

포항지역 대기 중 초미세먼지(PM_{2.5})의 오염특성평가

백성옥[†] · 허윤경 · 박영화

영남대학교 건설환경공학부

(2007년 10월 18일 접수, 2008년 2월 18일 채택)

Characterization of Concentrations of Fine Particulate Matter in the Atmosphere of Pohang Area

Sung-Ok Baek[†] · Yoon-Kyeung Heo · Young-Hwa Park

School of Civil and Environmental Engineering, Yeungnam University

ABSTRACT : The purposes of this study are to investigate the concentration levels of fine particles, so called PM_{2.5}, to identify the affecting sources, and to estimate quantitatively the source contributions of PM_{2.5}. Ambient air sampling was seasonally carried out at two sites in Pohang(a residential and an industrial area) during the period of March to December 2003. PM_{2.5} samples were collected by high volume air samplers with a PM₁₀ Inlet and an impactor for particle size segregation, and then determined by gravimetric method. The chemical species associated with PM_{2.5} were analyzed by inductively coupled plasma spectrophotometry(ICP) and ion chromatography(IC). The results showed that the most significant season for PM_{2.5} mass concentrations appeared to be spring, followed by winter, fall, and summer. The annual mean concentrations of PM_{2.5} were 36.6 µg/m³ in the industrial and 30.6 µg/m³ in the residential area, respectively. The major components associated with PM_{2.5} were the secondary aerosols such as nitrates and sulfates, which were respectively 4.2 and 8.6 µg/m³ in the industrial area and 3.7 and 6.9 µg/m³ in the residential area. The concentrations of chemical component in relation to natural emission sources such as Al, Ca, Mg, K were generally higher at both sampling sites than other sources. However, the concentrations of Fe, Mn, Cr in the industrial area were higher than those in the residential area. Based on the principal component analysis and stepwise multiple linear regression analysis for both areas, it was found that soil/road dust and secondary aerosols are the most significant factors affecting the variations of PM_{2.5} in the ambient air of Pohang. The source apportionments of PM_{2.5} were conducted by chemical mass balance(CMB) modeling. The contributions of PM_{2.5} emission sources were estimated using the CMB8.0 receptor model, resulting that soil/road dust was the major contributor to PM_{2.5}, followed by secondary aerosols, vehicle emissions, marine aerosols, metallurgy industry. Finally, the application and its limitations of chemical mass balance modeling for PM_{2.5} was discussed.

Key Words : Pohang, PM_{2.5}, Receptor Modeling, Principal Component Analysis, Stepwise Multiple Regression Analysis

요약 : 본 연구는 포항지역 대기 중 PM_{2.5}의 물리·화학적 성분들의 농도분포특성을 파악하여 PM_{2.5}에 대한 배출원 기여도를 정량적으로 추정하고 PM_{2.5}농도 변동에 영향을 미치는 배출원을 알아보고자 하였다. 시료채취지점은 포항지역 내의 대조적인 두 지점인 공업지역과 주거지역에서 각 1개 지점을 선정하였다. 시료채취는 2003년 3월부터 12월에 걸쳐서 계절별 10~15일 동안 고용량공기시료채취기를 이용하여 24시간 연속 채취였다. PM_{2.5} 시료에 함유된 화학성분들은 산추출하여 ICP와 이온크로마토그래피로 분석하였다. PM_{2.5}의 전체평균은 공업지역이 36.6 µg/m³, 주거지역에서 30.6 µg/m³로 나타났다. 계절별로는 두 지점 모두 봄철에 가장 높은 농도를 보이고 있으며 다음으로 겨울철, 가을철, 여름철의 순으로 나타났다. 두 측정지점에서 PM_{2.5} 중 가장 많이 함유된 화학성분들은 이차생성입자를 형성하는 성분인 NO₃⁻, SO₄²⁻으로 나타났으며 각각의 농도는 공업지역에서 4.2 및 8.6 µg/m³, 주거지역에서 3.7 및 6.9 µg/m³로 나타났다. 반면, 공업지역에서는 Fe, Mn, Cr 등의 금속성분 농도가 주거지역에 비해 상당히 높게 나타나 공업지역이 철강산업의 영향을 반영하고 있는 것으로 추측된다. 포항지역 대기 중 PM_{2.5}의 농도 변동에 미치는 주요 영향인자를 파악하기 위하여 주성분 분석 및 다중회귀분석을 실시한 결과, 공업지역과 주거지역에서 가장 중요한 변수는 도로 비산먼지와 이차생성입자인 것으로 나타났으며, 이들 변수의 변동이 전체 PM_{2.5} 농도변동에 가장 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 또한 포항지역 PM_{2.5}에 대한 주요 발생원의 기여도를 평가하기 위하여 CMB 모델링을 수행한 결과 공업지역의 경우 기여도가 큰 발생원은 토사 및 도로상의 비산먼지로 나타났고 그 다음으로 이차생성입자, 자동차, 해염입자, 금속산업의 순을 보였으며 주거지역도 이와 유사한 양상을 보였다. 이와 같은 결과를 토대로 국내에서 측정된 먼지시료를 대상으로 CMB 모델링 수행 시 그 적용한계성과 문제점 등을 고찰하였다.

주제어 : 포항지역, 초미세먼지, 수용모델링, 주성분분석, 단계식 다중회귀분석

1. 서론

현재 국내에서 가장 심각한 대기오염문제는 하절기의 오존농도상승문제와 미세먼지(PM₁₀)오염을 들 수 있다. 이 중

[†] Corresponding author
E-mail: sobaek@yu.ac.kr
Tel: 053-810-2544

Fax: 053-810-4624

에서 오존오염은 수도권지역이 특히 심하며, 하절기에만 발생한다는 시·공간적인 제한성이 있는 반면에 미세먼지 문제는 전국적인 현상일 뿐만 아니라 특정된 계절에 관계없이 나타난다는 점에서 그 심각성이 더욱 우려되고 있다. 이러한 대기 중의 입자상 물질들은 다양한 발생원으로부터 배출되고 있는데 이를 대별하면 토사의 재비산이나 해염입자 등의 자연적 발생원과 산업활동, 자동차, 난방용 연료 사용 등과 같은 인위적 발생원으로 구분할 수 있다. 이외에도 황산염이나 질산염과 같은 입자상 물질은 이미 배출된 가스상 물질로부터 대기 중에서 화학반응을 통하여 이차적으로 생성되기도 한다.¹⁾ 따라서 어느 입자의 지역에서 유발되고 있는 입자상 물질로 인한 대기오염의 원인과 정도를 파악하고 그에 대한 관리 대책의 수립 및 배출원 규제를 수행하기 위해서는 사전에 오염원에 대한 정량 정성분석이 선행되어야 하며, 이들 각 발생원이 어느 정도 오염도에 기여를 하고 있는가에 대한 정량적인 평가의 필요성이 무엇보다 중요하게 인식되고 있다.²⁾

미세먼지와 관련된 물리화학적 특성들은(예를 들어, 크기, 구성성분, 농도분포 등) 입자의 독성과 인체에 미치는 영향을 파악하는데 아주 중요한 단서를 제공한다.³⁾ 이와 같은 미세입자의 특징 때문에, 먼지에 대한 국제적인 연구 추세는 물리적 의미도 물론 중요하겠으나, 최근에는 먼지에 함유된 각종 유해성분에 대한 연구로 집중되고 있다. 외국에서는 미세입자와 시정장애, 호흡기 계통의 질병률 및 사망률 등의 관계에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며 이것을 토대로 미세입자의 저감대책 수립을 위한 기본 자료로 활용하고 있다.⁴⁾ 이러한 측면에서 미국에서는 이미 PM₁₀에 이어 PM_{2.5}에 대한 기준이 발효되었으며, 조만간 PM₁₀에 대한 기준이 만들어질 것으로 예상된다.⁵⁾ 따라서 우리나라 환경부도 이러한 추세를 반영하여 2010년까지 현행 PM₁₀에 부가하여 PM_{2.5}에 대한 환경기준을 설정할 계획을 공표한 바 있다.

