

碩士學位論文

CMB모델을 이용한 제주지역 대기중
미세분진의 오염원 규명에 관한 연구



濟州大學校 大學院

제주대학교 중앙도서관
環境工學科 LIBRARY

梁 順 美

2000年 6月

CMB모형을 이용한 제주지역 대기중 미세분진의 오염원 규명에 관한 연구

指導教授 許 喆 九

梁 順 美

이 論 文 을 工 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 提 出 함



2000年 6月

梁 順 美 의 工 學 碩 士 學 位 論 文 을 認 准 함

審 查 委 員 長 이 기 호 印

委 員 감 상 균 印

委 員 허 철 구 印

濟 州 大 學 校 大 學 院

2000年 6月

**A Study on Source Apportionment of
Airborne Particles Using a CMB Receptor
Model in Cheju Area**

Soon-Mi Yang

(Supervised by Professor Chul-Goo Hu)



**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING**

**DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY**

2000. 6

목 차

Summary

I. 서론	1
II. 이론적 배경	3
1. 대기오염물질 오염원 규명방법	3
2. 수용모델	5
2-1. 수용모델의 발전과정	5
2-2. 수용모델의 종류	6
3. CMB 모델	9
3-1. CMB모델의 원리	9
3-2. CMB의 해법	10
3-3. CMB모델의 가정	11
III. 실험 및 분석방법	13
1. PM10 시료 채취	13
2. 시료의 전처리	18
3. 시료의 분석	18
IV. 결과 및 고찰	21
1. PM10 농도분포특성	21
2. PM10의 화학적 조성 특성	23
2-1. 수용성 이온성분의 조성	23
2-2. 미량원소의 조성특성	30

3. CMB모델을 이용한 PM10의 오염원 할당	35
3-1. 모델 입력자료 산정	35
3-2. CMB모델의 안정성 평가	38
3-3. PM10의 오염원 할당 결과	43
V. 결론	56
VI. 참고문헌	58



List of Figures

Fig. 1. Schematic comparison of source assessment methods.	4
Fig. 2. The location of sampling site.	14
Fig. 3. Schematic diagram of 8 stage non-viable cascade impactor	16
Fig. 4. Schematic of cascade impactor stage.	17
Fig. 5. Preparation procedure for water soluble ions and elements.	19
Fig. 6. PM10 concentrations at Site M.	22
Fig. 7. PM10 concentrations at Site U.	22
Fig. 8. Composition of water soluble ions in PM10 at Site M.	24
Fig. 9. Composition of water soluble ions in PM10 at Site U.	26
Fig. 10. Mass fraction of elements at Site M.	33
Fig. 11. Mass fraction of elements at Site U.	34
Fig. 12. CMB application and validation flowchart.	39
Fig. 13. Flowchart for problem identification and correction.	40
Fig. 14. Variation of wind direction for sampling periods.	50
Fig. 15. Source contributions to fine particles at Site M.	52
Fig. 16. Source contributions to fine particles at Site U.	53
Fig. 17. Source contributions to coarse particles at Site M.	54
Fig. 18. Source contributions to coarse particles at Site U.	55

List of Tables

Table 1. Sampling condition	15
Table 2. Analytical method used in this study	19
Table 3. Contribution of sea salt to SO_4^{2-} in PM_{10}	27
Table 4. Mass concentration ratio of each ion species to Na^+ in PM_{10}	28
Table 5. Average element concentration in PM_{10} (ng/m^3)	31
Table 6. List of source profiles applied in Cheju area	36
Table 7. Classified source by the important species	37
Table 8. Stability evaluation of model results	41
Table 9. CMB performance test results for fine particle at Site M	44
Table 10. CMB performance test results for fine particle at Site U	45
Table 11. CMB performance test results for coarse particle at Site M	47
Table 12. CMB performance test results for coarse particle at Site U	48

Summary

The purpose of this study was to measure the concentrations of the trace elements and the water-soluble ions contained in PM10 and to estimate the contributions of emission sources in Cheju area.

For this purpose, the airborne particles were collected by cascade impactors at two sampling sites of Site M and Site U during the 6 months from Sep. 1999 to Feb. 2000. Twenty two elements and 10 major ionic species were analyzed. For the source apportionment in Cheju area based on these data analyzed, the CMB(chemical mass balance) model was adapted in this study.

The range of PM10 concentration was 8.63~42.56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ at Site M and 13.4~45.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ at Site U, respectively. The concentrations of PM10 particles at both sites were greatly fluctuated.

The concentrations of NH_4^+ and Na^+ for cation, and SO_4^{2-} , Cl and NO_3^- for anion were higher than any other cation or anion species. In order to evaluate the effect of sea salt on the chemical constituents of PM10 particles, the normalized mass concentration of each ionic species to Na^+ was calculated. It could be shown that over 90 % of SO_4^{2-} species in the fine particles was attributed to the non-sea salt, while the other water-soluble species were affected by the sea salt and non-sea salt at the same time. This result implies that a large fraction of SO_4^{2-} species within the fine particles results from the anthropogenic sources.

The contents of trace elements were extremely low in the PM10 particles. Among these elements analyzed in this study, S was greatly contained in the fine particles. The average concentration of S was 904.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ at Site M and 1267.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ at Site U, respectively. In coarse particles, Na and Si were the highest species. This indicates the chemical constituents of the coarse particles were attributed to the soil sea salt origins.

From the results of the source apportionment based on the test of the CMB model, the order of the average source contribution is as follow;

In the fine particles, Diesel vehicles(36%), Ammonium sulfate(22%), External combustion of light oil(17%), Marin(8%) at Site M, and Diesel vehicles(28%), Ammonium sulfate(26%), External combustion of light oil(25%), Gasoline vehicles(6%) at Site U.

In the coarse particle, Diesel vehicles(47%), Marin(21%), Soil dust(13%), External combustion of heavy oil(6%) at Site M, and Diesel vehicles(31%), Marin(28%), Soil dust(28%), External combustion of heavy oil(4%) at Site U. It can be shown that the chemical constituents of the coarse particles are affected by the local sources.

I. 서론

대기중 미세입자의 농도에 영향을 미치는 각종 발생원을 정성적으로 파악하고 그 영향을 정량화 하는 작업은 미세입자에 관련된 대기질 관리측면에서 매우 중요하다. 이에 따른 대기오염물질의 오염원 규명방법은 크게 오염원 중심모델과 착지점 중심모델로 구분되며, 그 중 오염원 중심모델로서 분산모델(dispersion model)은 대기의 이류, 확산, 배출에 관한 변화의 효과를 모사화(simulate)한 수학적 표현에 의하여 오염원의 영향을 예측하는데 적용되었다. 따라서, 분산모델은 오염원의 영향을 예측하는데서 부터 시작되며(Thurston and Lioy, 1987), 다양한 오염원에 대하여 대기오염물질의 수용체에서의 영향을 예측하기 위하여 오염물 배출량, 기상자료, 지형특색이 입력자료로 사용되었다. 하지만, 이러한 방법들은 각 평가 대상지역마다 다변하는 기상조건 및 복잡한 지형조건을 고려할 수 없을 뿐만 아니라 fugitive process emission과 먼지로부터의 기여도를 포함시키지 않기 때문에 확산모델이 정확하다 하더라도 모델결과에 대한 신뢰도가 문제가 되곤한다.

