V	Combustion(Light Oil) Domestic Boiler(Kerosene) Municipal incinerator
	PC5	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻	Ammonium Nitrate
Fine Particles	PC1	Al, Ca, Fe, Cu, Mn, Ni, Ti, V, NO ₃	Soil dust, Road dust, Ammonium Nitrate
	PC2	Mg, Na, Sr, Cl ⁻	Marine Aerosol
	PC3	Cr, Ni, Zn	Domestic Boiler(Kerosene) Municipal incinerator Combustion(Light Oil)
	PC4	K, S, SO ₄ ²⁻	Combustion(Light Oil) Diesel Vehicles, Gasoline Vehicles, Ammonium Sulfate
	PC5	Fe, Cd	Soil, Municipal incinerator

Table 11. Sources profiles and their marker elements

Source Profile	Elements
Soil Dust	Al, Ca, Fe, K, Mg, Cl, Na, Ti, S, Mn, Cu, Zn, Pb, Ba, V, Cr, Sr, SO_4^{2-} , Ni, Cd, NO_3^-
Road Dust	Al, Fe, Ca, K, Mg, Ba, Ti, Zn, S, Pb, Cu, Mn, SO_4^{2-} , Cl^- , Ba, V, Cr, Ni, Cd, NO_3^- , Sr
Cement Dust	Ca, Fe, Al, S, Sr, K, Ti, Mn, Zn, Cr
External Combustion - Light Oil	Al, S, Ni, Fe, V, Ca, Ti, Cu, K, Sr, Cr, Mn, Zn, Pb, Ba
Domestic Boiler - Kerosene	Ba, Fe, S, Al, Na, Ca, Cl^- , Zn, Ni, Ti, Mn, Cr, V
Diesel Vehicles	S, Al, Pb, K
Gasoline Vehicles	Pb, Cl^- , K, S, Al
Municipal incinerator	Cl^- , Zn, Na, Pb, K, S, Mg, Al, Ca, Fe, Ti, Cu, Cd, Mn, Cr, Ni, Ba
Ammonium Sulfate	NH_4^+ , SO_4^{2-}
Ammonium Nitrate	NO_3^- , NH_4^+
Marine Aerosol	Na, Mg, S, Cl^- , K, Ca, SO_4^{2-}

SPECIATE EPA, 1989

2) CMB모델의 안정성 평가

CMB 수용모델은 대기오염물질의 화학질량수지를 기초로 하여 미세분진 성분의 측

정치와 모델치의 차가 최소가 될 때까지 최적의 오염원 할당을 위하여 미세분진의 화학적 구성성분에 대한 회귀분석에 근거를 둔 모델이다(Vega 등, 1997). 따라서, 수용지점에서의 농도자료를 이용하여 CMB모델을 수행하면 첫 번째 결과로써 오염원 기여량(SCE), SCE의 표준편차, 모델 수행으로 산출된 화학종 농도가 나타난다. 연속해서 모델에 의해 산출된 화학종 농도가 잘 지정이 되었는지, 배출농도 측정이 잘 되었는지를 평가하기 위한 통계치로서 % Mass, R-Square, Chi-Square 값이 함께 산출된다. 그리고, 최적의 값을 얻기위해 잘 지정되지 않은 데이터를 확인하는데 도움을 줄 U/S Clusters, Ratio C/M, Ratio R/U 등이 나타나는데 모델결과의 안정 여부를 판단할 수 있는 범위는 Table 12에 제시하였다.

SCE의 평가는 CMB모델의 가장 중요한 결과이며, 이 기여량의 합은 측정된 질량 농도에 접근해야 한다.

R-Square 값은 지정 화학종에 대한 측정치와 계산치를 선형회귀분석을 통해 얻을 수 있으며 이 값이 1.0에 근접할수록 모델이 측정한 화학종 농도를 잘 설명한 것으로 보며, 0.8보다 작으면 모델예측능력에 문제가 있는 것으로 판단한다.

Chi-Square가 나타내는 값은 오염원 프로파일이나 대기질 측정농도자료의 화학종에 대한 불확실성을 제공하는 것에 반비례한다. 이 값은 반드시 양수이어야 하고 1.0에 접근할수록 최적의 지정임을 의미하며, 4.0보다 큰 값은 모델이 대기질 측정농도자료를 제대로 설명하지 못하고 있음을 의미한다. Chi-Square는 R-Square와 깊은 관계가 있으며 대체로 Chi-Square의 제곱이 적합한 지정을 나타낼 때 R-Square의 제곱은 1.0에 근접하게 된다.

% Mass는 모델에 의해 계산된 화학종농도의 합을 대기질 측정농도자료에 대한 비율로 나타낸 것으로 이 값은 100에 접근해야 하며, 20 %의 오차가 생긴 경우는 모델이 질량을 과소 혹은 과대 평가한 것으로 평가한다.

DF는 지정된 화학종의 수에서 오염원의 수를 제한 값으로 이 값이 1보다 작으면 모델의 통계값이 적절하지 못하다는 것을 의미한다.

C/M Ratio는 모델계산치와 측정치의 비율로 이 값이 1에 가까울수록 모델결과가 적합함을 의미한다.

Ratio R/U는 화학종에 대한 모델계산치와 측정치사이의 잔차와 그 잔차에 대한 불확실성과의 비이다. 이 값에 대한 절대값이 작을수록 모델이 그 화학종을 잘 표현해 주고 있음을 의미하며, R/U값이 $|2|$ 보다 크면 잔차가 상당히 크다는 것을 의미한다.