본 연구에서는 대규모 철강관련 산업단지가 입지하고 있는 포항지역을 대상으로 2003년 3월부터 2004년 2월까지 포항지역의 환경대기 중 PM_{2.5}의 지역적, 계절적 분포의 특성을 파악하였다. 또한 PM_{2.5}에 함유된 각종 화학성분을 추출·분석자료와 통계분석기법을 적용하여 PM_{2.5}의 농도변동에 영향을 미치는 주요 영향인자를 해석하여 포항지역의 PM_{2.5}의 특성을 발생원과 연관하여 평가하고자 하였다. 이에 PM_{2.5}의 다양한 물리화학적 특성에 대한 각종 평가 및 해석을 근거로 포항지역의 PM_{2.5} 특성을 평가하여 인근 주요 배출원에 대한 향후 관리방안을 마련하기 위한 과학적 정보를 제공하고자 한다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 시료채취장소 및 기간

본 연구에서는 포항지역 PM_{2.5}의 계절적, 지역적 농도 분포 특성을 파악하기 위해 4계절에 걸쳐 주변 환경이 대

조적인 공업지역과 주거지역을 대변할 수 있는 두 지점을 선정하여 시료를 채취하였다. 공업지역으로는 포항 철강산업단지 특성을 대표하는 대송면 제내리(대송초등학교)를, 주거지역은 두호동(농업인 회관)으로 선정하였다. 공업지역인 대송면 대송초등학교는 4층 건물이며 동쪽으로는 철강 공장들이 많이 위치하고 있으며, 대형 화물차량의 통행이 많은 편이다. 그러나 측정지점의 서쪽으로는 주로 논과 밭, 그리고 주택들이 산재되어 있다. 한편, 주거지역인 두호동의 농업인 회관은 3층 건물로 주변에 아파트와 주택이 많이 들어 서있는 지점이다. 차량통행이 적고 동쪽으로는 동해바다가 보이며 인근에 해수욕장이 위치하고 있다. 두 측정지점 모두 사방이 띄어있고 필요한 전력의 공급도 원활하며 인근에 특별한 국지적 오염원이 없는 곳이다. 시료채취기간은 2003년 3월부터 12월이며 계절별 10~15일(봄철은 5월 13일~28일, 여름철은 7월 20일~8월 3일, 가을철은 10월 3일~10월 25일, 그리고 겨울철은 12월 12일~25일) 기간 동안 연속적으로 24시간 간격으로 채취하였으며 총 시료 수는 115개이다.

2.2. 시료채취방법

대기 중 미세먼지 시료는 high-volume air sampler(Sierra-Andersen, Model UV-1)를 이용하여 10 μm 이하의 호흡가능성 먼지를 채취할 수 있도록 PM₁₀ inlet(Graseby Andersen/General Metal Works, Model 1200, USA)를 장착하고 여기에 입도분리장치인 cascade impactor(Andersen Samplers Inc, Model 231-F, USA)를 설치하여 먼지입경 2.5 μm를 경계로 한 미세입자와 조대입자로 구분하여 시료당 24시간 동안 연속 채취하였다. 시료채취는 PM₁₀과 PM_{2.5}에 대하여 이루어졌으나, 조대입자 영역의 시료채취량이 상대적으로 적어 분석과정의 불확도가 큰 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 초미세입자에 연구 초점을 두어 PM_{2.5} 농도 자료만을 정리하여 나타내었다. 샘플러는 유량이 1.13 m³/min(40 SCFM)정도로 운전되어 시료당 채취된 평균 공기량은 약 1,600 m³이 유지되도록 하였다. 사용된 여지는 조대입자의 경우 입도분리장치 규격 사양에 맞는 특수한 형태(9개의 slot이 있어야 함)의 필터를 사용하여야 하므로 부득이 제작사에서 공급하는 유리섬유필터를 이용하였으며, 미세입자의 경우 중금속 분석에 적합한 석영섬유필터(8"×10", Whatman, USA)를 사용하였다. 채취된 시료 여지의 먼지농도는 24시간 동안 항온 항습 데시케이터 내에 보관하여 항량시킨 뒤 0.1 mg까지 평량하였으며 전·후의 중량차에 의해 최종먼지농도를 산출하였다. 이 때 항량 데시케이터의 상대습도는 45±5%를 유지하였으며 온도는 20±2℃의 범위 내로 유지하였다. 시료여지는 화학분석 전까지 냉동보관한 뒤 중금속을 포함한 금속성분 및 이온성분과 같은 화학성분의 분석에 이용되었다.

2.3. 화학성분의 추출과 분석 방법

PM_{2.5} 내에 함유된 화학성분의 추출 및 분석 절차를 Fig.

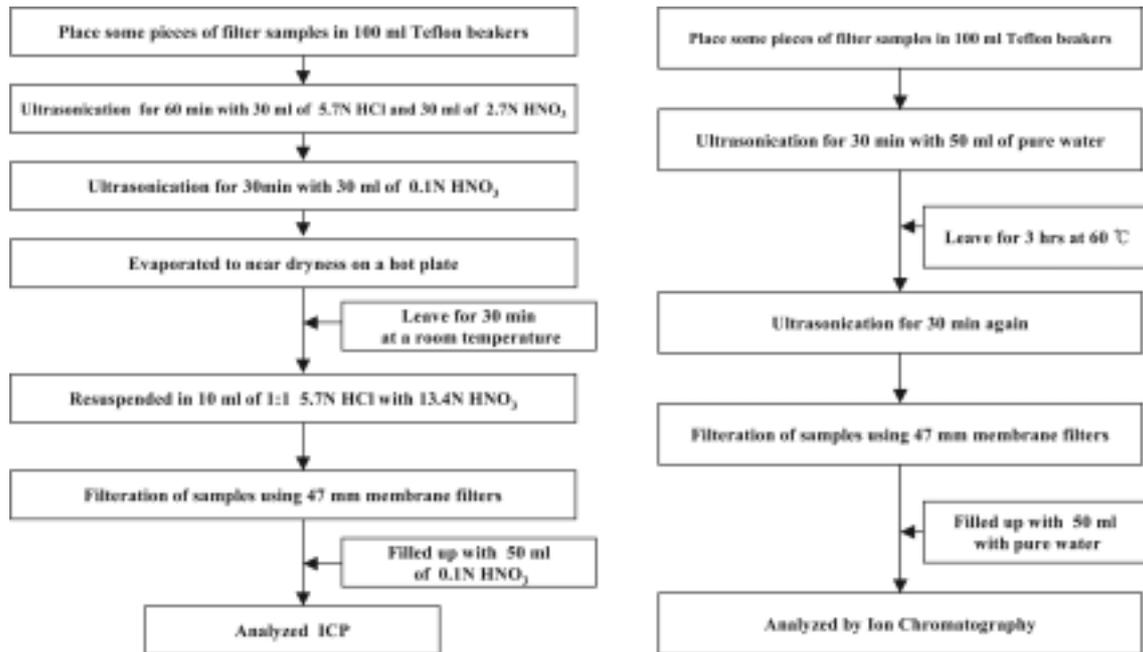


Fig. 1. Analytical procedures for the determination of chemical compositions associated with PM_{2.5}.

1에 도식화하여 금속성분은 Fig. 1의 왼쪽에, 수용성 무기 이온성분은 오른쪽에 나타내었다.⁶⁾ 중금속을 포함한 금속 성분은 유도결합플라즈마방출 분광광도계(ICP, OPTIMA 3000, Perkin Elmer)를 이용하여 18개 항목(Al, Ca, Fe, Cu, Zn,

Ba, Pb, K, Mn, Mg, Cd, Cr, Ni, V, Sb, Ti, Na, As)에 대하여 분석하였다. 수용성 무기이온성분들은 양이온과 음이온으로 구분하여 이온크로마토그래피(Dionex IC system, USA)를 이용하여 농도를 결정하였다.

Table 1. Results of recovery test for the acid extraction and analytical methods used in this study

Component	NIST SRM 1648 certified values(μg/g)	This study		Haper et al. ⁶⁾	Choi et al. ⁷⁾	Yoo et al. ⁸⁾	NIET ⁹⁾
		Recovery(%) ^{a)}	RSD(%) ^{b)}	Mean recovery(%)	Mean recovery(%)	Mean recovery(%)	Mean recovery(%)
Al	34200 ± 1100	35	5.1	-	-	53	60
Fe	39100 ± 1000	85	3.9	68	95	105	86
Cu	609 ± 27	95	3.6	100	93	106	93
Zn	4760 ± 140	90	6.7	97	93	113	84
Ba	737*	57	41.6	-	-	-	-
Pb	6550 ± 80	91	4.8	95	90	86	89
K	10500 ± 100	41	4.7	-	49	69	63
Mn	786 ± 17	93	3.4	88	88	110	92
Mg	8000*	76	4.4	-	43	75	84
Cd	75 ± 7	78	3.4	114	-	113	90
Cr	403 ± 12	18	15.0	-	-	31	25
Ni	82 ± 3	57	32.8	90	92	96	84
V	127 ± 7	67	3.2	79	81	98	81
Sb	45*	83	39.7	-	141	-	-
Ti	4000*	17	14.2	12	28	-	46
Na	4250 ± 20	47	9.4	-	63	64	54
As	115 ± 10	88	4.2	130	-	130	94
Cl ⁻	4500*	77	9.7	-	55	-	-
NO ₃ ⁻	10700 ± 300	104	10.6	-	89	-	-
SO ₄ ²⁻	154200 ± 700	102	8.5	-	86	-	-
NH ₄ ⁺	20100 ± 400	87	5.1	-	84	-	-

* Non-certified Values; - : Not available

^{a)} : Recovery(%) = Measured Mean(n=12) / SRM Value × 100, ^{b)} : RSD(Relative Standard Deviation, %) = Standard deviation / Mean × 100(n=12)