이러한 분산모델의 한계성 및 결점 때문에 대기오염물질의 환경기준 목표 달성을 위한 새로운 기술개발 차원에서 착지점모델로서 수용모델(receptor model)이라는 새로운 도구가 개발되었다. 수용모델은 수용지점에서 분석된 에어로졸의 화학적 구성비, 입자크기, 입자형태, 농도변화 등의 물리화학적 특성을 오염원의 특성과 관련시켜 그 수용지점에 영향을 미치는 오염원을 추정해내는 모델이다.

현재 사용중인 수용모델은 검경적 방법, 화학적 방법, 물리적 방법으로 구분되는데, 검경적 방법과 물리적 방법은 짧은 시간 안에 미세입자의 크기, 조성, 형태 등에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있어서 대기 오염 물질을 관리하는 면에서 상당한 장점을 갖고 있으나 대기 미세입자 시료의 불균일도에서 오는 측정값의 부정확도는 배제할 수 없는 단점이 있다(서 등, 1992; 정, 1993). 그리고, 화학적 방법중에서 Chemical Mass Balance(CMB)모델은 대기 미세입자의 화학적 조성분석결과와 합은 각각의 모든 오염원이 기여한 질량의 합과 같다는 가정에서 최소

자승법등의 방법을 이용하여 각 오염원의 기여도를 산출하는 방법이다(Watson, 1984).

이러한 CMB모델의 적용은 1987년 7월 미국에서 총부유분진(TSP)의 기준을 폐지하고 PM10에 대한 기준으로 전환되면서 PM10에 대한 CMB의 적용이 매우 폭넓은 지역에서 많은 연구자들에 의해 수행되었다. Cheng 등(1989)은 1973년 여름에 워싱턴시에 CMB를 적용한 연구에서는 이전 연구에서 보다 많은 39개 원소의 분석자료를 토대로 토양, 해양, 석탄, 오일, 쓰레기, 자동차 배출물질등 6개의 오염원에 대한 기여도를 산정하였다. 이를 위해 과거와는 달리 오염원별로 하나의 지표원소를 사용하는 대신에 다수의 지표원소를 사용하였고 이러한 방법은 도시대기에 대한 CMB 수용모델 적용에서 지표원소와 오염원사이의 상관관계를 이해하는데 적용되었다. 그리고, Sheff 등(1990)은 기존의 입자상물질에 대한 오염원 추정연구가 TSP중심에서 RP(Respirable Particle)와 병행한 연구로 발전하기 시작하였는데, 1987년 여름동안 아테네 중심지에서 RP에 대하여 CMB를 적용한 결과 RP의 오염원은 아직까지 규명되지 못한 부분을 많이 포함하고 있다는 사실을 확인하였다. 또한 Kronborg 등(1987)은 1983년에 코펜하겐에서 5개의 자동차측정망에 포집된 TSP를 이용하여 오염원 추정에 대한 연구를 수행하였다.

국내에서는 서 등(1992)이 대전시에서, 김 등(1990)은 수원지역을 대상으로 대기 미세먼지의 오염원기여도를 정량적으로 추정하였으며, 부산시 지역에서는 김 등(1990)의 연구에서 우리 나라의 지역별 대기 분진의 특성을 찾을 수 있다. 이와 같이 국내의 대도시 지역과 대단위 공업단지가 밀집되어 있는 중소도시에서는 오염원 할당방법을 이용한 오염원 할당 시도가 부분적으로 이루어 졌지만, 아직까지 청정지역인 제주지역에서 오염원 할당방법을 이용한 대기 미세먼지의 오염원 기여도 추정에 관한 연구사례가 없었다.

본 연구에서는 제주지역 대기중 미세먼지의 농도를 측정하고 수용성 성분과 미량원소 성분을 분석하여 미세먼지의 오염도와 조성특성을 살펴보았다. 이러한 성분분석 자료를 토대로 CMB모델을 이용하여 대기 미세먼지의 오염원을 정량적으로 규명하고자 하였다.

II. 이론적 배경

1. 대기오염물질 오염원 규명방법

미세입자와 관련된 대기질 관리측면에서 미세입자의 농도에 영향을 미치는 각종 오염원을 정성적으로 평가하는 방법으로서 대기오염물질 오염원 규명방법은 크게 오염원 중심모델과 착지점 중심모델로 구분된다.

그 중 오염원 중심모델로서 분산모델은 특정한 오염원의 배출속도와 바람에 의한 분산요인을 입력자료로 하여 수용체에서의 오염원 영향을 예측한다 (Thurston 등, 1987). 비록 분산모델은 특정한 오염원의 영향을 평가할 수 있는 잠재력을 가지고 있으나, 기상과 관련하여 대기 중의 복잡하고 무작위적인 특성을 적절하게 묘사할 수 없기 때문에 결과에 대한 신뢰도가 문제가 되곤 한다 (정 등, 1993).

반면, 착지점 중심모델로서의 수용모델은 수용체에서 오염물질의 특성을 파악한 후 오염원의 기여도를 평가하는 것이다. 측정 가능한 오염물질이 거의 모든 정보를 수용모델에 이용할 수 있으며, 이 정보에는 오염물질의 크기, 모양, 색깔, 입경분포 등의 물리적 특성과 오염물질 성분의 특성 등과 같은 화학적 특성 및 농도, 시·공간 특성변수 등을 포함한다. 이와 같은 특성의 대부분은 오염발생원의 확인에 이용할 수 있으며, 분진에 대한 오염원의 기여도를 정량적으로 평가할 때는 구성성분과 같은 농도변수에 의존한다. 특히, 수용모델은 기상 및 오염원 자료에 대한 정확성이 상대적으로 덜 필요하며, 목록화 되어있지 않은 비점 오염원에 대한 양적 정보를 알아낼 수 있는 등 많은 장점을 가지고 있어서 특히 미국을 비롯한 외국각지에서 분진오염도에 대한 기여도 산정 등의 목적에 많이 활용되어오고 있다. Fig. 1은 오염원 평가방법을 비교한 것으로서 각 방법의 특성을 그림으로 나타내었다.

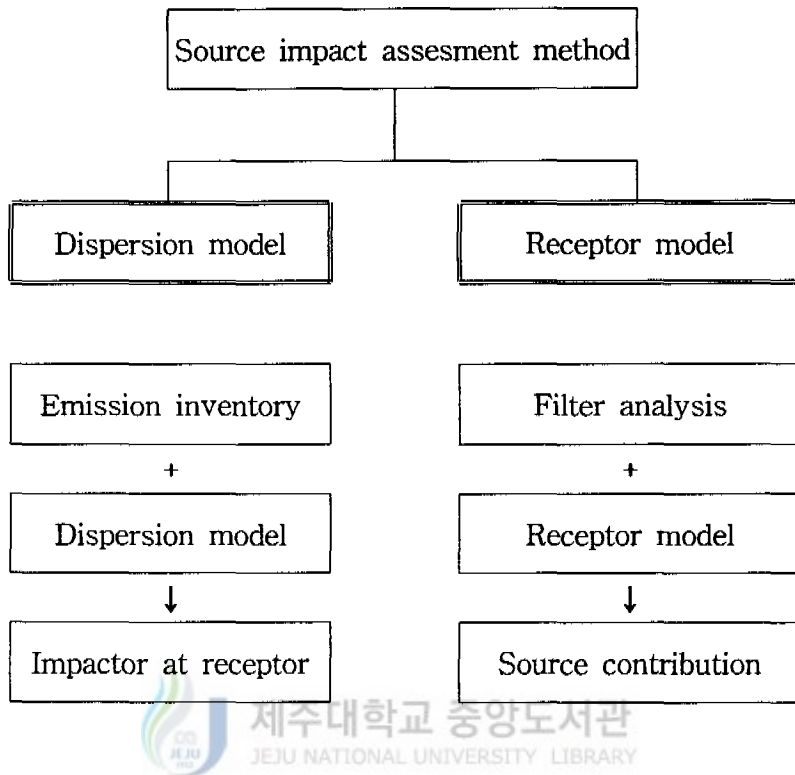


Fig. 1. Schematic comparison of source assessment methods.

