Journal of Korean Society for Atmospheric Environment
Vol. 31, No. 5, October 2015, pp. 437-448
DOI: http://dx.doi.org/10.5572/KOSAE.2015.31.5.437
p-ISSN 1598-7132, e-ISSN 2383-5346

충주시 초미세먼지($PM_{2.5}$)의 배출원 기여도 추정에 관한 연구

Source Apportionment of Fine Particulate Matter ($PM_{2.5}$) in the Chungju City

강 병 욱 · 이 학 성[1),*]
한국교통대학교 환경공학과, [1)]서원대학교 환경공학과

(2015년 7월 14일 접수, 2015년 8월 10일 수정, 2015년 8월 17일 채택)

Byung-Wook Kang and Hak Sung Lee[1),*]
Department of Environmental Engineering, Chungju National University of Transportation
[1)]*Department of Environmental Engineering, Seowon University*

(Received 14 July 2015, revised 10 August 2015, accepted 17 August 2015)

Abstract

The purpose of this study is to present the source contribution of the fine particles ($PM_{2.5}$) in Chungju area using the CMB (chemical mass balance) method throughout the four seasons in Korea. The Chungju's annual average level of $PM_{2.5}$ was 48.2 μg/m^3, which exceeded two times higher than standard air quality. Among these particles, the soluble ionic compounds represent 54.2% of fine particle mass. Additionally, the OC concentration in Chungju stayed similar to other domestic cities, while the EC concentration decreased significantly compared to other domestic/international cities. The concentration of sulfur represented the highest composition (8%) among the fine particle compounds. According to the CMB results, the general trend of the $PM_{2.5}$ mass contributors was the following: secondary aerosols (50.5%: ammonium sulfate 26.5% and ammonium nitrate 24.0%) > gasoline vehicle (18.3%) > biomass burning (11.0%) > industrial boiler (6.0%) > diesel vehicles (4.4%). The contribution of the secondary aerosols was the main cause than others. This impact is assumed to be emitted from air pollutants of urban cities or neighbor countries such as China.

Key words : $PM_{2.5}$, Ionic species, OC, EC, Elements, CMB receptor model, Chungju

1. 서 론

지금까지 수행된 연구들은 대기 중 입자상물질이 호흡기계통에 악영향을 미치고 심혈관 질환을 일으키는 등 건강에 미치는 영향과 매우 밀접한 관련성이 있음을 보고하고 있다. 특히 2015년부터 대기환경기준으로 설정된 2.5 μm 이하 크기의 초미세먼지($PM_{2.5}$)는 10 μm 이하의 크기를 가지는 미세먼지(PM_{10})에 비해 입자의 크기가 훨씬 작기 때문에 호흡을 통해 인체에 흡수될 경우 폐 깊숙이 침투하여 인체의 조직과 작용하게 되면 폐질환, 순환기질환, 심혈관질환, 뇌졸중 등을 일으키는 것으로 알려져 있다(Schwartz *et al*., 1996, 1994; Pope *et al*., 1995; Thurston *et al*., 1994; Dockery

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)43-299-8722, E-mail : hsl@seowon.ac.kr

et al., 1993). 선진국에서는 이미 초미세먼지 위주로 관리하고 있다. 특히 초미세먼지에 함유되어 있는 납, 카드뮴, 비소, 망간, 아연, 니켈, 크롬 등의 중금속이 인체에 흡수되어 호흡기 및 순환기계 질환뿐만 아니라 인체 질환을 야기하는 등 인체 위해성이 10 μm에 비하여 훨씬 높아 우리나라의 경우에도 대기환경기준으로 설정되어 2015년부터 시행되고 있다.

대기 중 $PM_{2.5}$는 토양 등과 같은 자연적인 배출원의 기여도가 낮은 반면, 인위적인 배출원에서 직접 배출되는 입자상물질의 기여도가 상대적으로 높다. 그러나 도시대기의 경우 가스상 성분들이 대기 중에서 화학반응에 의해 생성되는 이차 입자상물질의 기여도가 높게 나타난다. 중요한 이차 입자상물질로는 황산화물, 질소산화물, 암모니아, 질산 등을 포함한 전구물질이 대기 중에서 광화학 반응에 의해 생성되는 황산염, 질산염, 암모니움염 등이 대표적이며 이 밖에도 휘발성 유기화합물질에 의해 생성된 입자상 유기탄소의 기여도 또한 높은 것으로 나타나고 있다(Kang *et al*., 2011a, 1997; Kang *et al*., 2006; Lee *et al*., 2000, 1999, 1993).

최근 우리나라 초미세먼지 농도실태에 대하여 국립환경과학원에서 2011년 조사한 결과에 의하면 전국 평균 $PM_{2.5}$ 농도는 28.1 μg/m^{3}으로 대기환경기준 25 μg/m^{3}을 초과하고 있는 것으로 나타났으며 수도권(29.3 μg/m^3), 남부권(30.9 μg/m^3), 중부권(32.4 μg/m^3) 등 지역별 초미세먼지 농도 측정결과 중부지역의 농도가 가장 높은 수치를 나타내는 것으로 분석되었다. 이와 같은 국내 도시의 초미세먼지 농도 수준은 미국의 주요 6대 도시(보스톤, 시카고, 휴스턴, LA, 워싱턴DC, 디트로이트) 평균 14 μg/m^{3}보다 2배 이상 높은 수준이며, 세계보건기구(WHO)의 권고기준인 10 μg/m^{3}의 3배에 달하는 것으로 나타났다(http://www.nier.go.kr/NIER/EgovMove Page.do?linkPage＝/kor/nf/nier-nf-03).

수용모델은 도시지역에 영향을 미치는 주요 배출원의 종류와 각 배출원에서 얼마만큼 기여하는가를 추정하는 연구에 매우 유용한 방법이다. 이러한 모델은 화학적 구성성분, 시 · 공간에 따른 농도패턴과 같은 특성을 이해하는데 유용하며 고농도 초미세먼지 분포지역에서 배출원 기여도 추정 및 정량화 그리고 배출량을 저감하기 위한 저감정책의 효과 입증 등에 도움을 줄 수 있다.

본 연구의 주요 목적은 중부권에 위치한 충주시 초미세먼지 농도에 영향을 미치는 배출원 기여도를 추정하는 것이다. CMB (chemical mass balance) 수용모델은 2013년 5월부터 2014년 1월 사이에 계절별 7회씩 총 28개 시료에 대한 배출원 기여도를 규명하는 연구에 이용하였다.