2.4. 화학성분의 회수율 평가 및 정도관리

본 연구에서는 PM_{2.5} 시료에서 추출 분석된 각종 화학성분의 농도를 공시험에 의한 filter blank값들에 대하여 각각 보정하였다. 또, 화학성분의 추출법에 의한 신뢰성을 검증하기 위해 미국 NIST(National Institute of Standards and Technology)에서 공급하는 대기 부유먼지(Urban Particulate Matter)의 표준참조물질(Standard Reference Material)인 SRM 1648을 사용하였다. SRM 1648 일정 분취량을 본 연구에서 먼지시료 분석에 적용한 방법과 동일하게 추출·분석하여 인증된 검정치(Certified values)를 기준으로 각 항목에 대한 회수율을 결정하였으며, 그 결과는 Table 1에 나타내었다. 타 연구자들의 연구결과와 비교해 볼 때, 본 연구의 추출 회수율은 기존 연구 결과에 대하여 70~140%의 범위를 보이는 것으로 평가되었다.^{6,7)}

3. 결과 및 고찰

3.1. 포항지역 대기 중 PM_{2.5}의 농도분포

시료채취지점에서 채취된 PM_{2.5} 시료에 대한 농도를 요약한 결과는 Table 2에, 이들 자료의 지점별 계절 및 연간 농도분포를 Fig. 2에 나타내었다. 포항지역의 대기 중 PM_{2.5}의 농도는 공업지역의 연간 평균치 36.6 ± 21.1 µg/m³, 주거지역이 30.6 ± 19.7 µg/m³로 나타나 대체로 공업지역이 주거지역에 비해 20% 높은 농도를 보였다. 본 연구의 농도수준을 알아보기 위해 측정기간과 측정방법 등이 다른 하나, 포항시의 PM_{2.5}농도와 타 지역을 비교해보면 우리나라의 배경지역인 강화의 경우 농도가 25.8 µg/m³로 포항 주거지역보다 약 16% 정도 낮았고,⁴⁾ 대표공업지역인 울산의 농도는 38.6 µg/m³로 포항 공업지역과 비슷하게 나타났다.¹⁰⁾ 계절별로는 두 지점 모두 봄철에 가장 높은

농도를 보이고 있으며 다음으로 겨울철, 가을철, 여름철의 순으로 나타났다. 또, 봄철이 다른 계절보다 PM_{2.5}의 최대, 최소값의 차이가 가장 크게 나타나 농도범위가 넓게 나타남을 보여주었다. 본 연구의 봄철 측정기간인 5월에는 공식적인 황사가 관측되지 않은 것으로 확인되었으나,¹¹⁾ 봄철의 고농도 먼지 현상은 국내의 전반적인 공통 현상으로서 확인되지 않은 약한 황사의 영향이 있거나 기온의 일교차가 심하고 건조한 대기 조건하에서 토사나 도로먼지, 야적장 등으로부터의 비산먼지 영향이 상대적으로 크게 나타났을 것으로 추정된다. 그리고 여름철의 먼지농도가 가장 낮게 나타난 이유는 강우에 의한 습식침적에 의해 감소한 것으로 사료된다. 한편, 본 연구기간 내에 측정된 포항지역의 PM_{2.5} 농도는 미국 EPA PM_{2.5} 일평균 기준농도인 65 µg/m³을 초과하는 날이 두 측정지점 각각에서 봄철 3~5일과 겨울철 1일이 관찰되었고 두 측정지점에서 PM_{2.5}의 연평균 농도가 미국 EPA PM_{2.5} 연평균 기준치 15 µg/m³보다 2배 이상 높게 나타나 PM_{2.5}의 발생원에 대한 저감대책이 필요하다고 생각된다.

Table 2. Concentrations(µg/m³) of PM_{2.5} and PM₁₀ at industrial and residential sites in Pohang city

Season	Industrial area			Residential area			
	n	Mean ± S.D.	Range	n	Mean ± S.D.	Range	
Spring	PM _{2.5}	15	61.3 ± 20.0	31.6 ~ 101.2	15	50.3 ± 20.0	21.6 ~ 100.8
	PM ₁₀	15	83.5 ± 23.7	42.2 ~ 126.1	15	63.0 ± 22.8	31.3 ~ 120.9
Summer	PM _{2.5}	13	22.9 ± 12.3	7.4 ~ 58.3	15	15.7 ± 12.7	2.6 ~ 37.8
	PM ₁₀	13	36.6 ± 14.0	20.3 ~ 78.8	15	23.6 ± 14.3	7.4 ~ 49.2
Fall	PM _{2.5}	15	27.2 ± 11.1	12.9 ~ 49.8	14	22.1 ± 10.6	7.4 ~ 44.9
	PM ₁₀	15	41.5 ± 15.1	21.2 ~ 72.0	14	33.1 ± 13.9	15.5 ~ 63.0
Winter	PM _{2.5}	14	33.1 ± 14.1	19.0 ~ 68.4	14	33.7 ± 13.7	18.2 ~ 66.6
	PM ₁₀	14	43.2 ± 20.9	23.4 ~ 89.8	14	43.3 ± 19.4	24.0 ~ 87.6
Annual	PM _{2.5}	57	36.6 ± 21.1	7.4 ~ 101.2	58	30.6 ± 19.7	2.6 ~ 100.8
	PM ₁₀	57	51.8 ± 26.6	20.3 ~ 126.1	58	40.9 ± 23.0	7.4 ~ 120.9

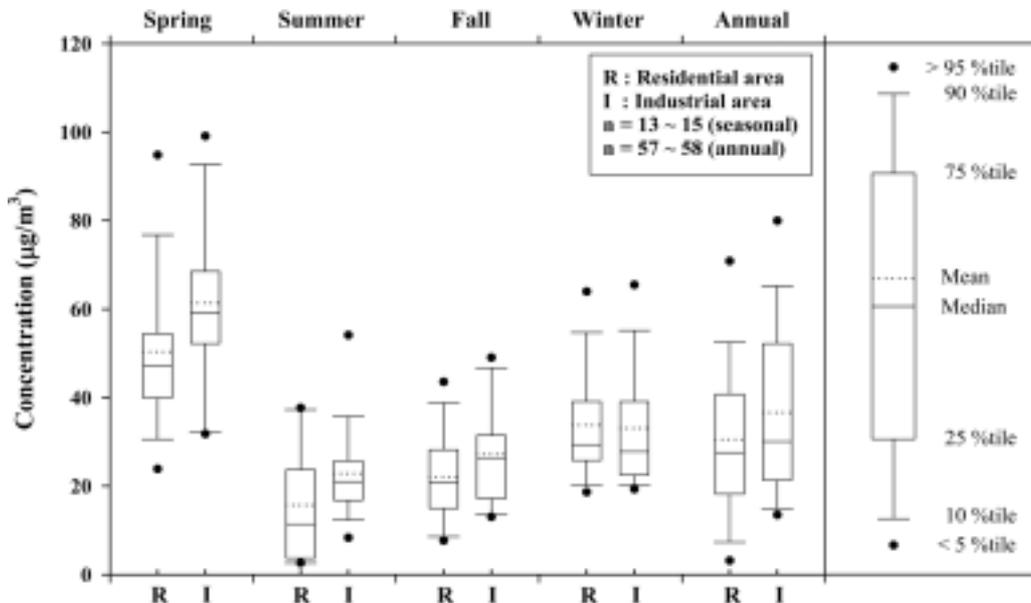


Fig. 2. Distribution patterns of the PM_{2.5} mass concentrations in Pohang(R: residential area, I: industrial area).

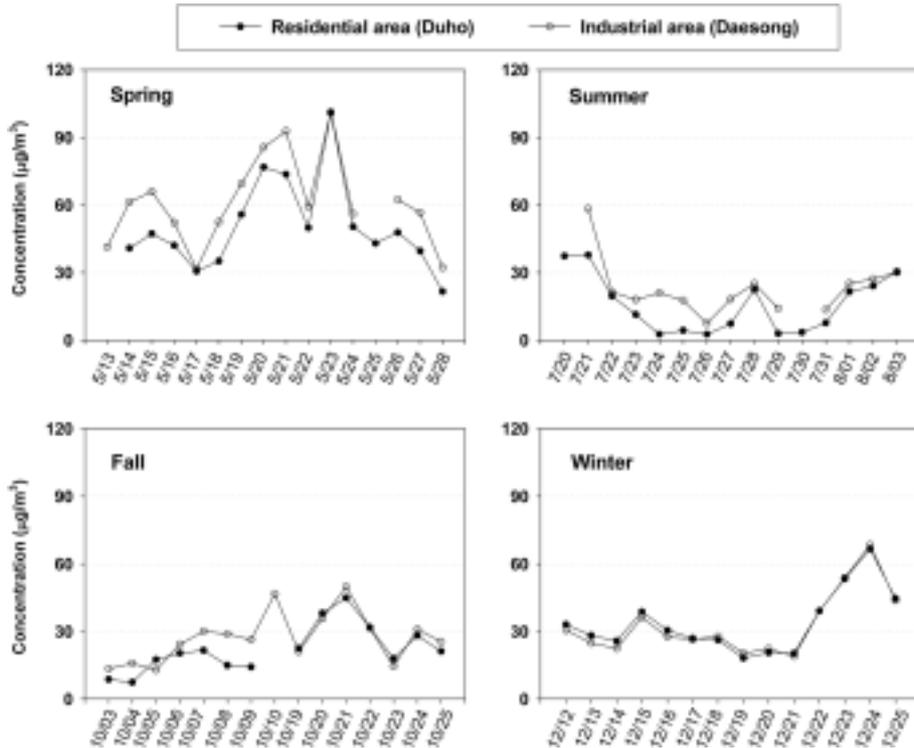


Fig. 3. Seasonal and daily variations of the PM_{2.5} concentrations in Pohang.