U/S(Uncertainty/Similarity) Cluster는 오염원 프로파일들 사이의 지나친 유사성으로 인해 혹은 개개의 프로파일들의 높은 불확실성으로 인해 발생한다.

Table 12. Stability evaluation of model results

Display	Description
SCE(Source Contribution Estimates)	<ul style="list-style-type: none"> • The estimate, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ of each source or source category's contribution to the fitted ambient data. • $\text{SCE} > 0$
R-Square	<ul style="list-style-type: none"> • Used to measure the variance in the ambient species concentrations which is explained by the calculated species concentrations. • $R^2 : 0.8 \sim 1.0$
Chi-Square	<ul style="list-style-type: none"> • Similar to R-SQUARE except that it also considers the uncertainties of the calculated species concentrations. A high CHI-SQUARE suggests that the model has not explained the species data well. • $\chi^2 : 0.0 \sim 4.0$
Percent Mass	<ul style="list-style-type: none"> • Used to track the % of ambient mass (in the size fraction being analyzed) explained by the sum of the SCE's. • % MASS : $80 \% \sim 120 \% (100 \% \pm 20 \%)$
DF(Degrees of Freedom)	<ul style="list-style-type: none"> • Number of species in fit minus number of sources in fit. • $\text{DF} > 5$
C/M Ratio	<ul style="list-style-type: none"> • The simple ratio of CALC/MEAS and the uncertainty of the ratio. Used to identify species that are over/under accounted for by the model. • Ratio C/M : $0.5 \sim 2.0$
Ratio R/U	<ul style="list-style-type: none"> • The signed difference CALC-MEAS divided by the uncertainty of that difference. • Ratio R/U < 2.0
U/S Clusters	<ul style="list-style-type: none"> • Summary of singular value decomposition analysis. It shows clusters of source which the model cannot easily distinguish between and that are likely to be interfering with the model's ability to provide a good set of SCE's. • U/S Clusters : No clusters.

Protocol for applying and validating the CMB model, EPA, 1987

3) CMB모델 수행 결과

주성분 분석으로 도출된 오염원군에 대한 오염원 프로파일 11개 항목과 이들 프로파일을 구성하고 있는 18개 화학종에 대한 분진 농도자료를 입력자료로 하여 PM10의 오염원 기여도를 추정하였다. 주성분 분석 결과 도출된 오염원은 CMB수행에 모두 적용되어졌으며, 화학종도 주성분 분석 결과를 고려하여 선택, 제거를 수행하였다. Table 13과 14는 CMB모델의 수행결과를 조대입자와 미세입자로 구분하여 나타낸 것이며 모델결과를 통계학적으로 평가할 수 있는 R-Square(R^2), Chi-Square(χ^2), DF, C/M Ratio를 함께 나타내었다.

조대입자에 대한 CMB모델 결과를 살펴보면, 결정계수(R^2)는 0.94 ~ 0.99로 높은 설명력을 나타냈고, χ^2 는 1.31 ~ 5.59로 나타났으며, C/M비의 안정범위는 C1, C2, C3을 제외하고 0.89 ~ 1.37으로 모델결과를 수용할만한 결과치를 보였다. 도시소각로(INCIN), 가솔린 자동차(GASL), 토양먼지(SOILD)는 대부분 음의 기여도를 보였는데, 가정보일러(DOBOK)와 도시소각로(INCIN), 디젤 자동차(DIESL)와 가솔린 자동차(GASL), 도로먼지(ROAD)와 토양먼지(SOILD) 등의 오염원은 서로 비슷한 화학종으로 구성되어 있어 이들을 통계학적으로 구별할 수 없는 것으로 보인다. 특히, 수용체에서의 흙먼지, 도로먼지 등의 성분들은 성분들간의 상관관계를 토대로 하는 다변량 분석의 한계점으로 주성분 분석으로 구분해 낼 수 없었으며, 흙먼지와 도로먼지의 구성성분 간에는 상관성이 높기 때문에 도로먼지 오염원은 흙먼지를 포함하여 표현될 수 있다(Kumar 등, 2001). 조대입자에서의 오염원은 대체로 도로먼지(ROAD), 질산염(AMNIT), 해염(MARIN), 가정보일러(DOBOK)이며, 가장 많은 기여를 하는 오염원은 도로먼지로서 주성분 분석 결과 제1주성분으로 도출된 흙먼지와 도로재비산과 관련된 오염원이 가장 큰 기여를 하는 것을 알 수 있었다.