2. 실험 방법

2.1 배출원 특성

충주시는 우리나라의 중앙부와 동북부에 위치하며 위도상으로는 동경 127°45′～128°1′ 북위 37°16′～36°18′에 위치하고 면적이 984 km^{2}로 서울의 1.6배의 면적이며 전체면적의 65%가 산지로 구성되어있다. 충주시의 서쪽으로 음성군, 남쪽으로 괴산군과 경상북도, 북쪽으로 경기도와 강원도가 경계를 이루고 있으며 외곽이 산으로 둘러싸인 분지이며 남한강과 달천강이 충주시를 관통하는 등 수자원이 풍부한 내륙분지에 위치하고 있다. 기상청 자료에 의하면 2007년부터 2013년까지 연평균온도는 11.4～12.0°C으로 우리나라 평균적인 기후적 특성을 나타내고 있다. 충주시의 평균강수량은 1,250.3 mm이며 강수량의 약 50%는 7～9월 사이의 하절기에 집중되는 것이 특징이며 최근에는 장마철 이후에도 국지적이고 기습적인 강우가 나타나는 게릴라성 호우의 현상이 자주 발생하고 있다.

충주의 대기오염물질 배출시설은 총 223개이며 이 중에서 비교적 규모가 큰 1～3종 사업장이 16개(7.1%)이고, 나머지는 4～5종 시설로 규모가 작은 사업장이 대부분을 차지하고 있다. 충북의 발생원별 대기오염물질 변화추이를 보면 산업부문은 감소하는 반면 대기오염물질의 주요한 배출원의 하나인 자동차의 경우, 인구증가 및 생활수준의 향상으로 매년 차량의 등록대수가 증가하고 있으며 특히 자가용 차량이 급격하게 증가하고 있다. 충북의 자동차에서 배출되는 오염물질은 2005년도에 이산화질소가 5,235 kg/day로 가장 많았으며, 아황산가스는 130 kg/day, 미세먼지는 443 kg/day 등으로 추정하고 있다(Park *et al*., 2008).

2.2 환경대기 중 초미세먼지의 시료채취 및 분석

환경대기 중 초미세먼지 채취는 충주시 도심에 위치

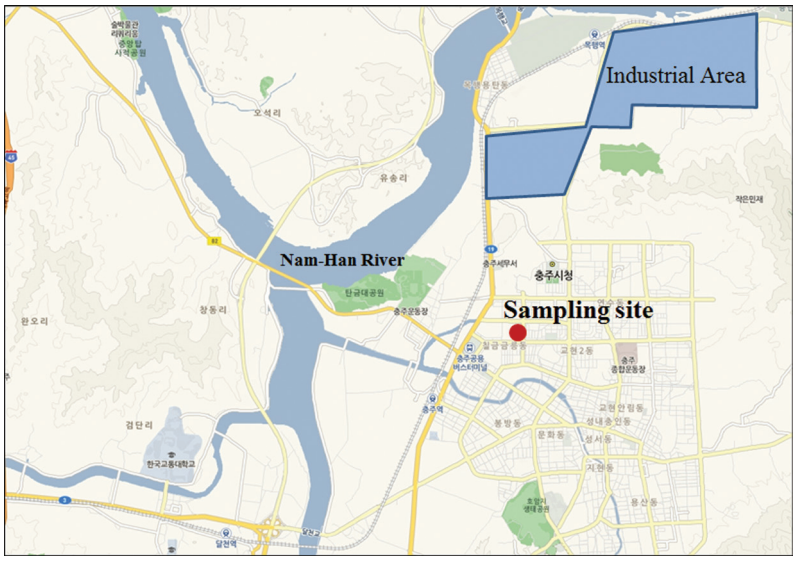

Fig. 1. Schematic diagram of sampling site.

한 칠금동사무소 옥상에서 시료를 채취하였다. 봄철은 2013년 5월 2일부터 5월 9일까지, 여름철은 2013년 7월 25일부터 8월 2일까지, 가을철은 2013년 10월 28일부터 11월 4일까지, 겨울철은 2014년 1월 6일부터 1월 13일까지 총 28회에 걸쳐서 측정이 이루어졌다. 시료 채취는 측정당일 오전 10시부터 다음날 오전 9시까지 24시간 동안 연속 7일간 집중적으로 측정하였다. 시료 채취 지점은 그림 1과 같다.

시료채취장치는 채취유량이 16.7 L/min인 annular denuder system (이하 디누더 측정기라 함)을 3대 이용하였다. 첫 번째 디누더 측정기는 초미세먼지($PM_{2.5}$)의 질량 및 수용성 이온성분을 측정하기 위하여 사용하였고, 두 번째 및 세 번째의 디누더 측정기는 $PM_{2.5}$의 원소성분 및 탄소성분을 측정하기 위하여 사용하였다.

채취된 $PM_{2.5}$의 질량농도를 측정하기 위하여 채취되기 전, 후의 여지를 항온 · 항습장치 (Nikko auto dry desiccator)에 24시간 이상 보관하여 습기를 제거한 다음, 전자저울 (Satorius사제)을 이용하여 무게를 측정하였고, 측정시 발생하는 오차를 보정하기 위하여 시료 채취용 여지와 함께 비교여지를 세 장을 추가로 준비하여 보정하였다. 수용성 이온성분들 (Na^+, Mg^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+)의 농도를 측정하기 위하여 이온크로마토그래피 (IC, Dionex ICS-1000)를 이용하였다.

원소성분의 분석은 미국 Harvard 대학 (Boston, MA)에 의뢰하여 다른 분석방법보다 원소 검출능력이 뛰어난 XRF를 이용하여 분석하였다 (Kang *et al*., 2011b). 전체 원소들에 대하여 감도를 최대화하기 위하여 단일 분석 시 여러 가지의 각기 다른 분석조건을 이용하였다. 측정항목은 Na부터 U까지이며 시료 중 검출한계 이상의 원소는 47개 원소들이며, 공시료 (blank filter) 분석에 의하여 검출된 원소의 농도를 보정한 후, 여지 채취면적을 곱하고, 여지를 통과한 공기량으로 나누어 대기 중 농도를 구하였다. XRF를 이용하여 분석한 결과 최대로 검출된 성분은 Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, W, Au, Hg, Tl, Pb 등 47가지 성분이 검출한계 이상으로 검출되었다.

유기탄소와 원소탄소의 분석은 미국 Harvard 대학 (Boston, MA) 분석센터를 통해 실시하였고 Sunset Inc가 개발한 NIOSH 5040 OC/EC 분석기가 사용되었다. 유기탄소의 열분해로 인해 생성된 원소탄소의 양을 보정하기 위해서 빛 투과 성질을 응용한 TOT 방법이 적용되었다. 분석기의 검량선을 점검하기 위해서 3개의 공시험 석영 여과지에 수용액상의 sucrose를 각각 28.5 μg, 57.0 μg, 그리고 85.5 μg을 주입한 후 농도를 분석

하여 분석기의 선형선을 점검하였다. 분석에 사용된 석영 여과지의 크기는 1.5 cm^2이었다. 최종 유기탄소/원소탄소의 값은 단위 cm^2당 얻은 분석치를 ($\mu g/cm^2$) 실제 석영 여과지에 채취된 면적에 곱해서 얻었다.