Fig. 3에는 본 연구기간 중 측정된 PM_{2.5}의 일간 농도자료를 계절별로 구분하여 두 지점의 일간 농도변동 양상을 비교하였다. 주거지역과 공업지역의 계절별 PM_{2.5} 농도를 비교해 볼 때 지역적인 농도의 절대값에는 다소 차이가 나타나고 있으나 상대적인 농도변동은 거의 유사한 형태를 보이고 있다. 이와 같은 두 측정지점 간에 PM_{2.5} 농도 변동의 유사성을 확인하기 위하여 시료채취기간 중 동시에 채취된 총 55개의 먼지농도 자료들에 대하여 상관성을 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 상관분석 결과, PM_{2.5}농도에 대한 시료채취지점 간의 상관계

수가 0.94로 비교적 높게 나타나고 있다. 따라서 각 지점별로 국지적인 오염원의 영향을 간과할 수는 없으나, 두 지점은 직선거리로 약 10 km 떨어져 있음에도 불구하고 황사현상과 같은 오염물질의 장거리 이송에 의한 영향을 거의 유사하게 받고 있을 뿐만 아니라 두 측정지점이 근거리 내에 존재하는 각종 배출원에서 배출된 오염물질의 확산 영향권 내에 속해 있음을 추정할 수 있다.

3.2. PM_{2.5}에 함유된 화학성분의 농도분포

시료채취지점에서 채취한 PM_{2.5}에 함유된 화학성분의 평균농도를 지역적, 계절별로 Table 3에 나타내었다. 전반적으로 PM_{2.5}내에 화학성분이 검출되는 범위가 공업지역이 주거지역에 비해 넓게 나타났으며 농도 또한 높게 나타남을 알 수 있었다. 계절적으로는 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었고, 그 다음은 겨울, 가을, 여름철의 순으로 나타났다. 두 측정지점에서 PM_{2.5} 중 가장 많이 함유된 화학성분들은 이차생성입자를 형성하는 성분인 NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺으로 나타났다. 이러한 수용성 이온성분의 연간 평균 농도는 두 측정지점에서 SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > Cl⁻의 순으로 나타났으며 이 중 SO₄²⁻는 다른 이온성분들에 비해 2~3배 가량 높은 농도를 보였다.

토사나 해염입자와 같은 자연적 발생원에 관련된 Al, Ca, Mg, K 등의 화학성분들은 두 측정지점에서 다른 금속성분들보다 높은 농도 수준을 보여주었고 공업지역보다는 주거지역에서 농도가 높게 나타났다. 반면에, 석유나 석탄의 연소과정에서 주로 배출되는 성분들인 V, As, Cd, Pb 등은 자연적 발생원에서 배출되는 화학성분들에 비해 낮은 농

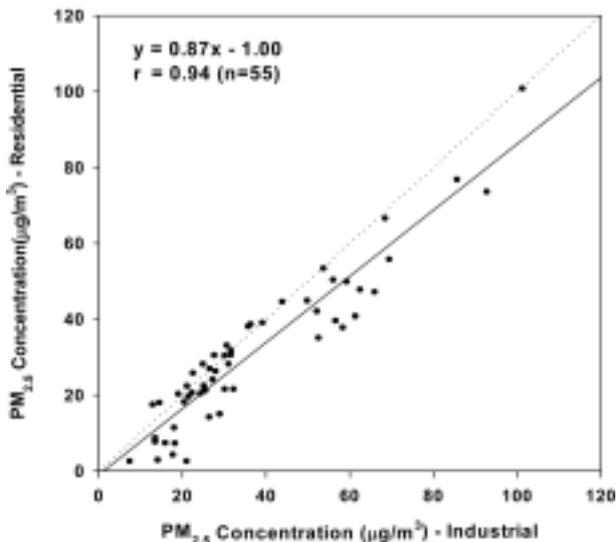


Fig. 4. Relationship for the PM_{2.5} data between sampling sites.

Table 3. Concentrations(mean ± S.D in ng/m³) of chemical compositions for PM_{2.5} at sampling sites

	Spring		Summer		Fall		Winter	
	Industrial (n=15)	Residential (n=15)	Industrial (n=13)	Residential (n=15)	Industrial (n=15)	Residential (n=14)	Industrial (n=14)	Residential (n=14)
Al	661 ± 382	445 ± 762	185 ± 215	175 ± 351	265 ± 108	288 ± 146	406 ± 184	1082 ± 1264
Ca	822 ± 266	274 ± 104	341 ± 133	138 ± 84	395 ± 165	407 ± 275	561 ± 163	619 ± 232
Fe	1909 ± 488	446 ± 199	723 ± 381	290 ± 132	562 ± 271	423 ± 161	405 ± 161	367 ± 130
Cu	235 ± 63	40 ± 9	290 ± 104	18 ± 6	161 ± 37	69 ± 73	302 ± 106	1222 ± 218
Zn	705 ± 406	241 ± 248	210 ± 120	128 ± 170	179 ± 115	257 ± 340	67 ± 56	301 ± 464
Ba	247 ± 512	299 ± 672	8 ± 6	153 ± 366	6 ± 6	18 ± 9	33 ± 7	670 ± 1223
Pb	93 ± 21	33 ± 21	19 ± 19	7 ± 12	40 ± 16	32 ± 14	56 ± 44	52 ± 382
K	1459 ± 565	762 ± 493	366 ± 287	234 ± 396	797 ± 383	871 ± 397	1095 ± 1023	1524 ± 1301
Mn	206 ± 51	22 ± 13	59 ± 50	10 ± 6	62 ± 53	19 ± 9	25 ± 13	19 ± 10
Mg	191 ± 41	126 ± 51	63 ± 29	33 ± 20	103 ± 34	107 ± 46	140 ± 69	140 ± 64
Cd	2 ± 1	2 ± 2	N.D	N.D	1 ± 0	1 ± 1	1 ± 1	1 ± 1
Cr	63 ± 23	18 ± 9	30 ± 59	23 ± 36	52 ± 83	53 ± 35	35 ± 22	35 ± 18
Ni	215 ± 244	352 ± 183	48 ± 60	79 ± 93	45 ± 85	41 ± 55	1 ± 2	23 ± 21
V	10 ± 5	7 ± 6	5 ± 2	3 ± 2	2 ± 1	2 ± 1	1 ± 1	1 ± 1
Sb	4 ± 2	3 ± 2	3 ± 4	2 ± 3	4 ± 3	1 ± 1	1 ± 1	N.D
Ti	56 ± 18	11 ± 9	9 ± 8	1 ± 2	33 ± 18	26 ± 13	35 ± 19	32 ± 15
Na	1291 ± 1031	904 ± 1027	94 ± 117	231 ± 582	375 ± 250	580 ± 203	409 ± 160	1474 ± 2112
As	4 ± 3	4 ± 4	4 ± 5	1 ± 2	3 ± 3	2 ± 2	5 ± 2	6 ± 2
Cl ⁻	1975 ± 1660	201 ± 292	105 ± 224	98 ± 87	612 ± 592	228 ± 211	44 ± 102	41 ± 102
NO ₃ ⁻	8766 ± 6912	7665 ± 8036	793 ± 860	621 ± 611	2414 ± 1690	2345 ± 2349	4365 ± 2805	3922 ± 2571
SO ₄ ²⁻	15188 ± 6359	11585 ± 6148	6803 ± 5737	4724 ± 4353	5612 ± 3509	5221 ± 3249	6593 ± 4040	5913 ± 3760
NH ₄ ⁺	6325 ± 3302	5551 ± 3675	1578 ± 2026	1507 ± 1752	1814 ± 925	1499 ± 1240	2307 ± 1533	2260 ± 1428

도값을 나타내었고 지역의 특성상 공업지역이 주거지역보다 더 높은 농도값을 나타내었다.¹²⁾ 특히, 두 지점 간에 Fe, Mn의 연평균 농도를 비교해 볼 때, 공업지역의 연평균농도가 주거지역의 농도보다 약 2.5~4배 정도 높게 나타나 공업지역이 철강산업의 특징을 잘 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 해염입자와 연계된 화학성분인 Na의 연평균농도가 공업지역(560 ng/m³)에 비해 주거지역(789 ng/m³)에서 높게 나타나 해안가에 인접한 영향을 받고 있는 것으로 추정된다. 또, Cu, Ni의 농도가 공업지역보다 주거지역에서 비교적 높은 경향을 보여 주거지역의 도시 폐기물 소각으로부터 배출된 것으로 보아진다.³⁾

Fig. 5는 PM_{2.5} 중 화학성분의 연평균농도에 대한 PM_{2.5} 중 화학성분의 함량 %를 나타낸 그림으로, 두 측정지점의 화학성분의 절대적인 농도값은 다르나 PM_{2.5}의 질량농도에 대한 화학성분의 농도 함량 %는 대부분 유사한 경향을 보여주었다. Fig. 5에 표기된 'Others'는 본 연구의 분석에서 제외된 성분이다. 두 지역에 대하여, 화학성분 중 수용성 이온성분이 전체적으로 PM_{2.5}농도에 대하여 가장 많은 함량 %를 차지하고 있고, 공업지역이 46%, 주거지역이 44%로 거의 비슷하게 나타났다. 이 결과는 도시지역의 미세입자 중 황산염, 질산염 등과 같은 2차 입자의 비율이 전체 입자의 40~50%를 점유하고 있는 것으로 보고되는 것과 일치하였다.^{1,13,14)} 그리고 금속성분의 전체 함량 %는 주거지역이 공업지역보다 더 높게 나타났는데, 금속성분 중 중금속은 공업지역에서, 경금속은 주거지역에서 PM_{2.5}에 대한 %기여율이 높게 나타남을 알 수 있었다.