해염의 기여도 또한 조대입자에서 높게 나타났는데 그 이유는 해염입자가 조대입자의 형태로 존재하기 때문이며(Yoshizumi and Asakuno, 1986), 질산염은 대기중의 질소산화물이 해염입자와 반응하여 입자상의 NaNO_3 가 조대입자의 형태로 존재하는 것으로 사료된다. 디젤과 가솔린의 오염원 프로파일이 유사하여 CMB 수행결과로는 뚜렷한 구별은 어려우나, Cooper(1987)와 Gray(1988)는 South cast air basin지역의 PM10에 대한 디젤자동차의 기여도가 가솔린 자동차의 거의 2배이상 크다고 보고한

Table 13. CMB performance results for coarse particle at Jeju City

(unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Sample No.	C1	C2	C3	C4
R-Square	0.97	0.97	0.96	0.95
Chi-Square	1.31	3.95	2.63	3.99
DF	8	5	7	5
DOBOK	-0.0706	-4.8176	-0.1388	3.9031
EXCL	-0.0139	0.7488	0.1215	-0.2422
INCIN	-0.5077	-0.4201	-0.6297	-0.2676
CDUST	0.2908	0.2946	-0.0007	0.4052
DIESL	0.8247	1.6732	0.0708	0.1573
GASL	-0.4228	-1.2028	-0.5953	-0.2407
ROAD	15.6681	17.7343	19.9178	9.0726
SOILD	-10.7305	-7.0508	-17.2016	-7.0185
MARIN	0.9730	0.8879	1.3555	1.2487
AMSUL	0.1279	0.4932	0.4202	0.3047
AMNIT	1.3950	1.7183	1.2188	1.0857
Cal. CSP	19.28	23.55	23.10	15.61
Mea. CSP	3.65	5.06	3.44	11.38
C/M Ratio	5.28	4.65	6.71	1.37

Continued

(unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Sample No. CMB results	C5	C6	C7
R-Square	0.95	0.99	0.94
Chi-Square	4.74	3.89	5.59
DF	6	5	8
DOBOK	-3.0706	3.5707	0.0790
EXCL	0.5507	-0.1707	0.1749
INCIN	0.0867	-0.0626	-0.2038
CDUST	0.3235	0.5221	0.9510
DIESL	0.6751	1.4532	1.1111
GASL	-1.1980	0.0242	-0.8625
ROAD	5.9924	1.9312	10.5317
SOILD	-3.3716	1.0953	-7.4913
MARIN	1.3613	2.3499	1.9311
AMSUL	0.2002	0.2401	0.7398
AMNIT	1.7441	2.7061	4.7015
Cal. CSP	10.93	13.89	20.22
Mea. CSP	12.30	13.11	15.35
C/M Ratio	0.89	1.06	1.32

Table 14. CMB performance results for fine particle at Jeju City

(unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Sample No.	C1	C2	C3	C4
CMB results				
R-Square	0.94	0.96	0.96	0.95
Chi-Square	4.81	3.59	3.45	6.72
DF	4	4	5	5
DOBOK	-0.0663	-0.0467	0.0368	0.1149
EXCL	0.3107	0.1895	0.3498	0.1368
INCIN	0.0887	-0.1436	-0.0023	0.2347
CDUST	0.3854	0.9974	0.2551	0.1103
DIESL	1.1299	0.4488	0.5504	-0.5759
GASL	-0.5479	0.1192	0.1151	-0.7762
ROAD	11.5413	9.3309	3.3951	5.1149
SOILD	-11.0656	-9.7762	-2.9043	-2.8965
MARIN	0.0940	0.8447	1.0603	1.0701
AMSUL	5.2497	4.9457	3.4637	3.5729
AMNIT	1.9403	2.1595	1.4233	1.0945
Cal.FSP	20.74	19.04	10.65	11.45
Mea.FSP	10.49	12.43	7.24	6.55
C/M Ratio	1.98	1.53	1.47	1.75

Continued

		(unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
Sample No.	C5	C6	C7	
CMB results				
R-Square	0.99	0.97	0.95	
Chi-Square	3.88	2.00	5.95	
DF	5	5	5	
DOBOK	0.097	0.0834	0.1566	
EXCL	0.0685	0.0753	0.1723	
INCIN	0.1889	0.2165	0.4496	
CDUST	0.1065	0.1324	0.2894	
DIESL	0.7105	1.8557	1.6768	
GASL	-0.6016	0.2914	-1.4821	
ROAD	2.2117	3.5727	10.7700	
SOILD	-1.6831	-2.4751	-10.7873	
MARIN	0.8334	1.3168	0.8321	
AMSUL	3.6455	4.3683	6.1267	
AMNIT	1.3471	1.9323	2.1651	
Cal.FSP	9.21	13.84	22.64	
Mea.FSP	6.70	10.08	10.46	
C/M Ratio	1.38	1.37	2.17	

바 있다. 본 연구에서 디젤과 가솔린 자동차의 오염원프로파일을 적용하여 모델을 수행한 결과 가솔린 자동차는 음이거나 낮은 기여도를 나타냈으나, 디젤자동차는 조대입자와 미세입자에서 5 ~ 10 %의 기여도를 나타내는 것으로 보아 각 오염원의 화학성분들간의 공선성이 이 두 오염원 할당에 영향을 미치는 것으로 보인다.

경유연소시설이 양의 기여도를 보이면 상대적으로 중유연소시설은 기여도가 음의 기여도를 보이는데, 이는 경유연소시설이나 중유연소시설이 포함되고 있는 오염원의 범주가 매우 광범위하기 때문에 외국의 분류방식에 따라서 분류한다면 토양과 자동차를 제외한 모든 오염원들의 합으로 볼 수 있어 두 오염원을 같이 분류해내기가 어렵다. 따라서 본 연구에서는 제주지역 실정에 맞는 오염원을 선정하고 공선성을 최소화하기 위하여 경유연소시설(EXCL)을 오염원 프로파일로 선정하였다.