2. 수용모델

2-1. 수용모델의 발전과정

수용자의 위치에서 분석된 오염물질의 물리화학적 정보를 이용하여 기여도를 추정하는 수용모델은 Miller 등(1972)에 의해 화학원소수지(chemical element balance ; CEB)모델이 처음으로 개발된 이후 첨단 측정 및 분석기자재와 컴퓨터의 보급, 확산으로 이 모델의 연구는 급속한 발전을 하고 있다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 수용모델의 접근방법은 화학적인 방법으로 화학질량수지법(chemical mass balance ; CMB)과 다변량분석법(multivariate analysis) 등으로써 수용모델의 핵심이 되고 있다.

다변량분석법은 오염원의 배출자료가 불확실하거나, 오염원 구성성분비(source profile)가 존재하지 않을 때, 일반 대기시료의 화학적 정보만으로 오염원이 화학적 조성을 통계학적으로 추정할 수 있는 방법이다. 이러한 방법에는 주로 인자분석법(factor analysis)과 주성분분석법(principal component analysis)이 이용되고 있는데, Alpart와 Hopke(1980)는 도시분진의 오염원 파악에, Hopke 등(1980)은 도로에서의 분진 오염원 연구에 인자분석법을 이용하였으며, 지질학 분야에서도 석탄의 광물상을 결정하는데 인자분석법을 이용한 바 있다(Roscoe and Hopke, 1980). 또한 인자분석법은 실내대기(Nitta 등, 1983) 뿐만 아니라 빗물속의 오염원 파악(Bridgeman, 1992)에 적용하는 등 다양하게 시도되었다. 그리고 수용체에 영향을 미치는 오염원을 모를 경우에 인자분석법이나 주성분분석 등의 다변량분석법을 이용하여 오염원의 수를 결정하고 오염원 자료를 얻을 수 있다 (유 등, 1995). 이러한 다변량분석법은 분진의 발생원을 규명하거나 오염농도의 패턴을 파악하는데 폭넓게 이용되어 왔으나, 다변량분석법의 가장 큰 문제점은 오염원의 영향을 정량할 수 없다는 문제점이 내재되어 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 대기 미세입자의 오염원 기여도를 정량적으로 평가할 수 있는 화학질량수지법(CMB)이 개발되었는데, 이 방법은 현재 전세계적으로 가장 폭넓게 이용되고 있다.

CMB모델은 최초로 Hidy, Friedlander, Kneip 등(1972)과 Winchester, Nifong(1971)에 의해 개발되었다. 처음에는 각 오염원과 관계되는 하나의 화학종에만 적용되었었지만, Friedlander(1973)는 CMB식에 OWLS해법(Ordinary weighted least squares)을 도입하였고, 이것으로 단일 화학종이라는 제약조건의 탈피, 오염원 기여량의 불확실성 평가라는 장점을 갖게 되었다. Maryland 대학의 Gordon박사는 이 방법의 지속적 연구로 화학종의 범위를 더 넓혔으며, CMB모델에 대한 사용자 기준의 소프트웨어가 1979년 최초로 Watson에 의해 프로그래밍화되었다. 그 후 많은 제약조건들이 개량되면서 계속적으로 발전되어 현재 CMB7이 상용화 되고 있다.

CMB모델을 이용한 연구사례는 모델이 개발 된 이후 꾸준히 한계점을 보완하면서 발전해왔는데 현재 CMB를 이용한 연구는 입자상물질의 배출원 추정 이외에 휘발성 유기탄소(volatile organic carbon), 유해물질(air toxic), 지하수 오염, 산성 강하물, 가스상 오염물질의 배출원 추정 등의 분야로 확대되고 있다 (EPA, 1990).

2-2. 수용모델의 종류



수용모델은 크게 검경적(microscopic), 물리적(physical), 화학적(chemical)방법으로 분류된다. 검경적 방법은 입자크기, 형태, 색깔 등의 특성을 조사하는 입자 확인(particle identification)을 위해 지금까지 널리 사용되어져 온 방식으로 광학적(optical)방식, SEM(scanning electron microscopic)과 SEM-XRF(X-ray fluorescence)방식이 여기에 속한다. 광학적 방식의 경우 색깔, 표면구조 등 광학적 성질을 이용한 기법으로써 입자의 크기가 최소 1~2 μm 이상 되어야 하며, 상대적으로 낮은 정확도와 다량의 시료분석의 경우 비경제적이다. 그에 비해 SEM 방식은 더욱 작은 크기의 입자, 즉 1 μm 이하의 입자에 대해서는 분석이 가능하다는 장점이 있지만, 비 결정체에는 적용이 불가능하다. 그러나, SEM-XRF는 입자크기, 입자형태, 화학구성성분을 분석할 수 있다는 장점 때문에 향후 주된 분석 방법으로 응용될 전망은 높지만 현재 상당히 많은 비용이 들기 때문에 사용이 제한되고 있는 상태이다.

물리적 방법에는 결정체요소(crystalline component)의 정량에 주로 사용되는 X선 회절법(X-ray diffraction method)과 장거리 수송(long range transport)과 관련된 대기 미세입자의 양을 산정하는데 사용되어지고 있는 궤도분석(trajec-tory analysis)법과 각 수용모델이 가지고 있는 단점을 보완하기 위해 여러개의 수용 모델의 기법 혹은 분산모델의 기법을 서로 혼합시켜 적용하는 혼합모델(hybrid model)이 여기에 속한다. XRD 방법의 경우 결정체를 가진 입자에 대해 직접적인 정량을 할 수 있다는 장점이 있으며, 유기물, 산성입자와 같은 비 결정체 입자에 대한 정량이 불가능하다는 단점 때문에 주로 조대입자에 대한 오염원기여도 평가를 위해 널리 사용되고 있다. 그리고, 궤도분석법은 장거리 수송에 관련된 미세입자의 근원을 효율적으로 추적할 수 있으나 특정오염원에 대한 기여도 산정은 불가능하며, 혼합모델의 경우는 분산모델과 수용모델의 단점을 보완하여 결합된 형태로서 모델적용시 작업량이 방대해지는 단점이 있다.

이러한 검경적 방법과 물리적 방법은 짧은 시간안에 미세입자 구성 입자의 크기, 조성, 형태등에 관한 다양한 정보를 얻을 수 없어서 대기오염물질을 파악하는데 상당한 장점을 갖고 있으나 대기 미세입자 시료의 불균일도에서 오는 측정값의 부정확도는 배제할 수 없는 단점이 있다.

따라서, 최근 가장 많이 사용되는 방법으로써 화학적 접근방식을 이용한 수용 모델은 모델 각각의 차이점보다는 유사성이 훨씬 높지만 역사적으로 두가지 관점으로 나누어 다루어져 오고 있다. 그 중 하나는 대기 시료의 화학적 형태를 설명하기 위해 각 오염원에 대해 최대한 선형결합을 시키므로써 오염원 기여도를 측정하는 다변량 방법이며, 또 다른 하나가 한 장의 필터에 포집된 각종 화학종의 형태를 설명하기 위해 최대로 오염원들을 선형 결합시키므로써 오염원 기여도를 추정하는 화학질량수지(CMB) 모델이다. 우선 다변량 분석법은 오염원자료에 대한 선지식이 불필요하며, 상관관계가 있는 화학구성성분을 가지고 정성적으로 오염원을 예측하는 방법으로서 장기적인 오염원의 영향을 예측할 수 있으나 많은 자료가 필요하며, 오염원의 영향을 정량화 할 수 없다. 반면, CMB모델은 오염원 구성성분비(source profiles)를 갖추어야 하는 제약조건이 있으나 실제 자료에 근거하여 정량적인 오염원 기여도를 산정할 수 있으며, 불확실성을 평가하여 해결할 수 있다는 장점이 있다.