탄소 성분 채취를 위해 직경 47 mm의 석영여과지 (Quartz fiber filter, Whatman사제)를 사용하였다. 사용 전에 여과지에 잔존하는 오염물질(탄소성분)을 제거하기 위하여 650°C에서 3시간 동안 전처리 한 후 페트리 디쉬에 밀봉하여 사용 전까지 냉장 보관하였다. 이들 여과지 중 3장은 공시험용 여과지로 사용하였으며 채취된 시료의 탄소성분 정량화시 공시험용 여과지의 값을 보정해 주었다.

2.3 배출원 구성물질 성분비

CMB 수용모델을 활용하기 위해서는 수용지점에 영향을 미치고 있는 주요 $PM_{2.5}$ 배출원에 대한 배출원 구성물질 성분비(source profile) 자료가 필요하다. 본 연구에서 충주지역에 영향을 미칠 수 있는 배출원을 조사한 결과 토양, 자동차(가솔린 및 디젤), 충주산업단지의 산업용 보일러, 충주시 소각로 등이 주요한 배출원으로 볼 수 있으며 다른 도시지역과 달리 충주시는 과거 중원군과 통합되어 주변의 농촌지역 면적이 상당히 넓기 때문에 식물연소로 인한 배출원 또한 주요 배출원으로 볼 수 있으며 다음으로 도시지역의 대기 중에서 생성되는 이차입자 등이 주요한 배출원으로 파악되었다. 이와 같은 결과를 바탕으로 초미세먼지 배출원으로는 토양, 가솔린 자동차, 디젤 자동차, 식물연소 (biomass burning), 소각로, 산업용 보일러, 이차입자 등으로 선정하였으며 $PM_{2.5}$ 배출원 구성물질 성분비 자료는 본 연구진이 국내의 산업단지 인근에 위치한 도시지역에 CMB 수용모델 적용을 위하여 개발된 배출원 구성물질 성분비 자료를 사용하였으며(Lee *et al*., 2010) 이차입자인 ammonium sulfate와 ammonium nitrate에 대한 배출원 구성물질 성분비 자료는 미국 EPA에서 보고된 자료를 이용하였다(Watson *et al*., 1994). 배출원 중 도로먼지는 자동차 및 토양과 심각한 공선성을 나타내어 제외하였으며, meat cooking은 biomass burning과 유사성을 보이기 때문에 대표적으로 biomass burning 구성비를 사용하였다. 본 연구에서 사용한 전체 배출원 구성물질 성분비 자료는 표 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

수용지점인 충주시 칠금동 시료채취지점에서 봄~겨울철(총측정횟수 28회)에 측정한 $PM_{2.5}$, 이온, 산성가스, 탄소 및 원소성분들에 대한 결과를 요약하여 표 2에 나타내었다.

3.1 초미세먼지 및 수용성성분 농도 특성

봄, 여름 가을 그리고 겨울철에 걸쳐서 측정된 $PM_{2.5}$의 평균농도는 연평균 48.2 $\mu g/m^3$ (16.0 ~ 75.6 $\mu g/m^3$)이었다. 본 연구에서 측정된 $PM_{2.5}$의 농도는 미국 EPA의 NAAQS $PM_{2.5}$ 기준농도인 15 $\mu g/m^3$ (연평균)과 비교해 볼 때 3배 이상에 해당되는 농도였으며 2015년 적용되는 우리나라 초미세먼지 기준농도인 25 $\mu g/m^3$ (연평균)에 비교해 볼 때 2배에 해당되는 농도임을 알 수 있다(http://www.nier.go.kr/NIER/EgovMovePage.do?linkPage=/kor/nf/ nier-nf-03).

본 연구에서 측정된 $PM_{2.5}$ 농도를 국내 · 외의 결과와 비교하여 표 3에 나타내었다. 표 3에서 충주시 초미세먼지의 농도는 외국의 주요 도시인 뉴욕(13.64 $\mu g/m^3$)과 시카고(23.3 $\mu g/m^3$)에 비해 높은 농도를 나타내었다.

또한 국내의 대도시인 서울에서 여러 연구자들에 의해 측정된 측정결과인 42.8 ~ 48.5 $\mu g/m^3$과 유사한 농도를 나타내었으며 내륙지역의 광주, 춘천, 수원 등에서 측정된 $PM_{2.5}$ 농도인 40.4, 36.8, 46.3 $\mu g/m^3$에 비하여도 높은 농도를 나타내었다(표 3).

각 계절별 $PM_{2.5}$의 농도 특성을 파악하기 위하여 계절별(봄, 여름, 가을, 겨울) 농도를 비교한 결과 가을철 (52.6 $\mu g/m^3$) > 봄철 (47.7 $\mu g/m^3$) > 여름철 (47.6 $\mu g/m^3$) > 겨울철 (44.8 $\mu g/m^3$)의 순으로 나타났다. 일반적으로 초미세먼지의 경우 가을철과 겨울철이 높고 여름철이 낮아지는 계절 변동 특성을 나타내는데(Kang *et al*., 2006; Lee *et al*., 1999), 충주시 초미세먼지의 농도는 계절 변동 특성을 나타내지 않고 여름철의 농도가 봄과 가을철 농도와 유사하였으며 겨울철이 가장 낮은 농도 값을 보였다. 겨울철에 가장 낮은 농도를 나타낸 것은 1월 9일 초미세먼지의 농도가 16.0 $\mu g/m^3$으로 낮게 나타났는데 자료의 수가 적기 때문에 평균 농도에 영향을 크게 미쳐서 농도가 낮게 나타났다.

$PM_{2.5}$ 중 주요한 이온성분인 SO_4^{2-}와 NO_3^-의 연평균 농도는 각각 평균 10.14, 9.84 $\mu g/m^3$이었고, 측정 농도

Table 1. Source profiles for soil, gasoline and diesel vehicles, biomass burning, incinerator, industrial, ammonium sulfate, and ammonium nitrate. (unit: wt %)