3.3 국내 기존 연구결과와의 농도 비교

본 연구의 농도수준을 알아보기 위해서 측정기간과 측정방법이 다르긴 하나, 타 연구자들에 의해 수행된 연구결과와 비교한 농도 자료를 Table 4에 나타내었다. Table 4에 나타난 화학성분들은 환경부에서 관리하고 있는 중금속 측정망의 측정 항목 7가지(Pb, Cd, Cr, Cu, Mn, Fe, Ni)를 기준으로 선정하였다. 본 연구에서 측정된 PM_{2.5}의 농도는 우리나라의 대표 배경지역인 제주도 고산이나 강화에서보다 5~10 µg/m³로 약간 높게 나타났으며, 본 연구의 공업지역 PM_{2.5}농도는 울산공단지역에서 측정한 결과와 거의 유사한 농도수준을 보여주었다. 금속성분 중에서 Pb는 고산지역의 Pb 농도와 유사하였으며, Fe, Mn의 농도가 고산이나 대전 지역에서 측정 분석한 결과보다 높게 나타나 포항지역의 산업특성을 보여주고 있음을 확인할 수 있었다.

수용성 이온성분의 연구결과는 다른 연구결과와 마찬가지로 황산이온, 질산이온, 암모늄이온, 염소이온 순으로 나타났다. 농도 결과 또한 유사하였다. Table 4에는 환경부의 중금속 측정망인 포항시의 장항동과 죽도동에 대하여 2003년 3월부터 2004년 2월까지의 월평균 농도자료를 연간평균농도로 정리하여 나타내놓았다. 환경부의 중금속 농도는 TSP(total suspended particles)에 대한 농도자료인 관계로 본 연구의 측정결과와 절대적인 비교는 어렵지만, 전반적으로 중금속 성분 간의 농도변동 양상은 본 연구결과와 유사하게 나타났다.

한편, 본 연구결과와 수용성 이온성분의 농도가 1990년

Table 4. Comparison of concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of $\text{PM}_{2.5}$ and heavy metals from this study with other studies conducted in Korea

	This study		Reference number							
			15	16	4	10	17*		MoE**	
Period	2003/3~2004/2		2001/11, 2002/04	96/4~98/5	96/2~99/6	97/6/3~97/6/15	90/8/10~90/9/18		2003/4~2004/2	
Site	Daesong-myun	Dooho-dong	Jeju, Kosan	Daejeon	Ganghwa	Ulsan, industrial	Pohang Janheung-dong	Pohang Jukdo-dong	Pohang Janheung-dong	Pohang Jukdo-dong
$\text{PM}_{2.5}$	36.6	30.6	29.8	25.2	25.8	38.6	-	-	-	-
Pb	0.053	0.030	0.031	-	-	-	0.207	0.145	0.082	0.051
Cd	0.001	0.001	0.001	-	-	-	0.003	0.002	0.006	0.001
Cr	0.046	0.032	-	0.004	-	-	0.016	0.016	0.042	0.023
Cu	0.244	0.326	0.004	0.016	-	-	0.443	0.447	0.113	0.045
Mn	0.090	0.017	0.020	0.012	-	-	1.113	0.133	0.667	0.089
Fe	0.915	0.381	0.633	0.225	-	-	4.240	1.493	5.029	0.818
Ni	0.079	0.127	-	-	-	-	0.021	0.018	0.059	0.015
Cl^-	0.716	0.117	0.34	-	0.51	0.04	-	-	-	-
NO_3^-	4.195	3.656	3.24	-	1.76	2.30	3.0	2.1	-	-
SO_4^{2-}	8.645	6.905	8.16	-	5.93	9.08	27.0	17.7	-	-
NH_4^+	3.069	2.733	2.88	-	2.54	3.27	-	-	-	-

* TSP(Total suspended particles) data

** Heavy metal monitoring data(TSP) from the Ministry of Environment.

에 수행된 포항지역 대기측정 연구결과와 비교해 볼 때 매우 큰 변화를 보이고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 1990년 당시 장흥동과 죽도동의 TSP 중 황산염의 농도는 $27.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 및 $17.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 질산염 농도는 황산염의 약 15% 수준인 $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 보고된 바 있다.¹⁷⁾ 그러나 본 연구의 측정 결과는 공업지역과 주거지역의 황산염 농도가 각각 $8.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $6.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타나 과거의 1/3~1/2 수준으로 감소한 반면, 질산염은 $4.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $3.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타나 오히려 약 2배 정도 증가하여 절대적인 농도의 변화 이외에도 양자간의 비율 역시 크게 변화했음을 알 수 있다. 즉, 아황산가스의 원인이 되는 황산염 입자들의 농도는 크게 준 반면, 질소산화물로부터 생성되는 질산염 입자의 농도는 상대적으로 크게 상승한 것으로 나타났다. 따라서 과거 15년의 기간 중 각종 연료 규제 및 자동차의 증가로 인하여 포항지역 대기오염의 유형에 상당한 변화가 있었음을 알 수 있다.

3.4. $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도변동에 미치는 주요 영향인자 분석

포항지역 대기 중 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도 변동에 미치는 영향인자를 좀 더 포괄적이고 명확하게 평가하기 위해서 측정된 화학성분 농도와 관련 대기질 및 기상인자 등을 망라하여 원자료의 특성을 잃지 않는 범위 내에서 여러 개의 상관성 있는 변수를 추려내서 각각의 독립적인 인자를 찾아낼 수 있는 주성분 분석(principal component analysis)을 적용하였다. 주성분분석은 다변량해석의 일환인 인자분석(factor analysis)의 특수한 경우이다. 관련 기준성 대기오염물질의 자료를 공업지역의 경우 인근 장흥동 측정소 자료를, 주거지역의 경우 죽도동 측정소 자료를 각각 이용하였다.

공업지역과 주거지역의 $\text{PM}_{2.5}$ 중에 함유된 화학성분들의 자료를 토대로 각 지점별 주성분 분석의 결과를 Table 5와 Table 6에 각각 나타내었다. 본 연구에서는 주성분분석을 통해 도출된 주성분들에 대한 해석을 용이하게 하기 위해 각 주성분의 통계적인 독립성을 잃지 않고 좌표축 직교변

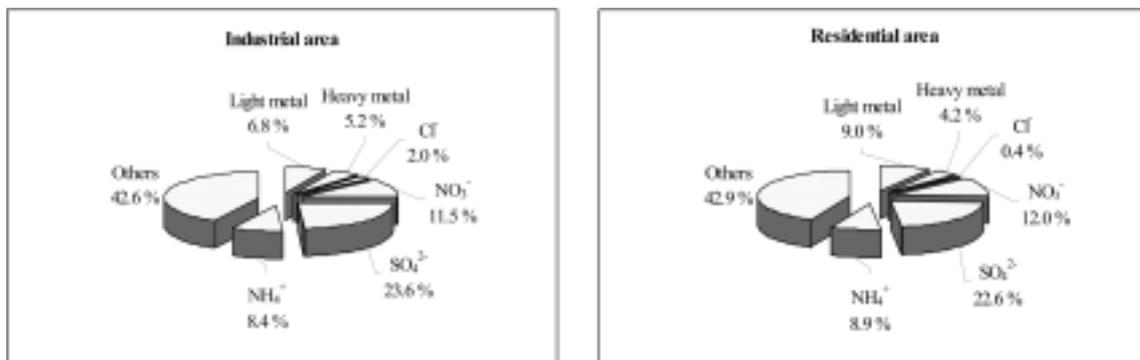


Fig. 5. Annual mean percentages of chemical components associated with $\text{PM}_{2.5}$ in Pohang.