이러한 화학적 방법에 속하는 주요 접근방식은 농축계수(enrichment factor), 시계열 분석법(time series analysis), 공간계열 분석법(spatial series analysis)방법 등이 속한다. 농축계수를 이용한 방법은 원리가 간단하며, 미세입자의 구성비 변화에 의해 오염원의 영향을 판정할 수 있지만, 비 정량적인 방법으로서 오염원 구성성분비에 대한 자세한 자료가 필요하다. 그에 비해 시계열 분석법은 오염원에 대한 간단한 정보를 제공하며, 원리가 간단할 뿐 아니라 가격도 저렴하다는 장점이 있으나 일반적으로 특정 오염원의 기여도에 관한 내용을 제공하지 못하며, 공간계열 분석법도 거의 유사한 장·단점을 가지고 있다.



3. CMB 모델

3-1. CMB모델의 원리

CMB에서 수용체(receptor)에서의 총 오염물질은 오염원 구성성분비와 오염원 기여도의 곱의 합으로 표현된다(Friedlander, 1973; Cooper and Watson, 1980; Gordon, 1980, 1988; Watson, 1984; Watson et al., 1984; 1990; 1991; Hidy and Venkataraman, 1996).

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 Liou, 1987).

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



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

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

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

실제로 같은 형태의 오염원으로부터의 오염물질간의 구분은 불가능하다. 그래서 j는 통상 오염원의 어떤 부류로 본다. 성분분율 (α_{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, 도시대기 안에서 $\alpha_{ij}=1.0$ 이라고 가정한다. 결과적으로 수용체(a_{ij})에서 i 성분을 가진 j 오염원 기여도의 질량분율을 알면, 그때 모델식은 식(3)과 같이 표현된다.

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

식(2)와 (3)의 결과는 n 에 대한 연립방정식이며, 식(3)에서 a_{ij} 는 $\alpha_{ij}f_{ij}$ 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 Liou, 1987).

3-2. CMB의 해법

CMB식을 풀기위해 제안되는 해법에는 1) 각 오염원을 표현하기 위한 단일 화학종을 찾는 추적자 해법(trace solution, Miller 등, 1972) 2) 선형 프로그래밍 해법(linear programming solution, Houghland, 1973) 3) 가중 최소자승법(ordinary weighted least squares, Friedlander, 1973; Gartrell and Friedlander, 1975) 4) 능형회기 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) 등이 있다. 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 $\alpha_{ij}=1.0$ 가정 하에 S_j 의 모델예측으로부터 계산된 C_i 의 예측치사이 차의 제곱합을 최소화하므로써 S_j 의 예측치에 대해 최소자승 회귀분석을 사용한다.

최소화되는 모델을 고려하면, 식(4)와 같이 표현된다.

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

여기서 σ_{C_i} 는 n성분 각각의 성분농도에 대한 통계적 가중치 이다(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)

3-3. 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 제외 되어 질 수 있으며 때로는 모델의 풀이 과정에 있어서 많은 가정을 하므로써 실제 자연현상과 많은 차이를 유발한다. 따라서 모델결과와 실제사이의 차이를 줄이기 위해 모델의 개량이 필요하며 지금까지 끊임없이 발전해오고 있다.

CMB모델을 수행하는데 있어서 다음과 같은 몇가지 사항, 즉, ① 기여하는 오염원형태(source types)를 확인, ② 화학종(chemical species) 또는 계산에서 포함된 다른 성분의 선택, ③ 각 오염원형태에 포함된 화학성분분율의 예측, ④ 배출 오염물질농도와 오염원 구성성분비에서 불확실성의 예측, ⑤ 화학질량수지식의 해석방법 등이 요구된다(Fujita, 1998).

이와 같은 단계를 거쳐 CMB는 수행되는데 다음과 같은 가정하에 이루어 진다.

- 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 오염원 카테고리는 화학종의 수보다 작거나 같다.
- ⑤ 오염원 프로파일은 서로 선형 독립적이다.
- ⑥ 측정치 불확실성은 무작위하고, 서로 상관관계가 없으며, 정규분포를 갖는다.

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 CMB모델은 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 Fig. 2 에서 보는 바와같이 제주시 건입동(북위 33 °31' 동경126 °32')에 위치한 제주지방 기상청 옥상(Site M.)과 제주시 아라동 제주대학교 건물 옥상(Site U)으로 선정하였다. Site M은 시내중심가에 위치하여 차량의 배기가스에 의한 인위적 오염과 북쪽 300 m 지점에 바다와 접해있어서 자연적으로 발생하는 해염입자의 영향이 예상되는 지역이며, Site U는 해발 300 m인 중산간 지대로써 해안에서 7 km이상 떨어져 있으며, 주변이 삼림으로 둘러싸여 있는 지점이다.

시료 채취는 1999년 9월부터 2000년 2월까지 5회에 걸쳐 이루어졌으며, 매회의 시료 채취기간은 9일에서 14일 간격으로 연속 포집하였으며, Table 1에 시료 채취조건을 나타냈다.

본 연구에 사용된 미세입자의 포집장치는 다단계분진포집기(8 stage non-viable cascade impactor)로 유량이 1CFM이 유지되도록 하였다. 그리고 풍향과 풍속 등의 직접적인 영향을 피하고, 직접적인 강우의 영향으로부터 filter holder 를 보호하기 위해 포집기는 shelter에 고정시켜 장치하였다 (Seo, 1992).

다단계 포집기는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 펌프 유입구쪽으로 공기를 흡입하며 공기 중의 입자들은 크기별로 각 단의 여지에 포집되는데, 포집기의 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 μm 범위의 크기를 가진 입자가 포집되며, 마지막 단인 backup filter에는 0.43 μm 이하의 작은 입자가 포집된다. 이 장치의 포집원리는 유선(streamlines)을 따라 흐르는 입자들이 각 단표면에 충돌하여 큰 입자는 단표면에 부착되어 포집되고, 미세 입자는 관성력에 의해 빠른 속도로 다음 단표면으로 이동한다 (Fig. 4).