Species	Soil	Gasoline	Diesel	Biomass burning	Incinerator	Boiler	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4NO_3
Na	0.104	0.768	0.019	0.208	2.185	1.990	0.000	0.000
Mg	0.773	0.328	0.005	0.070	0.582	0.501	0.000	0.000
Al	4.912	0.311	0.010	0.094	1.050	0.000	0.000	0.000
Si	7.352	0.560	0.043	0.016	1.151	0.134	0.000	0.000
P	0.026	1.114	0.131	0.000	0.028	0.000	0.000	0.000
S	0.166	1.346	0.635	0.520	1.810	14.85	24.27	0.000
Cl	0.045	0.162	0.024	1.360	23.611	0.242	0.000	0.000
K	1.693	0.276	0.017	1.704	9.482	0.055	0.000	0.000
Ca	4.251	2.676	0.174	0.020	8.609	0.050	0.000	0.000
Ti	0.457	0.059	0.000	0.000	0.254	0.000	0.000	0.000
V	0.000	0.002	0.000	0.000	0.003	0.537	0.000	0.000
Cr	0.010	0.018	0.001	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000
Mn	0.279	0.075	0.002	0.001	0.048	0.000	0.000	0.000
Fe	13.990	1.499	0.045	0.007	1.800	0.314	0.000	0.000
Ni	0.002	0.009	0.005	0.001	0.000	1.122	0.000	0.000
Cu	0.009	0.119	0.011	0.003	0.095	0.000	0.000	0.000
Zn	0.237	1.008	0.218	0.027	1.219	0.033	0.000	0.000
Br	0.001	0.004	0.002	0.010	0.228	0.000	0.000	0.000
Cd	0.003	0.091	0.006	0.010	0.033	0.000	0.000	0.000
Pb	0.029	0.039	0.002	0.009	0.404	0.000	0.000	0.000
NO_3^-	0.045	3.039	0.802	2.304	0.000	0.143	0.000	77.50
SO_4^{2-}	0.014	3.646	1.466	0.768	5.919	31.78	72.70	0.000
NH_4^+	0.053	3.501	0.374	1.387	0.234	2.203	27.30	22.50
Na^+	0.034	1.715	0.130	0.216	8.523	1.586	0.000	0.000
Cl^-	0.137	2.032	0.185	1.177	26.251	0.263	0.000	0.000
K^+	0.049	0.879	0.119	1.926	8.724	0.055	0.000	0.000
Mg^{2+}	0.013	0.242	0.014	0.052	0.191	0.009	0.000	0.000
Ca^{2+}	0.034	5.119	0.243	0.513	6.519	0.610	0.000	0.000
OC	2.844	38.32	25.95	53.648	3.934	1.743	0.000	0.000
EC	0.000	4.22	54.48	16.247	0.000	2.129	0.000	0.000

범위는 각각 1.41～26.25 μg/m^3, 1.81～23.21 μg/m^{3}이었다. NH_4^+의 평균 농도는 6.14 μg/m^{3}이었고, 최소와 최대농도는 각각 1.45, 12.41 μg/m^{3}으로 나타났다(표 2). $PM_{2.5}$ 중 주요 수용성 이온인 SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^-이 각각 평균적으로 21%, 13%, 20%로 $SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+$ 순으로 나타났으며, 초미세먼지에 대한 전체 수용성 이온성분이 차지하는 비율은 54%로 매우 높은 비율을 나타내고 있다. 충주시 이온성분의 평균 농도는 그림 2에 나타낸 바와 같이 국 · 내외의 주요 도시지역 측정농도에 비하여 높은 농도를 나타내고 있음을 알 수 있다(표 3). 이와 같이 초미세먼지 중 이온성분의 농도가 국내 타 도시지역에 비하여 매우 높게 나타났으며, 이는 수용성 이온인 SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^-이 상당부분 대기 중에서 생성된 이차입자의 비율이 높기 때문에 충주시 초미세먼지 중 많은 부분이 외부지역에서 이송되어 영향을 미치는 것으로 판단된다.

SO_4^{2-}의 계절별 평균 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 12.06, 13.22, 8.90, 6.37 μg/m^{3}으로 일반적인 도시지역의 경우 겨울철에 높고 여름에 낮은 계절 변동을 보이는 반면(Kang *et al*., 2006) 본 연구에서는 봄과 여름이 높고 가을과 겨울철이 낮아지는 계절 변동 특성을 보였다. NH_4^+의 계절별 평균 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 6.50, 7.09, 5.74, 5.23 μg/m^{3}으로 여름철에 높아지는 양상을 보여 일반적으로 온도조건에 의해 여름철이 낮고 온도가 낮은 가을과 겨울에 높아지는 패턴과 다른 변동을 나타내었다. NO_3^-는 각각 12.86,

Table 2. Summary of $PM_{2.5}$ components at the receptor site.

Species	Concentration (μg/m^3)			
	Mean	SD	Min	Max
$PM_{2.5}$	48.2	12.7	16.0	75.6
NO_3^-	9.84	5.61	1.81	23.21
SO_4^{2-}	10.14	5.73	1.41	26.25
NH_4^+	6.14	2.61	1.45	12.41
HNO_2	3.644	2.200	0.025	9.373
HNO_3	0.651	0.623	0.000	2.715
SO_2	4.628	3.858	0.070	12.740
NH_3	6.178	3.121	0.427	12.604
OC	5.84	2.37	2.90	12.55
EC	1.79	0.56	1.04	3.31
Na	0.267	0.102	0.058	0.448
Mg	0.064	0.032	0.000	0.111
Al	0.201	0.110	0.057	0.570
Si	0.348	0.159	0.120	0.727
S	3.845	1.761	0.683	8.270
Cl	0.650	0.716	0.027	2.746
K	0.412	0.155	0.162	0.802
Ca	0.158	0.089	0.047	0.438
Ti	0.018	0.008	0.007	0.038
V	0.003	0.002	0.000	0.009
Cr	0.002	0.001	0.000	0.004
Mn	0.019	0.007	0.007	0.036
Fe	0.314	0.105	0.156	0.632
Ni	0.002	0.001	0.000	0.004
Cu	0.011	0.004	0.005	0.020
Zn	0.114	0.046	0.049	0.257
As	0.001	0.002	0.000	0.009
Se	0.002	0.002	0.000	0.008
Br	0.012	0.007	0.000	0.028
Pb	0.055	0.022	0.015	0.099

3.85, 12.02, 10.64 μg/m^{3}이었다(그림 3). NO_3^-는 여름철에 비하여 봄과 가을철에 3배 이상 높은 농도를 나타내었는데, 이는 NH_3-HNO_3-NH_4NO_3 평형조건이 온도가 높은 여름철에는 가스상으로 이동하여 NH_3와 HNO_3 농도가 높아지고 온도가 낮은 겨울철에는 고체상태인 NH_4NO_3가 많이 생성되기 때문에 나타난 결과로 보여진다. 전체측정기간에 대한 수용성 이온성분의 농도변화는 그림 3과 같다.