미세입자에 대한 CMB모델 결과를 살펴보면, 결정계수(R^2)는 0.94 ~ 0.99 로 높은 설명력을 나타냈으며, x^2 는 2.00 ~ 6.72 로 다소 불안정한 값이 나타났다. 가솔린 자동차(GASL)와 토양먼지(SOILD)는 대부분 음의 기여도를 보였다. 미세입자에서의 오염원은 대체로 도로먼지(ROAD), 황산염(AMSUL), 질산염(AMNIT), 해염(MARIN), 디젤자동차(DIESL)이며, 가장 많은 기여를 하는 오염원은 도로먼지로서 미세입자도 조대입자와 마찬가지로 주성분 분석 결과 도출된 제1주성분이 가장 큰 기여를 하는 것을 알 수 있었다. AMSUL의 기여도는 미세입자에서 더 높게 나타났으며 연소과정에서 배출된 SO_2 가 시간이 경과함에 따라 대부분 SO_4^{2-} 형태로 산화되는 것으로 사료된다.

모델결과 다소 불안정한 값을 보여줬던 1, 2, 3회를 제외하고 비교적 안정한 결과를 나타내고 있는 오염원별 기여도를 산정하여 그 결과를 Fig. 10 ~ Fig. 11 에 나타냈다.

Figure. 10 은 조대입자의 오염원별 기여도를 나타낸 그림으로 도로먼지(ROAD)가 14 ~ 55 %로 가장 우세한 오염원으로 할당되었으며, 질산염(AMNIT)이 7 ~ 23 %로 높은 기여도를 보인 반면 황산염(AMSUL)은 2 ~ 4 %로 낮은 기여도를 보였다. Chan 등(1999)의 보고에 의하면 황산염은 미세입자와 조대입자에 대해 오염원 기여도가 각각 13.8 %, 2.0 %로 미세입자에 대해 기여하는 양이 많은 것으로 나타난 반면 질산염은 2.4 %, 4.1 %로 나타나 조대입자에 기여하는 양이 많은 것으로 나타난다고 하였다(Chan 등,1999). 해염(MARIN)은 8 ~ 17 %의 기여도를 보였으며, 디젤