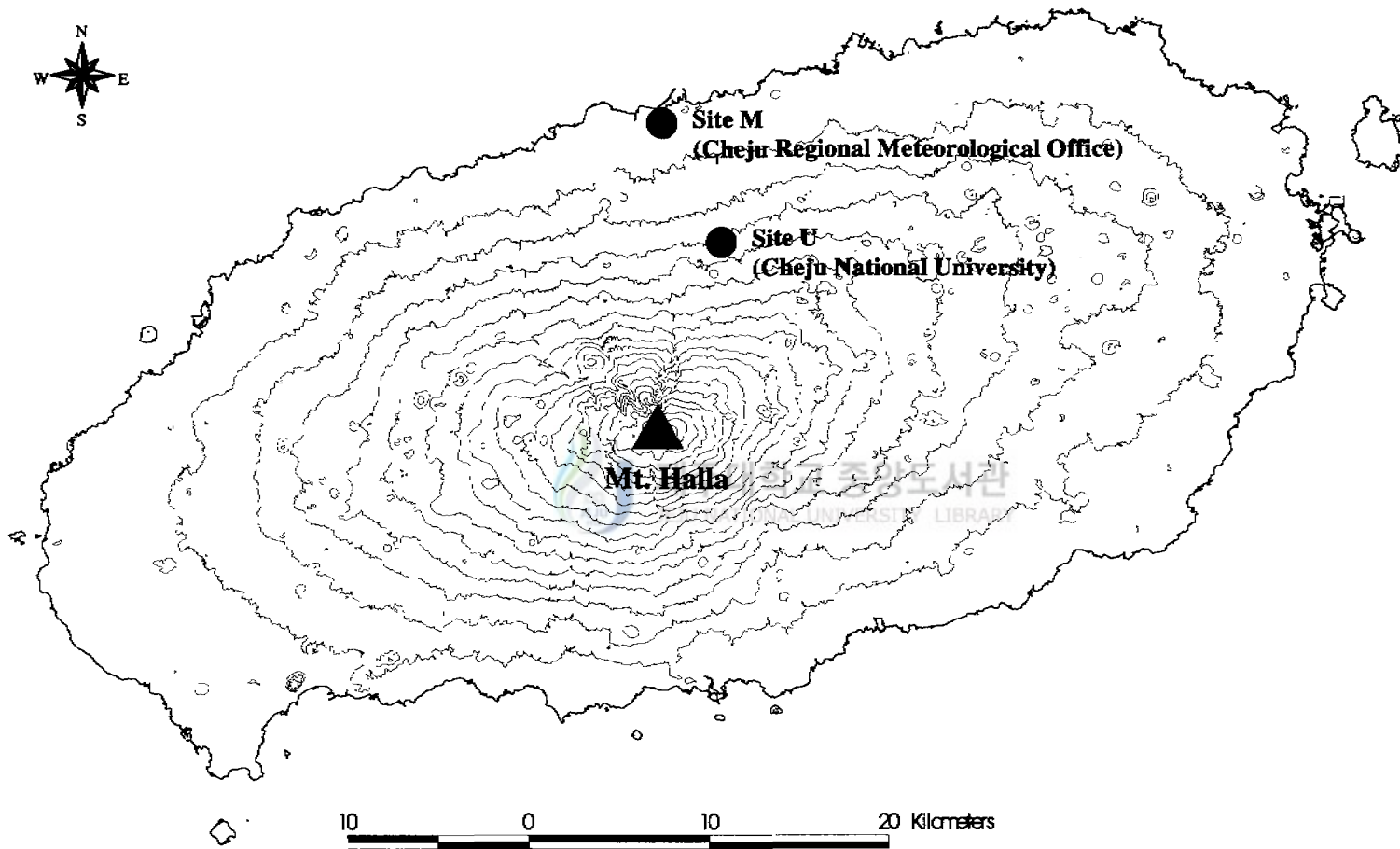


Fig. 2. The location of sampling site.

Table 1. Sampling condition

Sampling site	Sample No.	Sampling Period	Sampling interval	Filter type
site M. (Cheju Regional Meteorological Office)	M1	09/30/99-10/09/99	9-day	Cellulose
	M2	11/24/99-12/08/99	14-day	
	M3	12/09/99-12/23/99	14-day	Membrane
	M4	01/19/00-02/02/00	14-day	
	M5	02/02/00-02/16/00	14-day	
site U. (Cheju National University)	U1	09/30/99-10/09/99	9-day	Cellulose
	U2	11/24/99-12/08/99	14-day	
	U3	12/09/99-12/23/99	14-day	Membrane
	U4	01/19/00-02/02/00	14-day	
	U5	02/02/00-02/16/00	14-day	

미세입자를 포집한 후에는 포집기를 그대로 실험현장에서 실험실로 옮긴 후 조심스럽게 여지를 꺼내어 테시게이터에서 방냉하였다.

시료포집을 위해 사용된 여지는 1회~2회에 Nuclepore사의 직경 81 mm, pore size 0.45 μm 인 cellulose filter를 사용하였으며, 3회~5회는 같은 회사 제품의 직경 80 mm, pore size 1.0 μm 인 membrane filter를 사용하였는데 여기에 사용된 두 여지는 미량원소와 이온성분을 분석할 때 여지 자체의 blank 농도가 낮다는 것이 큰 장점이다.

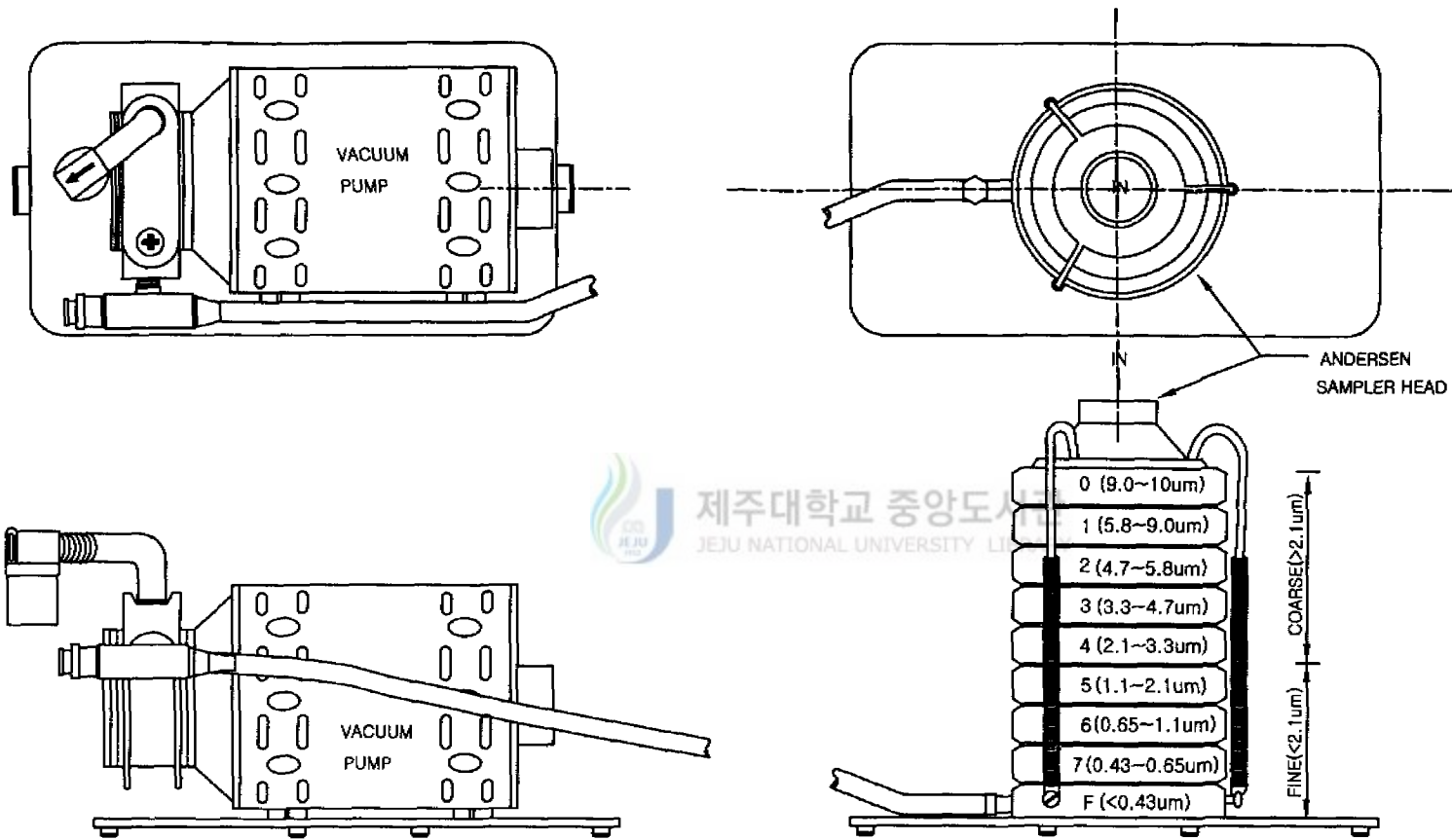


Fig. 3. Schematic diagram of 8 stage non-viable cascade impactor.