3. 2 초미세먼지 탄소 농도 특성

충주시에서 측정한 봄, 여름, 가을, 겨울철 초미세먼지 중 탄소농도를 표 4와 그림 4에 나타내었다. OC의 농도는 2.90 ~ 12.55 μg/m^{3}으로 평균은 5.84 μg/m^{3}으로 초미세먼지의 12.1%를 차지하였으며, EC의 농도는 1.04 ~ 3.31 μg/m^{3}으로 평균은 1.79 μg/m^{3}으로 초미세먼지의 3.7%를 차지하였다. OC의 농도는 국내의 청주와 서울 등에서 측정된 농도와 유사하였으나 외국의 주요 도시와 비교하여 보면 자동차로 인한 대기오염이 심한 베이징이나 캘리포니아와 같은 대도시에 비하여 OC 농도가 낮게 나타났다. EC의 농도는 국내 · 외의 연구결과에 비하여 매우 낮은 수치를 나타내었다. EC는 대부분이 자동차나 연소시설 등에서 직접 대기 중으로 배출되는 1차 오염물질의 기여도가 높은 것으로 알려져 있다. 따라서 이와 같이 EC의 농도가 낮은 것은 충주지역에서 직접적인 배출량이 타 도시에 비하여 작기 때문에 농도가 낮게 나타난 것으로 판단된다. 그림 4에서 전체 측정자료에 대한 OC와 EC의 상관계수

Table 3. Data comparison with other studies in different locations.

Category	Location	Conc.(μg/m^3)								References
		$PM_{2.5}$	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	HNO_2	HNO_3	SO_2	NH_3	
Metropolitan										
	Seoul	42.8	7.1	7.5	5.5					Kim *et al.*(2007)
	Seoul	48.5	7.59	6.46	3.26	5.49	1.23	7.35	4.46	Kang *et al.*(2006)
	Seoul	43.2								Jung and Han (2008)
	New York	13.64	2.00	3.91	1.756					Qin *et al.*(2006)
	Chicago	23.3	4.21	5.55	2.74	0.99	0.81	21.2	1.63	Lee *et al.*(1993)
	Mexico	46.9	3.12	7.49	3.68					Vega *et al.*(2011)
	Beijing	55.4								Yu *et al.*(2013)
City										
	Gwangju	40.4	8.18	9.86	6.02					Son *et al.*(2015)
	Chuncheon	36.8	3.38	5.48	3.97					Jung and Han(2008)
	Suwon	46.3	4.35	6.69	2.78					Lee *et al.*(2009)
	Chungju	48.2	9.84	10.14	6.14	3.64	0.65	4.63	6.18	This study

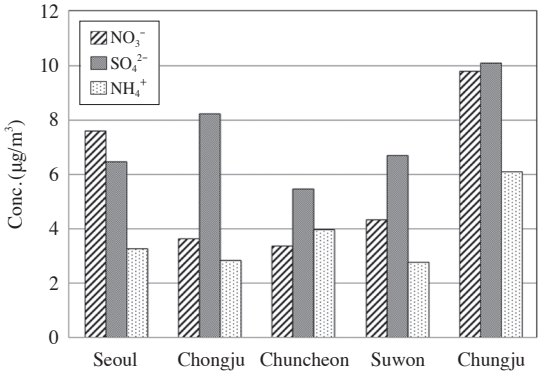

Fig. 2. Concentrations of major ionic species in $PM_{2.5}$.

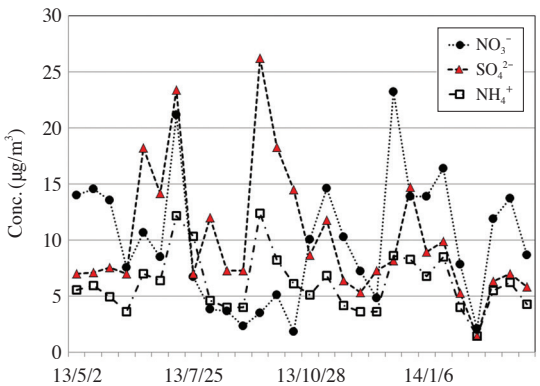

Fig. 3. The daily NO_3^-, SO_4^{2-} and NH_4^+ concentrations during the whole sampling period.

는 0.91로 높은 상관관계를 나타내어 OC와 EC의 배출원이 상당부분 관련이 된다는 것을 나타내고 있음을 알 수 있으며 탄소농도의 일변화는 겨울철에 가장 높았으며 봄철과 가을철에도 비교적 높은 농도를 보였으며 여름철에는 낮은 농도를 보이며 변화가 작게 나타났다(그림 4).

3. 3 초미세먼지 원소 농도 특성

분석 대상 원소성분 중 농도가 가장 높게 나타난 성분은 S으로 평균 3.845 μg/m^{3}으로 나타났으며, 이는 초미세먼지의 8.0%에 해당된다. 그 다음으로 높은 농도를 나타낸 성분은 Cl, K, Si, Fe, Na, Al, Ca이었으며, 각각의 평균 농도는 0.650, 0.412, 0.348, 0.314, 0.267, 0.201, 0.158 μg/m^{3}이었다. 또한 미량이지만 중금속인 Zn과

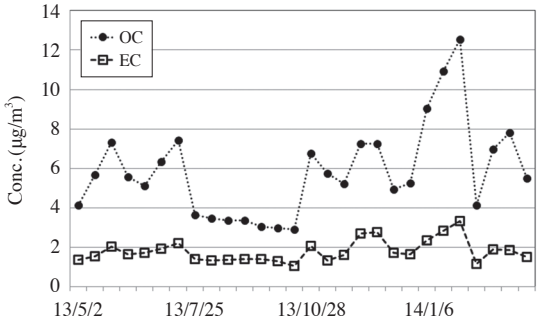

Fig. 4. The daily OC and EC concentrations during the whole sampling period.

Table 4. Comparison of EC and OC studies for $PM_{2.5}$.

Sampling location	Conc. (μg/m^3)			Reference
	OC	EC	OC/EC	
Beijing	9.1	3.6	2.53	Yang *et al.* (2011)
California (Mira Loma)	10.8	2.1	5.2	Na *et al.* (2004)
Mexico city	6.4	2.1	3.0	Yu *et al.* (2009)
Chongju	4.99	4.44	1.12	Lee and Kang (2000)
Seoul	12.8	5.98	2.14	Kang *et al.* (2006)
Chungju	5.84	1.79	3.26	This study

Pb의 농도는 각각 0.114, 0.055 μg/m^{3}으로 나타났다.

본 연구에서 높은 농도를 나타낸 S은 화석연료의 연소에 기인하는 대표적인 성분으로 보여지고 Si, Fe, Al, Ca 등은 주로 토양기원을 갖는 원소로 알려져 있다(Lee *et al.*, 2005). 계절별 금속성분 농도 특성을 살펴보면, 봄철 측정기간 중 가장 높은 농도를 보이는 성분들은 Al, Mg, Si, Fe 및 Ca으로 주로 토양기원을 갖는 원소들로 주로 봄철에 높은 농도를 나타내고 있으며, Cl, K, Zn, Pb 성분들은 주로 인위적인 배출원에 기인하는 것으로 알려진 원소들로 Cl은 겨울철에 가장 높은 농도를 나타내었는데 이는 겨울철에 사용하는 염화칼슘과 관련성이 있는 것으로 판단된다. Zn과 Pb은 계절 변동이 적은 것이 특징으로 자동차와 관련되는 것으로 판단된다. 주요 원소의 계절 변동 특성은 그림 5와 같다.