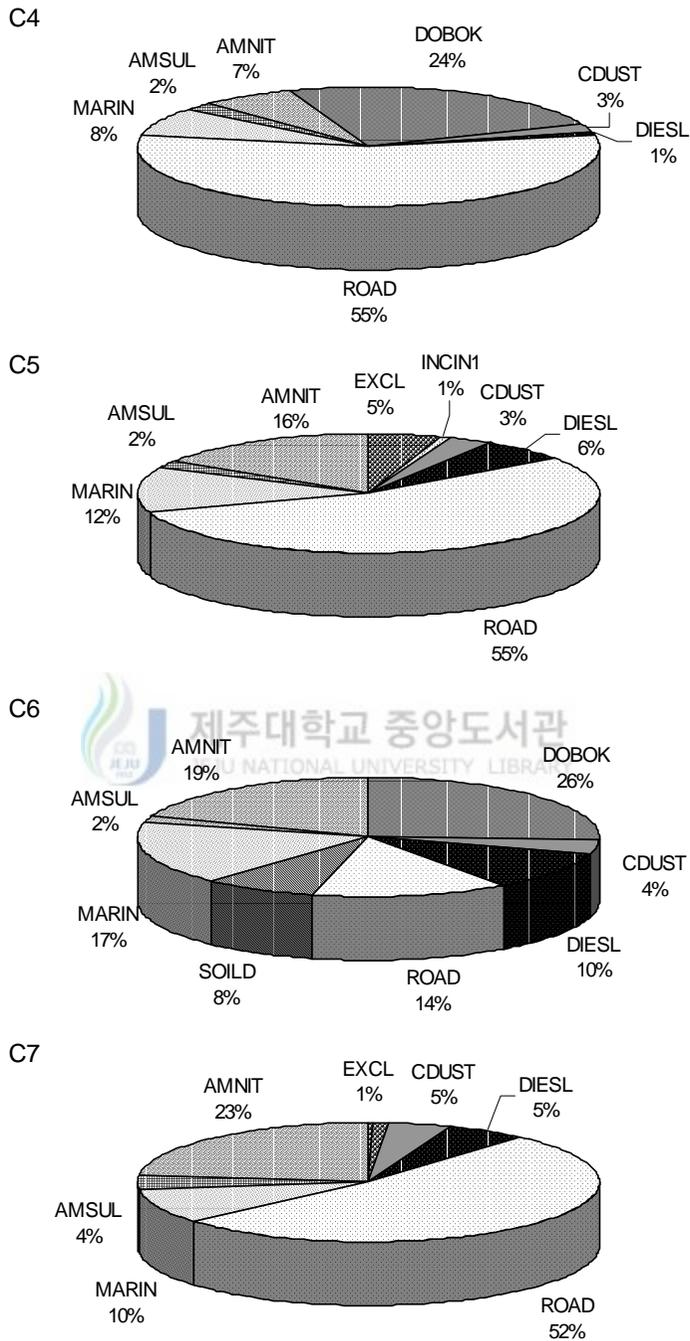


Fig. 10. Source contributions to coarse particles at Jeju City

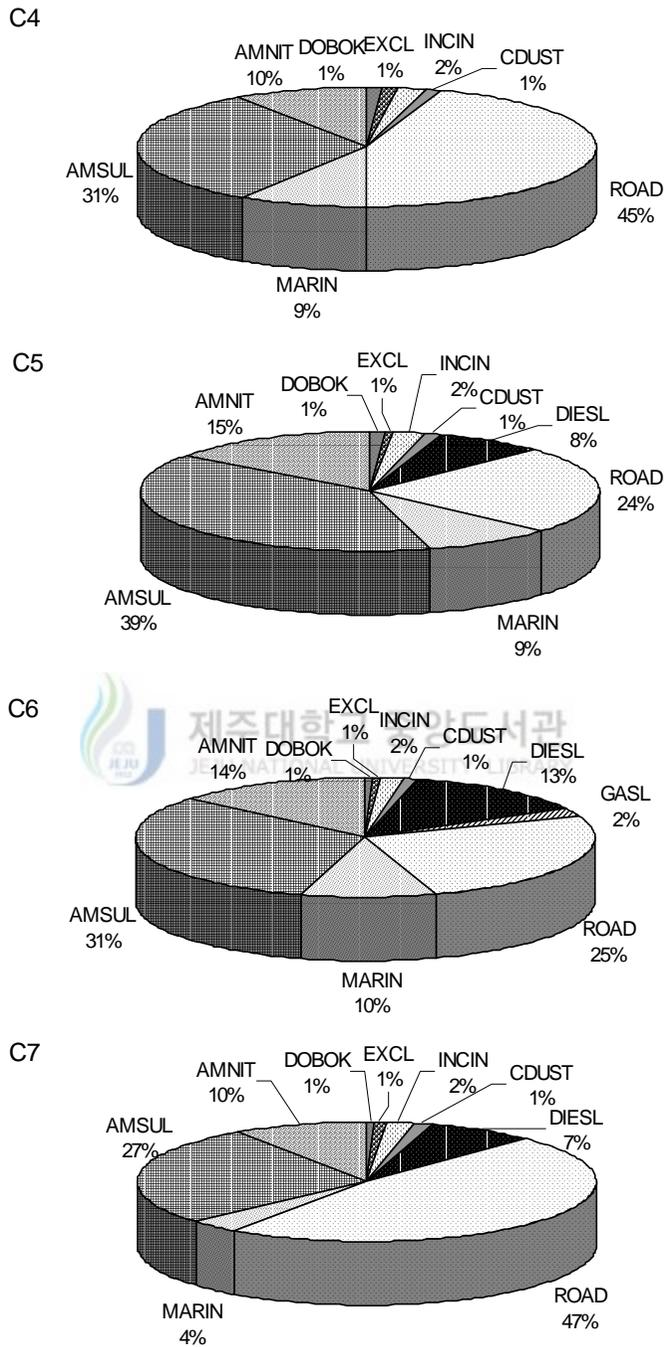


Fig. 11. Source contributions to fine particles at Jeju City

자동차(DIESEL)은 5 ~ 10 %의 기여도를 보였다. C4, C6은 가정보일러(DOBOK)가 각각 24 %, 26 %의 높은 기여도를 보였으며, 주성분 분석 결과 도출된 연료 연소, 소각과 관련있음을 알 수 있었다. 조대입자에서 할당된 오염원은 도로먼지, 질산염, 해염, 디젤자동차, 가정보일러, 시멘트먼지, 황산염 등이었으며, 이는 주성분 분석 결과 도출된 5가지 주성분과 관련된 오염원과 비슷하게 나타났다.

Figure. 11은 미세입자의 할당결과를 나타낸 그림으로 도로먼지(ROAD)가 24 ~ 47 %로 높게 나타났으며, 황산염이 27 ~ 39 %로 조대입자에 비해 높은 기여량을 보였고, 질산염(AMNIT) 역시 10 ~ 15 %로 미세입자에서는 2차 생성물질이 많이 포함되어 있음을 알 수 있었다. 또한 디젤자동차(DIESEL)가 7 ~ 13 %로 조대입자에서보다 많은 기여량을 보였으며, 해염(MARIN)은 4 ~ 10 %의 기여량을 보였다. 비록 미비한 기여량이지만 하나 경유연소기관(EXCL), 도시소각로(INCIN), 가정보일러(DOBOK), 가솔린 자동차(GASL)가 1 ~ 2 %의 기여량을 보였다. 미세입자에서 할당된 오염원은 도로먼지, 황산염, 질산염, 해염, 디젤, 시멘트먼지, 경유연소기관, 도시소각로, 가정보일러, 가솔린자동차였으며, 조대입자보다 다양한 인위적인 오염원이 기여하고 있음을 알 수 있었고, 이 역시 주성분 분석 결과 도출된 주성분과 관련된 오염원과 비슷한 것으로 나타났다.