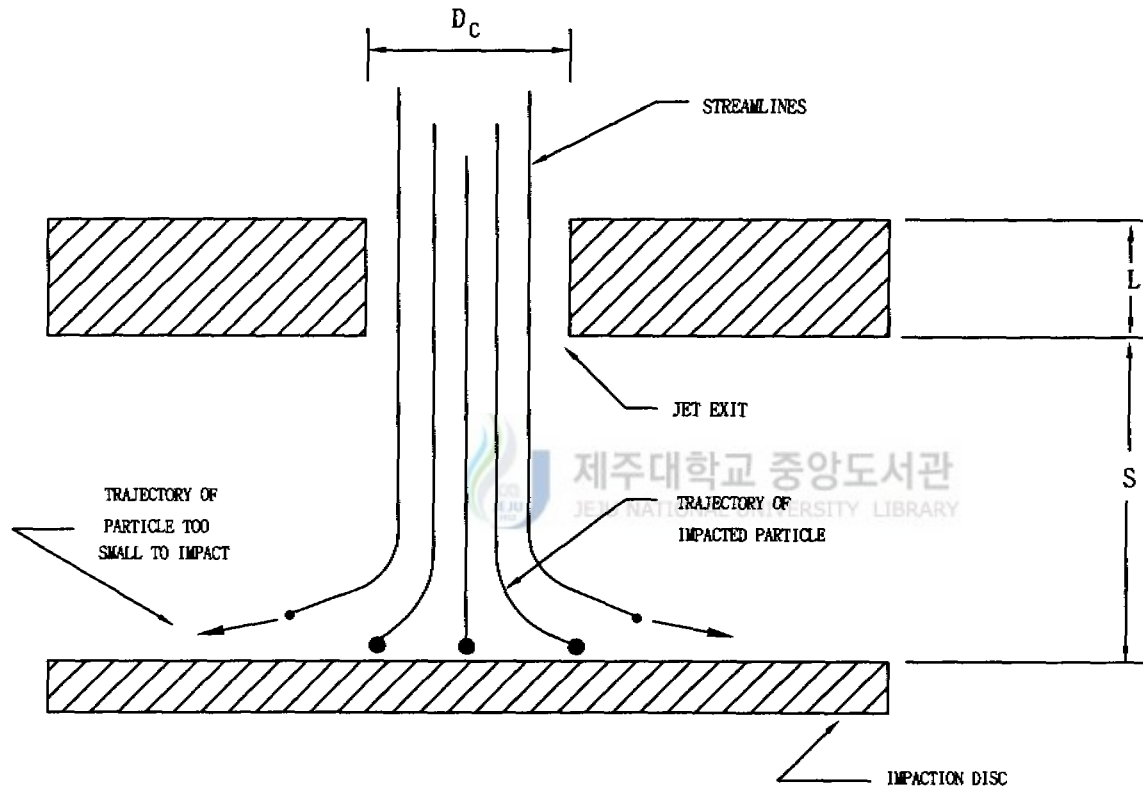


Fig. 4. Schematic of cascade impactor stage.

2. 시료의 전처리

미세입자가 포집된 여지는 공기역학적 직경(aerodynamic diameter)이 $2.1 \mu\text{m}$ 보다 큰 입자를 조대입자(coarse particle)로 $2.1 \mu\text{m}$ 이하의 입자를 미세입자(fine particle)로 두 그룹으로 구분하여 합한 후 전처리 하였으며, 각 단별로 수거하여 1/2로 잘라서 반쪽은 미량원소 분석용 시료에, 나머지 반쪽은 수용성 양이온, 음이온 분석용 시료로 이용하였다(Harrison, 1997). 수용성 이온성분 전처리는 시료 여지를 알맞게 절단하여 50ml 초순수 증류수에서 6시간 동안 진탕후 용출액을 $0.45 \mu\text{m}$ membrane syringe filter와 주사기를 사용하여 거른 후 양이온과 음이온 분석용 시료로 이용하였다 (Fig. 4).

미량원소 분석을 위한 전처리는 반쪽의 여지를 절단하여 플라스크에 넣고 특급시약 질산 15ml와 1:1염산 70ml를 가하여 환류냉각기를 부착하여 15시간 동안 수욕상에서 중탕하였다. 중탕 후 시료는 $0.45 \mu\text{m}$ membrane syringe filter와 주사기를 사용하여 불순물을 걸러낸 후 여액을 100ml 용량플라스크에 받아 표선을 채웠다(Fig. 5).

이때 전처리된 시료의 보관용기는 Nalgene사의 폴리에틸렌 용기에 넣어 분석할 때까지 파라핀 필름으로 밀봉하여 냉장보관 하였다.

3. 시료의 분석

본 연구에서 선정한 분석항목은 제주지역의 주요 대기 오염원에서 배출되는 성분과 CMB모델의 수행에 적합함을 고려하여 수용성 10개, 미량원소 22개로 총 32개의 성분을 선정하였으며, EPA source profiles에서 추출된 성분중 질량분율이 0인 성분과 중요하지 않은 미량의 성분은 제외하였으며, 분석기기의 검출한계도 고려하였다.

분석항목별 분석방법은 Table 2와 같으며, 수용성 양이온 성분중 NH_4^+ 의 분석

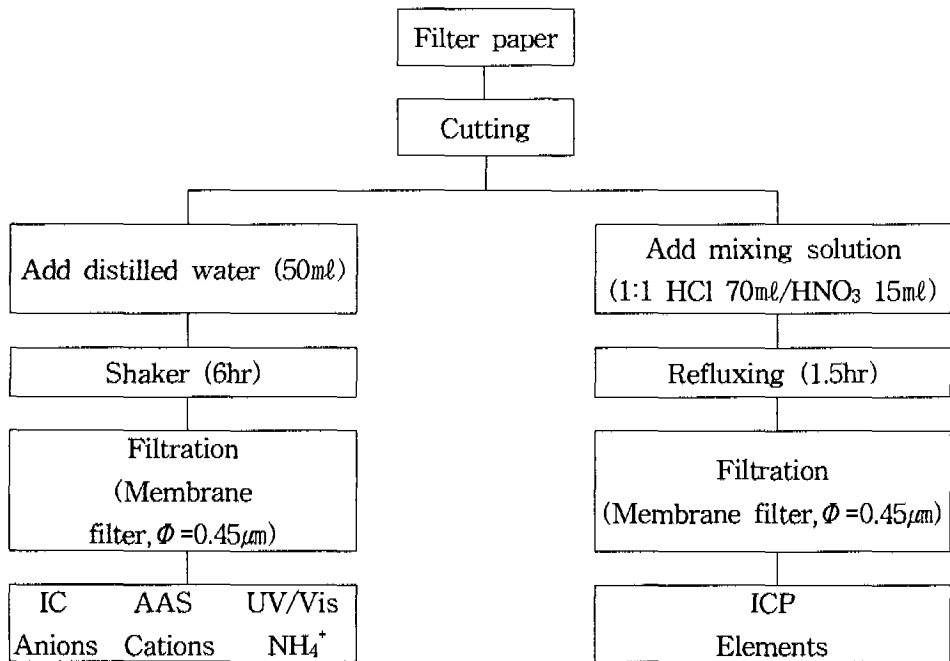


Fig. 5. Preparation procedure for water soluble ions and elements.