3. 4 배출원 기여도 추정

본 연구에서 충주시 초미세먼지의 배출원 기여도 산

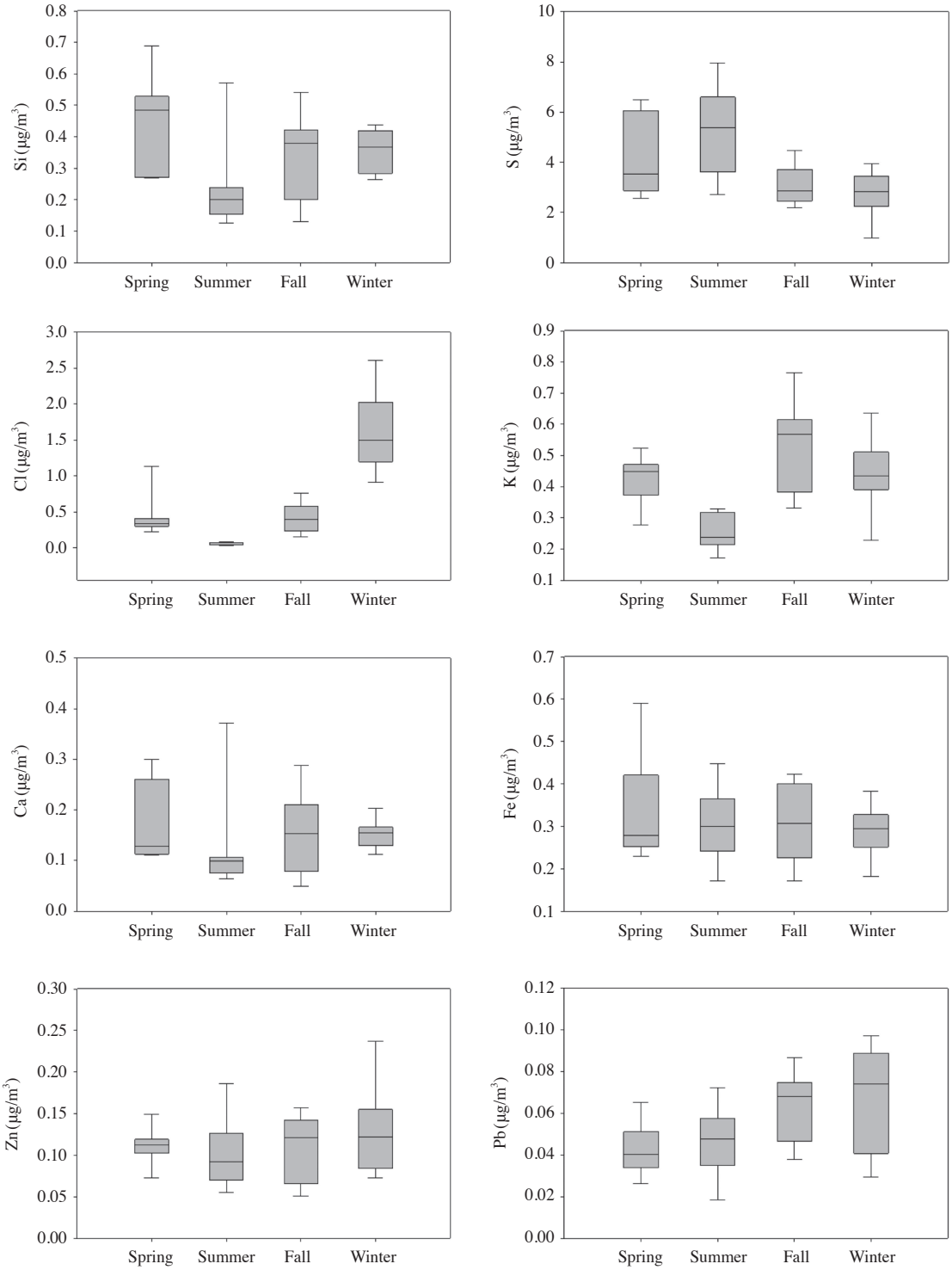

Fig. 5. Seasonal variation of major element.

Table 5. Seasonal variation of source contribution for $PM_{2.5}$.

Component	Concentration (mean ± SE in μg/m^3)				
	Spring	Summer	Fall	Winter	Annual
Soil	1.0 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.8 ± 0.1
Biomass-burning	3.9 ± 1.1	4.3 ± 0.1	4.3 ± 1.3	7.9 ± 1.5	5.3 ± 1.0
Gasoline vehicle	8.3 ± 0.7	9.9 ± 0.9	8.1 ± 0.5	8.9 ± 0.7	8.8 ± 0.7
Diesel vehicle	1.4 ± 0.8	5.0 ± 0.8	1.4 ± 0.9	0.9 ± 0.9	2.1 ± 0.9
Municipal incinerator	1.9 ± 0.4	0.4 ± 0.2	1.4 ± 0.1	3.1 ± 0.2	1.7 ± 0.2
Industrial boiler	0.7 ± 0.6	0.1 ± 0.1	8.6 ± 3.9	0.1 ± 0.1	2.9 ± 1.2
Secondary sulfate [$(NH_4)_2SO_4$]	15.2 ± 1.4	19.7 ± 1.4	6.9 ± 2.2	8.9 ± 0.7	12.7 ± 1.5
Secondary nitrate [NH_4NO_3]	14.3 ± 1.9	4.6 ± 0.7	14.9 ± 1.9	12.5 ± 1.6	11.5 ± 1.5
Coal-fired power plants	1.9 ± 0.2	1.0 ± 0.2	1.3 ± 0.2	1.4 ± 0.2	1.4 ± 0.2
Total predicted	48	41	48	43.6	45
Measured	48	48	53	44.8	48
R-square	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Chi-square	1.4	1.5	1.2	1.2	1.4
Percent mass (%)	101	86	91	99	94

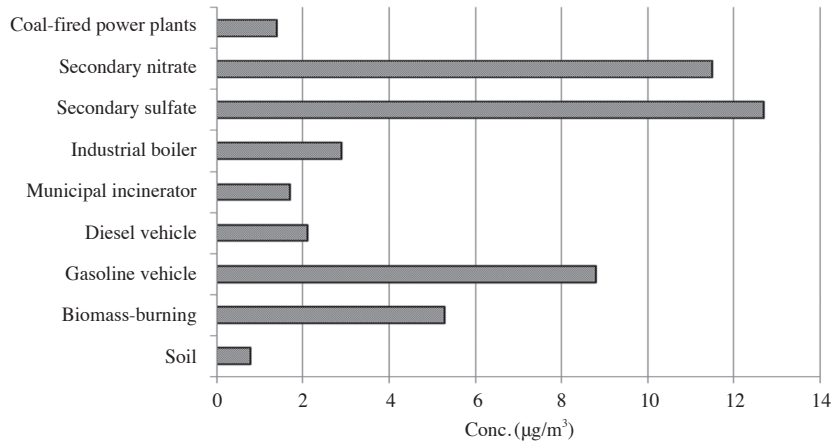

Fig. 6. Average concentrations of source contributions to ambient $PM_{2.5}$ in Chungju.