주성분 분석 결과 도출된 오염원을 바탕으로 오염원 프로파일의 항목을 선정할 때 기존 연구에서의 복잡한 선정과정을 개선할 수 있었으며, 각 오염원의 주요 화학종을 확인할 수가 있었다. 하지만 선정된 오염원 자료는 토양을 제외한 오염원을 기존 외국에서 작성된 오염원 프로파일을 대부분 인용하였기 때문에 모델결과의 평가가 용이하지 않았던 점이 문제점으로 남아있다. 따라서 제주지역의 여러 오염원에 대한 오염원 프로파일이 개발이 된다면 모델의 신뢰도는 향상될 것이다. 또한 주성분 분석 결과 도출된 오염원과 CMB모델 수행 결과 추정된 오염원이 서로 비슷하게 나타난 것으로 보아 오염원을 정성적으로 확인할 수 있는 통계분석과 오염원의 정량적인 기여도를 추정할 수 있는 수용모델의 장점을 활용한다면 오염원 프로파일이 부족한 지역에 대해서도 수용모델의 적용성을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

V. 결 론

제주시 이도이동에 위치한 제주시청 옥상에서 포집된 PM10의 농도를 측정하고, 공기역학적 직경 $2.1 \mu\text{m}$ 을 기준으로 조대입자와 미세입자로 나누어 수용성 성분과 미량 원소의 농도를 측정하였으며, 그 결과를 토대로 주성분 분석을 수행하였다. 그리고 주성분 분석에서 분류된 오염원의 정량적인 기여도를 규명하기 위해 CMB모형을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 측정기간 동안 포집된 PM10의 질량농도는 평균 $28.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며 농도범위는 $24.06 \sim 33.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났으며, 조대입자($2.1\mu\text{m} < dp < 10\mu\text{m}$)와 미세입자($dp < 2.1\mu\text{m}$)의 농도범위는 각각 $9.34 \sim 15.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $13.95 \sim 18.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 였다. 그리고 조대입자에 대한 미세입자의 농도비는 평균 1.3으로 미세입자가 차지하는 비중이 약간 크게 나타났다.
2. PM10에 함유된 수용성 양이온성분은 NH_4^+ 와 Na^+ 의 농도가 높게 나타났으며 음이온 성분은 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 가 높은농도를 나타냈다. 또한 입경에 따라서 조대입자에서는 Na^+ , NO_3^- , Cl^- 의 농도가 높게 나타난 반면, 미세입자에서는 NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- 의 농도가 높게 나타났다.
3. PM10에 함유된 미량원소는 조대입자와 미세입자 모두 토양기원 성분인 Al, Ca, Fe, K 과 해양기원 성분인 Mg, Na 그리고 인위기원 성분인 S가 대부분을 차지하고 있는 것으로 나타났다. 그 중 일반적으로 토양기원으로 알려져 있는 Al, Ca, Ti, Fe 등의 성분들은 조대입자에, S, K, Zn, Pb 등 인위기원 성분들은 미세입자에서 높은 농도를 나타내었다.
4. PM10의 오염원을 정성적으로 추정하기 위한 주성분 분석의 결과 조대입자와 미세입자에서 각각 5개의 주성분을 분류할 수가 있었으며, 조대입자와 미세입자 모두 제1주성분은 Al, Ca, Mn, Ti 등의 흙먼지나 도로재비산과 관련 깊은 성분들이 높은 요인적재량을 갖고 있었다. 나머지 도출된 주성분에는 해염, 화석연료의 사용 및 폐기물 소각 관련, 황산염과 질산염성분 등의 주성분들로 설

명될 수 있었다.

5. 오염원 기여도를 정량적으로 할당한 결과, 조대입자에서는 평균 기여율이 도로 먼지(ROAD) 44 %, 질산염(AMNIT) 16 %, 가정보일러(DOBOK) 13 %, 해염(MARINE) 12 %, 디젤자동차(DIESL) 8 %로 나타났으며, 미세입자에서는 도로 먼지(ROAD) 35 %, 황산염(AMSUL) 32 %, 질산염(AMNIT) 13%, 디젤자동차(DIESL) 9 %, 해염(MARINE) 8 %로 나타났다.
6. 주성분으로 도출된 오염원과 CMB모델 수행 결과 추정된 오염원이 서로 비슷한 것으로 보아 오염원을 정성적으로 확인할 수 있는 통계분석과 오염원의 정량적인 기여도를 추정할 수 있는 수용모델의 장점을 활용한다면 오염원프로파일이 부족한 지역에 대해서도 수용모델의 적용성을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

IV. 참고문헌

- 백성옥, 황승만, 1992, 주성분/중회귀분석을 이용한 대구지역 대기 중 부유분진 발생 원별 특성평가, 한국대기보전학회지, 8(3), pp.179~180.
- 주성분 분석을 이용한 우리나라 6대 대도시 지역의 PM10 중 무기물질의 발생원 평가, 1999년도 춘계학술대회 한국대기환경학회 학술대회 논문집 pp.18~20
- 허정숙, 1993, 다변량 통계분석을 이용한 서울시 오존농도 예측에 관한 연구, 경희대학교 석사학위 논문.
- 유상준, 1996, 균집분석과 분산 주성분분석법을 이용한 대기 중 분진의 분류, 경희대학교 석사학위 논문.
- 김관수, 황인조, 김동술, 2001, 수원지역 대기 중 PM-10 오염원의 정량평가를 위한 수용방법론의 개발, 한국대기환경학회지, 17(2), pp.119~131
- 허문영, 유기선, 김경호, 손동현, 1990, 대기 부유 분진 중 미량유해물질들의 통계적 오염 해석, 한국대기보전학회지, 6(2), pp.155~160
- 황인조, 김동술, 1997, Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1), pp.11~23
- 최진수, 전찬준, 백성옥, 1998, 구미지역 대기 중 부유분진 농도측정 및 발생원별 기여도 추정, 대한환경공학회지, 20(4), pp.519~532
- 서영화, 구자공, 1992, 대기 분진의 무기 화학적 조성 분석과 Chemical Mass Balance 에 의한 오염원 기여도 산출, 한국대기보전학회지, 8(2), pp.112~120
- 유정석, 김동술, 김윤신(1995), 서울시 PM-10 오염원의 정량적 기여도 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), pp.279~290
- 강병욱, 1998, 수용모델을 이용한 PM2.5의 배출원 추정, 건국대학교 대학원, 박사학위 논문.
- 강병욱, 이학성, 김희강, 2000, 수용모델을 이용한 청주시 미세입자(PM2.5)의 기여도 추정, 한국대기환경학회지, 16(5), 99. 477~485
- 김동술, 김희강, 김신도, 김태오, 1990, 수용모델을 이용한 강하분진의 농도분포에 관한 연구, 대기환경공학회지, 12(1), 2~9.
- 김병화, 김동술, 2000, 수원지역 대기중 PM2.5와 PM10의 환경거동에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 16(2), 89~101.