Table 5. Result of VARIMAX-rotated PCA of PM_{2.5} data for Industrial area

Variable	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	Communality
Al	0.782	0.081	-0.096	0.114	0.103	0.651
Ca	0.913	0.201	0.080	0.086	0.039	0.890
Fe	0.631	0.208	0.636	-0.179	0.064	0.882
Cu	-0.014	0.541	-0.399	-0.075	-0.321	0.561
Zn	0.752	0.102	0.383	-0.292	-0.036	0.810
Pb	0.540	0.531	0.344	0.208	0.349	0.857
K	0.545	0.501	0.093	0.247	0.384	0.765
Mn	0.687	0.211	0.511	-0.292	0.102	0.873
Mg	0.807	0.261	0.165	0.317	0.109	0.859
Cd	0.418	0.634	0.352	0.073	0.205	0.748
Cr	0.223	-0.043	0.051	-0.177	0.725	0.612
Ni	0.057	0.053	0.760	-0.058	0.048	0.589
V	0.392	0.499	0.658	-0.228	-0.111	0.899
Ti	0.791	0.252	0.153	0.181	0.192	0.783
Na	0.779	0.082	0.320	0.056	0.076	0.725
As	-0.043	0.702	-0.075	0.024	-0.014	0.501
Cl ⁻	0.222	0.087	0.853	0.157	0.149	0.832
NO ₃ ⁻	0.408	0.745	0.184	0.044	0.176	0.788
SO ₄ ²⁻	0.438	0.693	0.375	-0.099	0.046	0.825
NH ₄ ⁺	0.362	0.712	0.450	-0.034	0.102	0.852
SO ₂	0.213	0.212	0.132	0.743	0.040	0.661
NO ₂	0.269	0.438	0.271	0.149	0.620	0.744
CO	-0.316	0.071	-0.068	0.604	0.529	0.753
Temperature	-0.106	0.003	0.306	-0.819	-0.051	0.778
Wind Speed	0.081	-0.193	0.077	0.881	-0.214	0.871
Eigenvalue	6.51	4.09	3.71	2.98	1.82	
Variance %	26.05	16.34	14.84	11.93	7.27	
Cumulative Variance %	26.05	42.39	57.24	69.17	76.44	
Source class	Soil/Road dust	Secondary aerosol	Marine aerosol/ Steel industry	Seasonal factor	Vehicle exhaust	

환 방법의 하나인 VARIMAX 회전법을 적용하였다. 좌표축 회전 후 고유치(Eigenvalue)가 1 이상을 가지는 주성분들에 중점을 두었다.¹⁸⁾

Table 5에 나타낸 바와 같이 공업지역에서 측정된 전체 25개 변수에 대하여 주성분분석을 한 후 최종적으로 5개의 PC(principal component)을 선정하였다. 선정된 5개의 주성분에 의해 전체 분산의 약 76.4%가 설명되고 있으며, 전체분산의 26.1%를 설명하는 첫 번째 PC는 Al, Ca, Zn, Mg, Ti, Na 등과 같은 토양성분의 원소들과 높은 상관관계를 나타내고 있어 ‘토사/도로상의 재비산먼지’로 특징지어졌으며, 전체 분산의 16.3%를 설명하는 두 번째 PC는 황산염과 질산염, 암모늄이온 등과 같은 ‘이차생성입자’를 대변하는 것으로 보인다. 세 번째 PC는 Cl⁻와 관련이 있어 일단 ‘해염입자’와 관련된 변수로 간주하였다. 그러나 Fe, Ni, V, Mn 등과도 높은 상관관계를 나타내고 있는 점으로 미루어 볼 때, 측정지점으로부터 풍상 측에 위치한 대규모 산업체의

비산먼지(혹은 중유사용에서 발생한 먼지) 등이 바람을 타고 풍하 방향인 공업지역에 동시에 영향을 미치고 있는 것으로 보인다. 따라서 세 번째 PC는 ‘해염입자와 철강산업’의 영향이 복합된 변수로 보인다. 네 번째 PC는 기온이 낮고 풍속이 강한 동절기의 특성을 대변하는 것으로 보이므로 ‘계절요인’으로 명명하였으며, 다섯 번째 PC는 NO₂와 CO가 공히 높은 상관관계를 나타내므로 ‘자동차 배기’와 관련된 변수로 보인다.

주거지역의 경우(Table 6) 전체 분산의 약 78.4%를 설명하는 5개의 주성분이 도출되어 주성분 분석 결과가 대체로 공업지역과 유사한 경향을 나타내었다. 첫 번째 PC는 중유 연소에 관련된 Ni, V 등의 변수들과 질산염, 황산염, 암모늄이온의 변수들이 공통적으로 높은 상관관계를 보여 ‘이차생성입자/연료연소’라 추정하였다. 두 번째 PC는 Al, Ca, Zn, K, Na와 높은 상관관계를 나타내어 ‘토사/도로상의 재비산먼지’와 연관 지었으며, 세 번째 PC는 기온과 풍속의 변수

Table 6. Result of VARIMAX-rotated PCA of PM_{2.5} data for Residential area

Variable	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	Communality
Al	0.043	0.937	0.201	0.136	-0.018	0.940
Ca	-0.165	0.624	0.493	0.280	0.256	0.803
Fe	0.277	0.029	0.066	0.163	0.830	0.797
Cu	-0.170	0.249	0.776	0.383	-0.153	0.864
Zn	0.035	0.878	-0.143	0.184	0.085	0.833
Pb	0.321	0.155	0.449	0.686	0.252	0.863
K	0.161	0.727	0.335	0.477	0.065	0.898
Mn	0.470	0.129	0.159	0.480	0.620	0.877
Mg	0.193	0.485	0.574	0.040	0.461	0.816
Cr	-0.541	0.230	-0.165	0.185	0.522	0.679
Ni	0.618	-0.185	-0.067	-0.327	0.307	0.621
V	0.809	-0.063	-0.216	0.126	0.307	0.815
Sb	0.634	0.050	-0.317	-0.083	0.061	0.515
Na	0.071	0.952	0.128	0.085	-0.048	0.938
As	0.440	0.099	0.570	0.432	0.050	0.717
Cl ⁻	0.340	-0.032	0.093	0.000	0.612	0.500
NO ₃ ⁻	0.774	0.155	0.073	0.375	0.287	0.852
SO ₄ ²⁻	0.853	0.141	0.002	0.228	0.099	0.810
NH ₄ ⁺	0.910	0.150	0.001	0.219	0.157	0.923
SO ₂	0.330	0.042	0.140	0.553	0.347	0.557
NO ₂	-0.035	0.218	-0.080	0.853	0.155	0.807
CO	0.074	0.298	0.071	0.788	-0.046	0.722
Temperature	0.206	-0.176	-0.865	-0.128	-0.051	0.841
Wind Speed	-0.113	-0.039	0.859	-0.226	0.120	0.818
Eigenvalue	4.89	4.15	3.63	3.56	2.58	
Variance %	20.39	17.31	15.13	14.81	10.73	
Cumulative Variance %	20.39	37.70	52.82	67.64	78.36	
Source class	Secondary aerosol/ Fuel combustion	Soil/Road dust	Seasonal factor	Vehicle exhaust	Marine aerosol/ steel industry	

와 상관성이 높아 ‘계절요인’과 밀접한 관계가 있는 것으로 보아진다. 네 번째 PC는 자동차 배기와 관련된 Pb, NO₂, CO 등의 변수들과 상관성이 높았다. 마지막으로 다섯 번째 PC는 해염입자의 주성분인 Cl⁻변수와 중정도의 상관성을 보였으며, Fe, Mn, Cr 등의 철강산업과 관련된 변수들과도 높은 상관성을 나타내었다.

대기 중 PM_{2.5}의 농도 변동에 영향을 미치는 주요 인자를 평가하기 위해서 PM_{2.5}를 종속변수로, 그리고 주성분 분석에서 도출된 5개의 주성분 점수(principal component score)를 독립변수로 하여 stepwise 중회귀 분석을 실시하였다. 중회귀 분석에서 회귀식에 포함되는 변수는 각 단계에서 적절한 통계적 유의수준($\alpha = 0.05$)을 고려하여 모델에 입력되었으며 최종적인 중회귀 분석의 결과는 두 측정지점에 대해서 Table 7에 나타내었다.

중회귀 분석 결과, 각각의 회귀식은 유의수준 0.05에서 모두 유의적인 것으로 나타났으며 회귀식에 대한 결정계수(R²)는 0.8 이상으로 나타났었다. 또한 독립변수 간의 서

로 강한 상관관계가 존재하는 현상인 공선성(collinearity)은 존재하지 않았다. 대기 중 PM_{2.5}의 경우, 공업지역에서 전체 농도 변동에 가장 큰 영향을 미치는 변수는 전체분산의 약 50%를 설명하는 이차생성입자인 것으로 나타나 이들 성분의 변동에 따라 전체 먼지 농도가 변동하는 가장 주된 변수라는 것을 알 수 있다. 다음으로 토사/도로상의 비산먼지의 영향 및 해염입자/철강산업, 자동차의 영향 순으로 나타나고 있으며, 계절요인은 유의수준 0.05에서 유의적인 변수로 선택되지 않았다. 한편, 주거지역의 경우 이차생성입자/연료연소의 변동이 전체 먼지농도의 변동에 가장 큰 영향을 미친다는 측면에서는 공업지역과 유사한 결과를 보여주었고, 그 다음으로 영향을 주는 인자는 자동차, 계절요인, 해염입자/철강산업, 토사/도로상의 비산먼지 순으로 나타났다. 주거지역의 경우 겨울철 난방 연료의 사용량 증가에 따른 계절요인이 측정된 먼지농도의 변동에 유의적인 영향을 미치는 것으로 파악된다.