정을 위해 수용모델의 한 종류이면서 최근에 미국 EPA에서 성능을 향상시킨 CMB8 (chemical mass balance, version 8.0) 수용모델을 이용하였다.

CMB 수용모델 결과의 검증은 CMB8에 출력된 결과들을 이용하여 검증할 수 있는 모델내 진단방법을 활용하여 자체 검증하였다. 본 연구에서 사용한 CMB8의 진단방법은 R-square로 계산된 성분농도의 분산으로써 설명될 수 있는 측정농도의 분산비로 R-square값이 0.8 ~ 1.0의 범위를 가지는지 확인하였고 Chi-square는 각 성분에 대한 측정농도와 계산농도간 오차의 제곱을 가중합계한 것으로 측정농도와 계산농도는 매우 잘 일치한다고 판단되는 1과 2사이에 값인지를 확인하였다. 다음으로 Percent mass는 측정된 중량농도에 대한 모델에 의해서 구해진 각 SCE (source contribution estimates)의 합의 비율로 80 ~ 120% 범위를 가지는지 확인하였다.

표 5에 충주시 초미세먼지에 대해 각 배출원별 기여도를 구한 결과를 계절별로 나타내었다. 표 5에서 보면, 앞서 언급한 CMB8 수용모델의 자체적인 진단요소인 R-square, Chi-square, Percent mass 등이 적절한 값의 범위임을 알 수 있다.

그림 6에는 모델수행결과 $PM_{2.5}$에 대한 배출원별 평

균농도에 대한 기여도를 나타내었다. 표 5에서 CMB 수용모델을 통한 모델 수행 결과는 토양, 가솔린 자동차, 디젤 자동차, 식물연소(biomass burning), 소각로, 산업용 보일러, 이차입자 등 8개 배출원들에서 측정치의 93%의 초미세먼지에 대하여 배출원 기여도가 추정되었다. 초미세먼지에 기여도가 가장 높은 부문은 황산암모늄과 질산암모늄으로 각각 초미세먼지 중 12.7 (26.5%), 11.5 (24.0%) μg/m^{3}이었으며 가솔린 자동차, 식물연소, 산업용 보일러 등이 각각 8.8 (18.3%), 5.3 (11.0%), 2.9 (6.0%) μg/m^{3}으로 높게 나타났다. 기여도가 가장 높은 황산암모늄은 여름철과 봄철에 각각 19.7, 15.2 μg/m^{3}으로 높게 나타났으며 상대적으로 가을철(15.2 μg/m^3)에 가장 낮은 기여도를 나타내었다. 질산암모늄의 기여도는 봄, 가을, 겨울철에 각각 14.3, 14.9, 12.5 μg/m^{3}으로 유사한 기여도를 나타낸 반면에 여름철에는 4.6 μg/m^{3}으로 가장 낮은 기여도를 나타내었다. 이는 질산암모늄의 경우 기온이 올라가는 여름철에는 이차입자의 생성이 억제되었기 때문에 나타난 결과로 생각된다. 식물연소는 겨울철에 7.9 μg/m^{3}으로 타 계절에 비하여 두 배 높은 기여도를 나타내었다. 이와 같은 결과는 충주지역 주변지역에서 농업잔재물 소각에 의한 기여가 높았기 때문에 나타난 결과로 판단된다. 초미세먼지에 대한 수용모델을 수행한 결과 가스상물질이 대기 중에서 반응에 의해 생성된 이차오염물질인 황산암모늄과 질산암모늄의 기여도가 타 배출원에 비하여 높게 나타났으며 이와 같은 결과는 수도권이나 중국 등의 외부지역에서 배출된 대기오염물질이 중, 장거리 이동에 의해 충주시에 많은 영향을 미치고 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 CMB 수용모델을 이용하여 충주지역에 영향을 미치는 초미세먼지($PM_{2.5}$)에 대한 배출원 기여도추정 연구를 2013년 5월부터 2014년 1월까지 사계절에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 충주시 초미세먼지 농도는 연평균 48.2 μg/m^{3}으로 대기환경기준의 두 배 높은 농도를 나타내었으며 초미세먼지 중 수용성 이온성분의 비율이 54.2%로 매우 높은 비율을 나타내었다.

2) OC의 농도는 국내 도시지역과 유사한 농도를 나타낸 반면에 EC의 농도는 1.79 μg/m^{3}으로 국내외 도시지역에 비하여 매우 낮게 나타나 충주시에서 직접적인 배출량이 상대적으로 다른 도시에 비하여 낮은 것으로 나타났으나 OC/EC 비율이 3.26으로 높은 것으로 볼 때 이차입자 생성에 의한 OC 기여가 높은 것으로 추정된다.

3) 원소성분 중 S의 농도가 초미세먼지의 8.0%를 차지하는 높은 비율을 나타내었으며 다음으로 Cl, K 등이 높게 나타났으며 이는 화석연료 등의 인위적인 배출원과 식물연소배출원 기여가 높았기 때문에 나타난 결과로 판단된다.

4) CMB 수용모델 수행을 위한 $PM_{2.5}$ 배출원 구성물질 성분비 자료는 토양, 가솔린 자동차, 디젤 자동차, 식물연소(biomass burning), 소각로, 산업용 보일러, 황산암모늄, 질산암모늄 등 8개 배출원 자료를 이용하여 수행하였으며 모델수행 결과 자체 진단요소인 R-square, Chi-square, Percent mass의 값들이 유의한 수준으로 평가되었다.

5) 초미세먼지에 대한 배출원 기여도는 황산암모늄(26.5%)＞질산암모늄(24.0%)＞가솔린 자동차(18.3%)＞식물연소(11.0%)＞산업용 보일러(6.0%)＞디젤 자동차(4.4%) 등의 순으로 높게 나타났다. 수용모델 결과에 의하면 초미세먼지에 대한 이차오염물질의 기여도가 타 배출원에 비하여 높게 나타났으며 이와 같은 결과는 수도권이나 중국 등의 외부지역에서 배출된 대기오염물질이 중, 장거리 이동에 의해 충주시에 많은 영향을 미치고 있는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 충북녹색환경지원센터의 2013년도 연구개발사업 지원에 의해 이루어진 것이며, 이에 감사드립니다.