- 김용표, 박세옥, 김진영, 심상규, 문길주, 이호근, 장광미, 박경윤, 강창희, 1996, 고산에서의 1994년 3월~4월 측정연구:(I) 입자상 물질의 이동, 한국대기보전학회지, 12(1), 79~80.
- 류영태, 1997, ICP-MS에 의한 대전공단내 중금속 분진농도분석 및 CMB7 모델을 이용한 총 부유분진의 오염원 기여도 평가, 충남대학교 대학원 석사논문집.
- 신은상, 김희강, 1992, 서울시에서의 대기부유먼지에 대한 황사의 영향, 한국대기보전학회지, 8(1), 52~57.
- 신훈중, 이태정, 김동술, 1996, 대기부유분진중 미량 금속원소의 입경별 농도분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 12(1), 67~77.
- 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구, 1995, 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245~252.
- 장희남, 1999, 서울지역 에어로졸의 화학적 조성과 발생원 추정에 관한 연구, 한양대학교, 환경대학원, 석사학위논문.
- 최만식, 박은주, 1999, 제주도 대기 분진 중 미량금속의 농도 특성, 한국대기환경학회지, 15(6), 727 ~ 738.
- 정장표, 정창용, 1994, 분진오염원 할당을 위한 CMB모형의 적용, 한국환경과학회지, 3(4), 393~402.
- 한글 SPSS 통계조사분석, 원대연 정성원, SPSS아카데미.
- 한글 SPSS 10.0에 의한 조사방법 및 통계분석, 노형진, 형설출판사

- A. Vinod Kumar, R.S. Patil, K.S.V. Nambi, 2001, Source apportionment of suspended particulate matter at two traffic junctions in Mumbai, India, Atmospheric Environment, 35, 4245~4251.
- José L.R. Gallego, Almudena Ordómea, Jorge Loredó, 2002, Investigation of trace element sources from an industrialized area(Avilés, northern Spain)using multivariate statistical methods, Environment International, 27, 589 ~ 596.
- Judith C. Chow, John G. Watson, Mark C. Green, Douglas H. Lowenthal, David W. Dubois, Steven D. Kogl, Richard T. Egami, John Gillies, C. Fred Rogers, and Clifton A. Frazier, 1999, Middle-and Neighborhood-Scale Variations of PM10 Source Contributions in Las Vegas, Nevada, Air & Waste Manage, 49, 641 ~ 654.
- Dluglas H. Lowenthal, Barbara Zielinska, Judith C. Chow and John. G. Watson,

- 1994, Characterization of Heavy-Duty Diesel Vehicle Emissions, Atmospheric Environment, 28(4), 731 ~ 743.
- Maria T. Morandi, Paul J. Lioy, Joan M. Daisey, 1991, Comparison of two multivariate modeling approaches for the source apportionment of inhalable particulate matter in newark, NJ, Atmospheric Environment, 25A(5/6), 937~937.
- Shintiche Okamoto, Masayuki Hayashi, Masaomi Nakajima, Yasutaka Kainuma, Kiyoshige Shiozawa, 1990, A Factor analysis-Multiple Regression Model for Source Apportionment of Suspended Particulate Matter, Atmospheric Environment, 24A(8), 2089 ~ 2097.
- J. Miranda, E. Andrade, A. López-Suárez and R. Ledesma, 1996, A Receptor Model for Atmospheric Aerosols from a Southwestern Site in Mexico City, Atmospheric Environment, 30, 3471~3479.
- W. A. Van Borm and F. C. Adamst, 1990, Receptor Modeling of the Antwerp Aerosol, Atmospheric Environment, 24B, 419~435.
- Appel, B. R., E. L. Kothny, E. M. Hoffer, G. M. Hiddey and J. J. Wesolwski, 1978, Sulfate and Nitrate Data from the California Aerosol Characterization experimental(ACHEX), Environ. Sci. Technol., 12, 4518~4525.
- Cheng, M. D. and Hopke, P. K., 1989, Identification of Markers for Chemical Mass Balance Receptor Model, Atmospheric Environment, 23, 1373~1384.
- Chesselet R., J. Morelli and P. Buat-Menard, 1972, Variations in Ionic Ratios Between Reference Sea Water and Marine Aerosols, 77(27), 5116~5131.
- Cooper, J. A. and Watson, J. g., 1980, Receptor oriented methods of air particulate source apportionment, JAPCA, 30, 1160~1125.
- Davis, R. A., 1972, Principles of Oceanography, Addison-Welsey, 134~145.
- Friendlander, S. K., 1973, Chemical Elements Balance and identification of air pollution sources, Environ. Sci. Technol., 7, 234~240.
- Gordon, G. E., 1998, Critical Review-Receptor models, Environ. Sci. Tecnol., 22, 1132~1142.
- Henry, R. C., and Lewis, C. W., 1984, Review of receptor model fundamentals, 18(8), 1515~1984.
- Henry, R. C., Lewis, C. W., Hopke, P. K., and Williamson, H. j., 1984, Review of