Table 7. Result of stepwise multiple regression analysis for affecting factors on PM_{2.5} concentrations

	Regression Equation	Partial R ²					Overall R ²
		PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	
Industrial area	14.5 PC2 + 10.2 PC1 + 9.0 PC3 + 4.2 PC5 + 36.8	0.231	0.467	0.178	N.S.*	0.040	0.92
Residential area	16.0 PC1 + 5.1 PC4 + 4.8 PC3 + 4.7 PC5 + 3.5 PC2 + 30.6	0.659	0.032	0.060	0.067	0.056	0.87

* N.S. : Not significant

3.5 PM_{2.5}의 주요 발생원별 특성 평가

포항지역 PM_{2.5}의 주요 배출원이 대기 농도에 미치는 기여분을 정량화하기 위해서 CMB 모델링을 수행하였다. CMB 모델링을 위하여 본 연구에서는 미국 EPA에서 개발한 CMB 모델(version 8.0, www.epa.gov/scram001)을 이용하였으며 오염원 분류표(source profile)는 미국 EPA의 PM_{2.5}에 대한 발생원 입력파일을 적용하였다.¹⁹⁾ CMB 모델링에 입력한 발생원은 본 연구에서 측정된 화학성분의 종류와 미국 EPA의 자료를 비교하여 상방 간에 중복되는 항목을 위주로 선정하였으며, 최종적으로 토사/도로의 비산먼지, 해염입자, 황산암모늄, 질산암모늄, 자동차 및 금속산업공정 등 총 6개의 발생원을 대상으로 하였다. 본 연구에서는 각종 화학종과 오염원 분류표 선택을 시행착오 방식으로 다양한 조합을 구성하여 반복적으로 시도하였으며, 시료에 대한 배출원 기여도 계산 결과가 수렴되지 않을 경우 수렴반복횟수를 늘려 모델링을 시도하였다.²⁰⁾ 분석 항목의 농도에 대한 측정불확도는 분석시의 기본적 오차인 10%를 가정하여 사용하였다. 이상과 같은 방법으로 두 측정지점의 자료를 이용하여 추정된 6개 주요 발생원의 PM_{2.5} 농도에 대한 기여도는 Table 8에 요약하였다. 공업지역의 경우 측정된 PM_{2.5}의 평균 농도 36.6 µg/m³에 비하여 6개 발생원의 기여분 총합이 36.4 µg/m³로 추정되었으며, 주거지역의 경우 실측농도 30.6 µg/m³에 비하여 32.4 µg/m³로 추정되어 실측치와 유사한 추정결과를 보였다.

Table 8. Estimated contributions(µg/m³) of PM_{2.5} sources by CMB modeling

Source Type	Industrial area	Residential area
Soil/Road dust	18.0 ± 10.3(49.4%)*	16.6 ± 10.5(51.2%)
Marine	1.4 ± 1.4(3.7%)	1.7 ± 1.3(5.2%)
(NH ₄) ₂ SO ₄	9.6 ± 5.5(26.3%)	7.8 ± 4.3(24.0%)
NH ₄ NO ₃	4.5 ± 4.0(12.4%)	4.1 ± 3.8(12.5%)
Motor vehicles	2.2 ± 1.1(6.0%)	2.1 ± 1.6(6.4%)
Metallurgy	0.8 ± 0.7(2.2%)	0.2 ± 0.3(0.6%)
Calculated	36.4 ± 21.3	32.4 ± 16.2
Measured	36.6 ± 21.1	30.6 ± 19.7
Percent mass(%)	99.5 %	105.9 %
R ²	0.84	0.83
χ ²	27.9	26.6
No.Observation	57	58

* % contributions of each emission source

그러나 미국 EPA의 CMB 모델링의 성능평가를 위한 권장기준에 의하면 추정치가 실측치의 약 80~120%의 범위에 드는 것을 허용하고 있으며, 양자 간의 결정계수(R²)는 0.84 정도로 나타나 역시 권장기준을 만족하였다.¹⁹⁾ 그러나 개별적인 측정값과 추정값의 적합성을 나타내는 χ²항은 권장기준을 많이 벗어나고 있어 CMB 모델링이 완벽하게 만족스러운 결과로 나타나지 않은 것으로 사료된다.

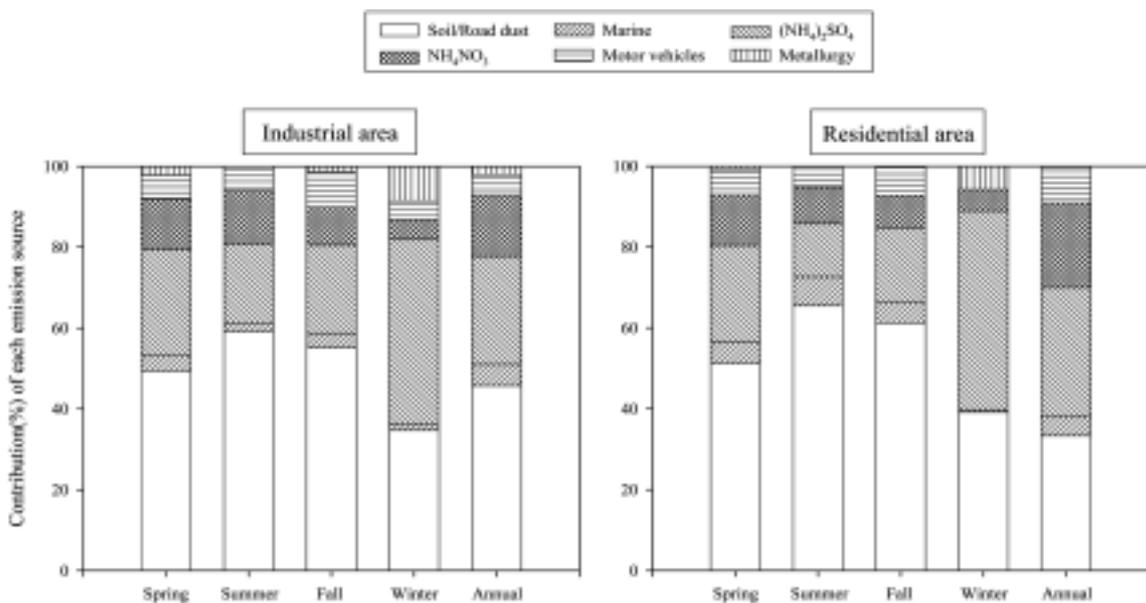


Fig. 6. Seasonal average source contributions(%) estimated by CMB modeling.

그 주된 이유는 무엇보다도 CMB 모델링은 그 지역 고유의 오염원분류표(Source Profile)를 필요로 하지만 본 연구에 사용된 미국의 PM_{2.5} 발생원에 대한 오염원 분류표가 국내 실정과는 어느 정도 차이가 있을 것으로 보인다. 아직 우리나라의 경우는 기초연구의 부족으로 오염원 분류표가 마련되어 있지 않다.²¹⁾ 또 다른 이유는 본 연구에서 분석한 화학성분의 종류와 분석방법이 미국 EPA 자료와 완벽하게 일치하지 않다는 점과 연계 지을 수 있다. 아울러 본 연구에서 측정된 먼지농도 자료들 중 매우 낮은 농도를 보이고 있는 자료들에서 특히 실측치와 추정치가 크게 벗어나는 경우가 많았으며, 낮은 농도 자료일수록 측정 불확도가 커질 수 있으므로 상대적으로 부정확한 추정 결과를 나타낸 것으로 보인다. 다른 연구자에 의해 국내에서 수행된 CMB 모델링도 여전히 미국 EPA의 입력파일을 이용하고 있으며,²²⁾ 이들 연구 결과 역시 모든 평가 항목에서 권장기준을 완벽히 만족시키지는 않는 결과를 보이고 있다.

이와 같은 몇몇 제한요인을 감안하고 CMB모델링의 추정결과를 나타내고 있는 Fig. 6을 살펴보면, 먼저 공업지역의 경우 대기 중 PM_{2.5} 농도에 대한 가장 큰 기여를 하는 발생원은 계절에 따라 35~60%(연평균 49.4%)까지 영향을 미치는 토사 및 도로상의 비산먼지인 것으로 나타났다. 다음으로는 황산암모늄과 질산암모늄 등과 같은 이차생성입자가 전체의 약 30~50% 정도(연평균 38.7%) 기여를 하고 있으며, 자동차는 약 5~9% 정도(연평균 6.0%), 해안도시의 특성을 반영하는 해염입자는 대략 1~5%(연평균 3.7%), 그리고 금속산업에서 배출된 먼지 기여도는 연간 약 2.2% 정도로 추정되었다. 주거지역의 경우 역시 공업지역과 대체로 유사한 양상을 보였다. 이러한 결과로 볼 때 포항지역 대기 중 PM_{2.5} 농도에 가장 큰 영향을 미치는 성분은 도로/토사의 비산먼지 및 이차생성입자인 것으로 추정된다.