Table 2. Analytical method used in this study

Species	Analytical method	Instrument Model
Na, Mg, Si, S, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Cr, Ba, Pb, P, Al, K, Ni, Cd, Mo, Sr, Co	Inductively Coupled Plasma (ICP)	IRIS Advantage
Soluble Cation NH_4^+	UV/VIS Spectrophotometry (Indophenol Blue Method)	UV8452
Soluble Anions Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , Br^- , NO_3^-	Ion Chromatography (IC)	DIONEX DX-500
Soluble Cations Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}	Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS)	AA-6701F

을 위해 암모니아 이온을 차아염소산의 공존하에 페놀과 반응하여 생성되는 인도페놀의 청색을 630nm에서 UV/Vis로 NH_4^+ 의 양을 정량분석하였다. 이때 검량선 작성에 사용된 표준액의 농도는 $[\text{NH}_4^+] = 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 \text{ mg/l}$ 로서 각 지점별 입경별로 농도의 범위를 다양하게 지정하므로써 다양한 농도범위를 수용하고자 하였다. 수용성 음이온 성분은 Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , Br^- , NO_3^- 등의 중요한 5개 항목에 대하여 전처리된 시료용액을 Ion Chromatography(IC)법으로 동시에 측정하고자 하였으나, 극미량의 F^- , Br^- 등의 성분과 가장 많은 양을 보였던 NO_3^- , SO_4^{2-} 와 비교했을 때 농도가 20배 이상 차이가 나는 경우도 있어 두 부류로 나누어 시료분석을 하였다. 첫번째 부류는 시료의 농도가 5 mg/l 이하일 경우로서 검량선 작성에 사용된 표준용액의 농도는 $[\text{F}^-] = 0.05, 0.5, 1.0, 5.0 \text{ mg/l}$, $[\text{Cl}^-] = 0.5, 1.5, 2.5, 5.0 \text{ mg/l}$, $[\text{Br}^-] = 0.05, 0.5, 1.0, 5.0 \text{ mg/l}$, $[\text{NO}_3^-] = 0.5, 1.5, 2.5, 5.0 \text{ mg/l}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.5, 1.5, 2.5, 5.0 \text{ mg/l}$ 이며, 두번째 부류로써 시료의 농도가 5 mg/l 이상일 경우 지점별 입경별로 고농도가 검출될 때를 고려하려고 별도로 $[\text{Cl}^-] = 5, 15, 25 \text{ mg/l}$, $[\text{NO}_3^-] = 5, 15, 25 \text{ mg/l}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 5, 15, 25 \text{ mg/l}$ 의 범위에서 검량선을 작성하여 시료의 농도를 정량하였다.

그리고, 미량원소를 분석하기 위해 혼합 표준액을 사용하였으며, 혼합 표준액의 농도는 $0.01, 0.1, 1.0 \text{ mg/l}$ 이다. 분석시 혼합 표준액은 A type, B type으로 나누어 각 성분의 농도를 정량하였는데, A type으로는 Ba, Ca, Cr, K, Mo, Co, Na, P, Si, Ti, V, Zn의 성분을 분석하였고, B type으로는 Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, S, Sr의 성분을 분석하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. PM10 농도분포특성

시료의 측정은 1999년 9월 30일부터 2000년 2월 16일까지 9일에서 14일 간격으로 이루어졌으며, 시료의 포집은 제주 시내 도심지에 위치한 제주지방기상청(Site M)과 주변환경이 삼림으로 둘러싸인 제주대학교(Site U)에서 이루어졌다.

Site M에서 측정기간 동안 PM10농도(입경이 $10 \mu\text{m}$ 보다 작은 대기중 부유입자의 농도)범위는 $8.63 \sim 42.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 평균 $27.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (S.D = 12.35)로 나타났으며, Site U에서 PM10 농도범위는 $13.4 \sim 45.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 평균 $28.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (S.D = 13.02)로 나타났다. 이 결과는 우리나라 대기환경기준 설정항목 중 PM10기준년평균 $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 훨씬 못 미치는 수준으로 김(1999)에 의해 보고된 제주도동의 1996년, 1997년, 1998년의 년평균 PM10농도 $38.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $33.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $35.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 비슷한 결과를 보였으며, 이 결과로 볼 때 아직까지 제주지역 대기질이 PM10으로 인한 대기오염이 진행되고 있지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과들은 서울시(장, 1999)의 년평균 PM10농도가 96년도에 $72 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 97년도에 $68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 인 것과 비교할 때 제주시의 PM10농도는 대도시 지역에 비해 매우 낮은 것으로 나타났다.

Figure 6과 Fig.7은 측정지점별 PM10농도의 분포를 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. 여기서 PM10 농도분포를 살펴보면, Site M에서 미세입자와 조대입자의 농도범위는 각각 $3.58 \sim 19.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 $5.05 \sim 27.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$, site U.에서는 $7.37 \sim 23.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 $5.67 \sim 27.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 두 지점 모두 농도 변동폭이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 그리고 미세입자에 대한 조대입자의 비(C/F비)를 보면, Site M과 Site U에서 각각 $0.57 \sim 1.88$, $0.36 \sim 1.45$ 범위를 나타냈으며, Site M의 평균 C/F비는 1.04로 미세입자와 조대입자가 PM10농도에서 차지하는 비율이 거의 비슷한 수준임에 비해 Site U에서는 미세입자가 조대입

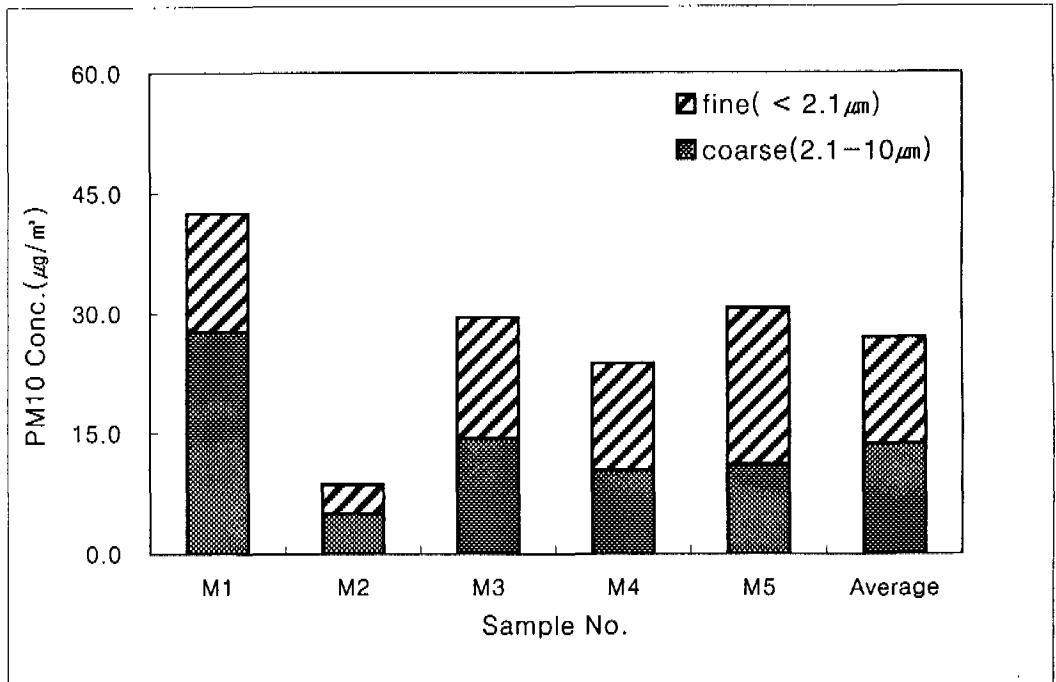


Fig. 6. PM10 concentrations at Site M.