- receptor model fundamentals, *Atmospheric Environment*, 18, 1507~1515.
- Hopke, P. K., 1991, *Receptor Modeling for Air Quality Management*, Elsevier science publishers.
- Hopke, P. K., *Receptor modeling in environmental chemistry*, 1985, Wiley & Sons, INC., NEW YORK.
- Krongborg, D., F. P. Jensen, K. Keiding and N. Z. Heidam, 1987, Determination of source of atmospheric aerosol in Copenhagen based on receptor models, *Atmospheric Environment*, 21(9), 1877~1899.
- Scheff, P. A. and C. Valiozis, 1990, Characterization and source identification of respirable matter in Athens, Greece, *Atmospheric Environment*, 24(1), 203~211.
- Thurston, G. D. and P. J. Lioy, 1987, Receptor modeling and aerosol transport, *Atmospheric Environment*, 21, 687~698.
- Vega, E., I. Garcia, Apam, D., M. E. Ruiz and M. Barbiaux, 1997, Application of a model to respirable particulate matter Mexico city, *J. Air Waste Management Assoc.*, 47, 524~529.
- Watson, J. G., 1984, Overview of receptor model principles, 1984, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 34(6), 619~623.
- Watson, J. G., J. A. Cooper and J. J. Huntzicker, 1984, The effective variations applied to the mass balance receptor Model, *Atmospheric Environment*, 18(7), 1347~1355.
- Laurier Poissant., 1993, A practical demonstration of the absolute pacs bias, *Atmospheric Environment*, 28(12), 2129~2134
- Y. S. Fung. and L. W. Y. Wong, 1995, Apportionment of air pollution sources by receptor models in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 29(16), 2041~2048.
- Dluglas H. Lowenthal, Judith C. Chow, John G. Wtson, Gary R. Neuroth, Richard B. Robbins, Brian P. Shafritz and Richard J. Countess, *Atmospheric Environment*, 26A(13), 2341 ~ 2351.
- <http://www.gov.airs/criteria.html>

감사의 글

순가쁘게 뛰어왔던 이년이었습니다. 뒤돌아 보면 참으로 많은 분들의 도움이 있었기에 지금 이 자리에 서있게 되었습니다.

우선, 부족한 저를 끊임없는 관심과 애정으로 돌봐주시고 지도해주신 허철구 교수님께 깊은 감사와 존경을 드립니다. 바쁘신 중에도 제 논문을 면밀히 검토해주시고 자상한 충고와 조언을 아끼지 않으신 허목 교수님, 이기호 교수님께 감사드리며, 학부과정부터 학위과정까지 많은 가르침을 주신 오윤근 교수님, 감상규 교수님, 이용두 교수님, 조은일 교수님께도 깊은 감사드립니다.

바쁘신 와중에도 실험의 시작과 마무리까지 힘써주신 강창희 교수님과 고희철, 고선영 선생님께도 감사드립니다.

논문의 구상단계부터 항상 마음을 써주시고 조언해주신 박용이 선배님, 시윤채취장소와 장비설치에 도움을 주신 김형철 선배님, 실험장비의 자체제작과 설치, 비바람속에서의 철수까지 힘써준 먼철, 경연, 명선, 미영, 대경, 지윤, 취업준비로 힘들면서도 항상 힘내라며 웃어주었던 옥경, 유정, 국현선배, 정훈선배, 힘든 대학원생활을 같이하며 늘 든든한 버팀목이 되어준 양희준 선배님, 김대준 선배님, 오태권 선배님, 김수미, 논문의 세밀한 검토를 해주신 양순미 선배님, 그리고 항상 위안이 되었던 정한 그 외 우리 대기실 현실 가족들 너무 고맙습니다.

서로 격려하며 보듬어 주었던 경미, 지용, 기봉, 대경, 광진 학형님과 류성필 선배님, 문상희 선배님, 한지용 선배님, 강봉래 선배님, 고병철 선배님, 김현희 선배님, 송희경 선배님, 강진영 선배님, 강경호 선배님 그 외 여러 선·후배님께 감사드립니다. 2년동안 같이 근무를 하면서 항상 너그러이 마음을 써주신 김병현 선배님 정말 고맙습니다!! 또, 업무가 바쁜 와중에도 불구하고 논문작성동안 시간을 할애해주신 해양과학부 이제희 교수님과 저의 빈자리를 채워주었던 고법석 선생님께도 감사의 마음을 드립니다.

늘 나의 휴식같은 친구가 되어준 영숙, 현숙, 명희, 진희, 윤정, 현정아! 나의 방향과 고편을 들어주느라 힘들었잖아? 고맙구 그리고 사랑해!!

마지막으로 사랑하는 나의 가족들 언니, 아빠, 동생, 언니와 형부 그리고 조카 명진이와 지선에게 이 작은 결실을 바칩니다.

2002년 12월