References

Dockery, D.W., C.A. Pope, X.P. Xu, J.D. Spengler, J.H. Ware,

M.E. Fay, B.G. Ferris, and F.E. Speizer (1993) Association between air pollution mortality in 6 United States cities, New Engl. J. Med., 329, 1753-1759.

Jung, J.-H. and Y.-J. Han (2008) Study on characteristics of $PM_{2.5}$ and its ionic constituents in Chuncheon, Korea, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 24(6), 682-692. (in Korean with English abstract)

Kang, B.-W., H.S. Lee, and H.-K. Kim (1997) A seasonal variation of acidic gases and fine particle species in Chongju area, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 13(5), 333-343. (in Korean with English abstract)

Kang, B.-W., M.-H. Jeong, J.-M. Jeon, and H.S. Lee (2011a) The characteristics of $PM_{2.5}$ and acidic air pollutants in the vicinity of industrial complexes in Gwangyang, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 27(1), 16-29. (in Korean with English abstract)

Kang, B.-W., S.-C. park, I.-J. Yeon, J.-M. Jeon, and H.S. Lee (2011b) Comparative study of elemental analysis methods in the atmospheric fine particulate matter ($PM_{2.5}$) for the application of CMB receptor model, J. Korean Soc. Environ. Anal., 14(4), 198-205. (in Korean with English abstract)

Kang, C.-M., B.-W. Kang, and H.S. Lee (2006) Source identification and trends in concentrations of gaseous and fine particulate principal species in Seoul, South Korea, J. A & WMA, 56, 911-921.

Kim, H.S., J.B. Huh, K.H. Philip, M.H. Thomas, and S.M. Yi (2007) Characteristics of the major chemical constituents of $PM_{2.5}$ and smog event in Seoul, Korea in 2003 and 2004, Atmos. Environ., 41(32), 6762-6770.

Lee, H.S. and B.-W. Kang (2000) Seasonal characteristics of elemental and organic carbon concentrations in fine particles ($PM_{2.5}$), J. Korean Soc. Atmos. Environ., 16(2), 103-111. (in Korean with English abstract)

Lee, H.S., B.-W. Kang, and J.-M. Jun (2010) A study on the fine particle ($PM_{2.5}$) characteristics and reduction program of industrial complex using the chemical mass balance (CMB) receptor model, NRF R01-2007-000-20313-0 Final Report, 45-48. (in Korean with English abstract)

Lee, H.S., C.-M. Kang, B.-W. Kang, and H.K. Kim (1999) Seasonal variations of acidic air pollutants in Seoul, South Korea, Atmos. Environ., 33, 3143-3152.

Lee, H.S., C.-M. Kang, B.-W. Kang, and S.-K. Lee (2005) A study on the $PM_{2.5}$ source characteristics affecting the Seoul area using a chemical mass balance receptor model, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 21(3), 329-341. (in Korean with English abstract)

Lee, H.S., R.A. Wadden, and P.A. Scheff (1993) Measurement and evaluation of acid air pollutants in Chicago using an annular denuder system, Atmos. Environ., 27A(4), 543-553.

Lee, H.-W., T.-J. Lee, and D.-S. Kim (2009) Identifying ambient $PM_{2.5}$ sources and estimating their contributions by using PMF: separation of gasoline and diesel automobile sources by analyzing ECs and OCs, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 25(1), 75-89. (in Korean with English abstract)

Na, K.-S., A.A. Sawant, C. Song, and D.R. Cocker III (2004) Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside county, California, Atmos. Environ., 38, 1345-1355.

Park, S.-C., I.-J. Yeon, B.-R. Cho, J.-S. Cho, and B.-W. Kang (2008) A study on the atmospheric environmental capacity in Chungju area, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 24(1), 122-127. (in Korean with English abstract)

Pope, C.A., M.J. Thun, M.M. Namboodiri, D.W. Dockery, J.S. Evans, F.E. Speizer, and C.W. Heath (1995) Particulate air pollution as a preditor of martality in a prospective-study of U.S. adults, Am. J. Respir. Crit. Care Med., 151, 669-674.

Qin, Y., E. Kim, and P.K. Hopke (2006) The concentrations and sources of $PM_{2.5}$ in metropolitan New York city, Atmos. Environ., 40, S312-S332.

Schwartz, J., D.W. Dockery, and L.M. Neas (1996) Is daily mortality associated specifically with fine particles?, J. Air & Waste Manage. Assoc., 46, 927-939.

Schwartz, J., D.W. Dockery, L.M. Neas, D. Wypij, J.H. Ware, J.D. Spengler, P. Koutrakis, F.E. Speizer, and B.G. Ferris (1994) Acute effects of summer air pollution on respiratory sympton reporting in children, Am. J. Respir. Crit. Care Med., 150, 1234-1242.

Son, S.-C., M.-S. Bae, and S.-S. Park (2015) Chemical characteristics and formation pathways of humic like substances (HULIS) in $PM_{2.5}$ in an urban area, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 31(3), 239-254. (in Korean with English abstract).

Thurston, G.D., K. Ito, C.G. Hayes, D.V. Bates, and M. Lippmann (1994) Respiratory hospital admissions and summertime haze air pollution in Toronto, Ontario: Considerration of the role of acid aerosols, Environ. Res., 65, 271-290.

Vega, E., H. Ruiz, S. Escalona, A. Cervantes, D. Lopz-Veneroni, E. Gonzalez-Avalos, and G. Sanchez-Reyna (2011) Chemical composition of fine particles in

Mexico city during 2003-2004, Atmospheric Pollution Research, 2, 477-483.

Watson, J.G., J.C. Chow, Z. Lu, E.M. Fujita, D.H. Lowenthal, and D.R. Lawson (1994) Chemical mass balance source apportionment of PM_{10} during the Southern California Air Quality Study, Aerosol Sci. Technol., 21, 1-36.

Yang, F., L. Huang, F. Duan, W. Zhang, K. He, Y. Ma, J.R. Brook, J. Tan, Q. Zhao, and Y. Cheng (2011) Carbonaceous species in $PM_{2.5}$ at a pair of rural/urban sites in Beijing, 2005-2008, Atmos. Chem. Phys., 11, 7893-7903.

Yu, L., G. Wang, R. Zhang, L. Zhang, Y. Song, B. Wu, X. Li, K. An, and J. Chu (2013) Characterization and source apportionment of $PM_{2.5}$ in an urban environment in Beijing, Aerosol and Air Quality Research, 13, 574-583.

Yu, X.Y., R.A. Cary, and N.S. Laulainen (2009) Primary and secondary organic carbon downwind of Mexico city, Atmos. Chem. Phys., 9, 6793-6814.