4. 결론

본 연구에서는 포항지역의 대기환경 중 PM_{2.5}에 대한 오염도 측정과 지역적, 계절별로 PM_{2.5}의 물리·화학적 성분의 분석을 통하여 PM_{2.5}의 오염특성을 평가하고자 하였다. 연구 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 포항 대기 중 PM_{2.5}의 농도는 전반적으로 주거지역에 비해 공업지역에서 높게 나타났으며, 계절별로는 두 지점에서 봄철에 가장 높은 농도를 보이고 다음으로 겨울철, 가을철, 여름철의 순으로 나타났다. 또한, 공업지역이 연간 평균치로서 $36.6 \pm 21.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 주거지역이 $30.6 \pm 19.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타나 미국 EPA의 장기 기준을 초과하지는 않았으나 대체로 공업지역이 주거지역에 비해 20% 정도 높은 농도를 보였다.

2) 주거지역과 공업지역의 일간 PM_{2.5} 농도의 변동양상을 비교해 볼 때 지역적인 농도의 절대값에는 다소 차이

가 나타나고 있으나 상대적인 농도변동은 거의 유사한 형태를 보여주었다. 따라서 두 측정지점이 근거리 존재하는 각종 배출원의 동일한 영향권에 속해 있음을 추정할 수 있다.

3) 두 측정지점 모두 PM_{2.5} 중 가장 많이 함유된 화학성분들은 이차생성입자를 형성하는 성분인 NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺으로 나타났으며, 금속성분 중에서는 토사나 도로먼지 등의 비산먼지 성분이 비교적 많이 함유되어 있었다. 그러나 공업지역에서 주거지역에 비해 Fe, Mn의 농도가 상당히 높게 나타났으며, 그 중 Fe의 함량 %가 두 지점 간에 약 2.5배 정도의 차이를 보여 공업지역 측정지점은 철강산업의 영향을 잘 반영하고 있는 것으로 사료된다.

4) 포항지역의 과거 농도 자료와의 비교 결과, 1990년에 비해 오염 유형에 큰 변화를 보인 것으로 나타났다. 즉, 15년 전에 비해 TSP농도는 최소한 50% 이상 개선된 것으로 나타났고, TSP 중 황산염은 과거의 1/3~1/2 수준으로 감소한 반면, 질산염은 오히려 약 2배 정도 증가한 것으로 나타났다. 이러한 점으로 미루어 볼 때, 그동안 시행된 각종 연료규제 정책 및 자동차 증가로 인하여 지역대기 오염의 유형에 변화가 있었던 것으로 사료된다.

5) 포항지역 대기 중 PM_{2.5} 농도에 가장 큰 기여를 하는 배출원과 PM_{2.5}의 농도 변동에 미치는 주요 영향인자를 파악한 결과, 주요 배출원으로는 도로/토사 먼지의 재비산, 이차생성입자, 자동차 매연, 철강산업, 해염입자 등을 규명할 수 있었다. 두 측정 지점 모두에서 먼지농도의 변동에 가장 큰 기여를 하는 인자는 도로/토사의 비산먼지 및 이차생성입자인 것으로 나타나 포항지역 대기 중 초미세먼지의 농도를 줄이기 위해서는 무엇보다도 이들 성분의 기여율을 저감하는 방안이 강구되어야 할 것으로 사료된다.

6) CMB 모델링 수행 결과, 국내 실정에 맞는 오염원분류표가 마련되어있지 않은 이유로 몇몇의 평가 항목에서 권장기준을 많이 벗어나고 있어 CMB 모델링이 완벽하게 만족스러운 결과로 나타나지 않은 것으로 판단된다.

이상과 같은 연구결과로 미루어 볼 때 PM_{2.5}의 국내 대기환경기준이 아직 설정되어 있지는 않으나, 미국의 장·단기 기준으로 볼 때 아직도 포항지역 PM_{2.5} 오염도는 만족스러운 단계에 있지 않은 것으로 보인다. 따라서 무엇보다도 PM_{2.5}의 먼지 발생량을 최대한 억제하고 조절하는 관리방안 수립이 필요하다. 그리고 PM_{2.5} 관련 농도 자료 이외에 국내 실정에 맞는 각종 배출원 조사와 각 배출원에서의 먼지의 화학 성분 및 배출원 구성물질의 성분비(Source profile)에 관한 데이터베이스 확립이 요구된다.

사 사

본 연구는 (주)포스코가 2003년도에 경북지역환경기술개발센터에 의뢰한 위탁연구과제의 일환으로 이루어졌으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

Abbreviations

CMB: Chemical mass balance
 EPA: Environmental protection agency
 ICP: Inductively coupled plasma
 IC: Ion chromatography
 PC: Principal component
 PM: Particulate matter
 SCFM: Standard cubic feet per minute
 SRM: Standard reference material
 TSP: Total suspended particles

참고문헌

1. U.K. Department of the Environment, "Expert Panel on Air Quality Standards : Particles," United Kingdom of HMSO, London(1995).
2. 황인조, 김동술, "PMF 모델을 이용한 대기 중 PM-10 오염원의 확인," 한국대기환경학회지, **19**(6), 701~717(2003).
3. 신은상, 최민규, 선우 영, 정용삼, "서울지역의 PM₁₀ 중 미량원소의 특성 평가," 한국대기환경학회지, **18**(5), 363~372(2002).
4. 최민규, 여현구, 임종억, 조기철, 김희강, "강화에서의 PM_{2.5} 특성," 한국대기환경학회지, **16**(6), 573~583(2000).
5. U.S. Environmental Protection Agency, "Air Quality Criteria for Particulate Matter, Volume I," EPA Report No.600/P-99/002aF, Research Triangle Park, NC(2004).
6. Haper, S. L., Walling, J. F., Holland, D. M., and Pranger, L. J., "Simplex optimization of multi-element ultrasonic extraction of atmospheric particulates," *Anal. Chem.*, **55**(9), 1553~1557(1983).
7. 최진수, 전찬준, 백성욱, "구미지역 대기 중 부유분진 농도측정 및 발생원별 기여도 추정," 대한환경공학회지, **20**(4), 519~532(1998).
8. 유수영, 최금찬, 김기현, "ICP-MS와 AAS를 이용한 대기 입자상 표준물질(SRM 1648)금속성분의 정량에 관한 연구," 한국대기환경학회지, **21**(4), 423~430(2005).
9. 국립환경과학원, "시화반월지역 유해대기오염물질 조사연구," 국립환경과학원 연구보고서, p. 416(2006).
10. 나광삼, 김용표, 진현철, 문길주, "울산 대기 중의 입자상 기체상 물질의 수용성 이온 성분과 휘발성 유기화합물의 농도," 한국대기환경학회지, **14**(4), 281~292(1998).
11. 기상청 황사정보센터 홈페이지, <http://yellow.metri.re.kr>(2003).
12. Chow, J. C., "Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles," *JAWMA*, **45**(5), 320~382(1995).
13. Harrison, R. M., Deacon, A. R., and Jones, M. R., "Sources and processes affecting concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in Birmingham," *Atmos. Environ.*, **31**(24), 4103~4117(1998).
14. Zhuang, H., Chan, C., Fang, M., and Wexler, A. S., "Size distributions of particulate sulfate, nitrate, ammonium at a coastal site in Hong Kong," *Atmos. Environ.*, **33**, 43~853(1999).
15. 한진석, 김영성, 문광주, 안준영, 김정은, 류정윤, 김영준, 공부주, 이석조, "2001년 11월 오염시기와 2002년 봄 황사시기 제주도 고산에서의 미량원소 농도 변화," 한국대기환경학회지, **20**(2), 143~151(2004).
16. 정용삼, 문종화, 김선하, 박광원, 강상훈, 조승연, "중성자 방사화분석법과 Gent SFU 샘플러를 이용한 도시와 농촌 지역의 대기분진 관측연구," 한국대기환경학회지, **16**(5), 453~467(2000).
17. 영남대학교 부설 환경문제연구소, "포항지역 대기환경대책 수립을 위한 입자상물질 발생원 조사 연구," 대구지방환경정보고서, pp. 87~89(1990).
18. 백성욱, 황승만, "주성분/중회귀분석을 이용한 대구지역 대기중 부유분진의 발생원별 특성평가," 한국대기보전학회지, **8**(3), 179~190(1992).
19. U.S. Environmental Protection Agency Home page, <http://www.epa.gov/scram001>(2003).
20. 김미현, "대기환경 중 휘발성유기화합물의 농도분포 특성과 영향인자," 영남대학교 박사학위 논문, pp. 110~111(2004).
21. 황인조, 김태오, 김동술, "PMF 방법론을 이용한 수원지역 PM-10의 오염원 확인," 한국대기환경학회지, **17**(2), 133~145(2001).
22. Park, S. S., Bae, M. S., and Kim, Y. J., "Chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} particles in the Sihwa area, Korea," *JAWMA*, **51**, 393~405(2001).