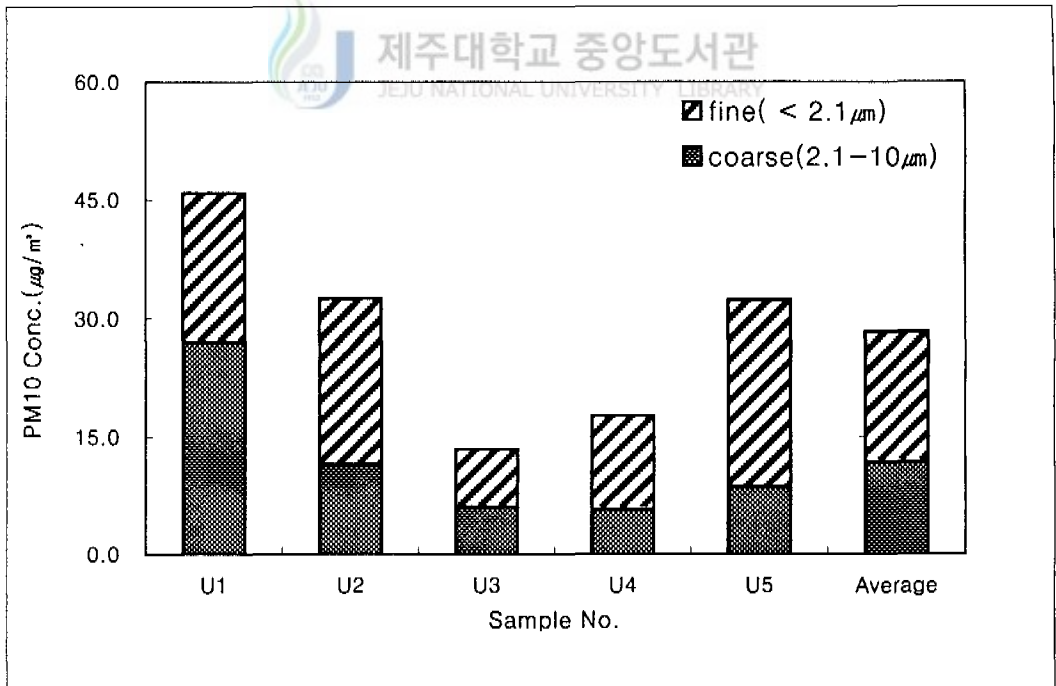


Fig. 7. PM10 concentrations at Site U.

자보다 PM10농도에서 차지하는 비율이 다소 높게 나타나는 경향을 보였다.

한편, 본 연구에서 측정된 미세먼지의 평균농도는 Site M과 Site U에서 각각 13.26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 16.59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 청주시 지역의 년평균 PM2.5농도 (입경이 2.5 μm 보다 작은 대기중 부유입자의 농도) 44.25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (장, 1998), 여천시 공단지역의 36.97 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (김, 1997), 서울시 성동구의 52.56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (장, 1999)등과 비교할 때 국내의 다른 지역보다는 훨씬 낮은 편이지만, 1997년 EPA에서 대기중의 입자상 물질의 환경기준으로 새롭게 설정된 PM2.5의 년평균치 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와는 유사한 농도를 보였다(<http://www.epa.gov/airs/criteria.html>).

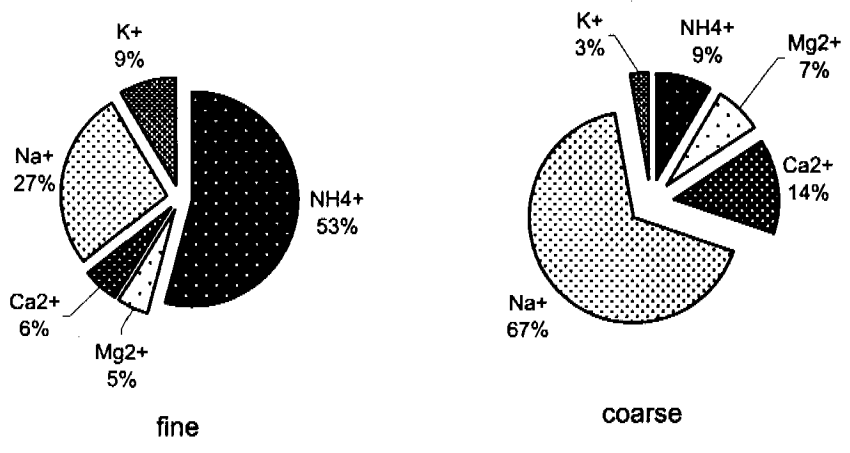
2. PM10의 화학적 조성 특성

CMB모델로서 PM10의 오염원 기여도를 할당할 때 입력자료로서 오염원 구성 성분비와 화학적 질량수지를 취할 대상성분을 적절히 선택하는 것은 모델 수행 결과의 신뢰도를 높이는 데 아주 중요하다. 따라서 본 연구에서 반드시 고려해야 할 주요 조성성분을 파악하고, 이들 성분들의 대략적인 오염원을 정성적으로 알아보기 위해 PM10의 화학적 조성 특성을 수용성 이온성분과 미량원소(trace element)로 구분하여 비교 검토하였다.

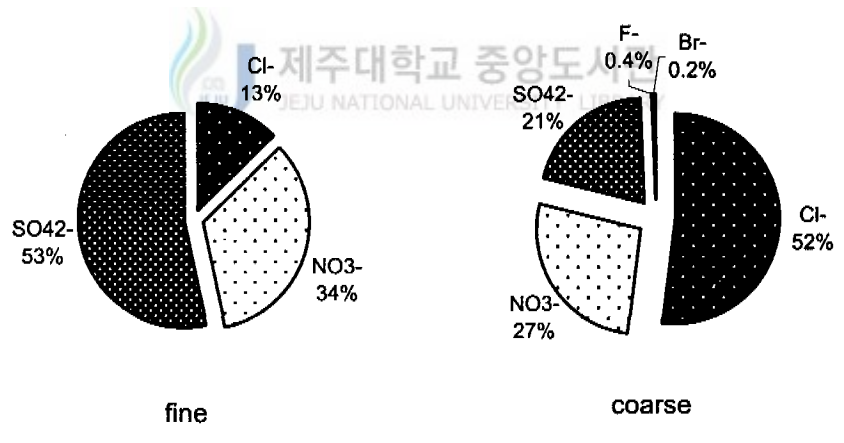
2-1. 수용성 이온성분의 조성

측정기간동안에 채취한 에어로졸 시료들에 대해서 주요 수용성 이온성분인 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 양이온과 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , Br^- 등의 음이온 성분을 측정된 결과를 지점별로 구분하여 평균조성비로 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다.

Figure 8은 Site M에서 수용성 양이온과 수용성 음이온의 농도분포를 미세먼지와 조대입자로 구분하여 평균조성비를 나타낸 것이다. 양이온의 조성비를 보면 미세먼지에서는 NH_4^+ 가 차지하는 비율이 53%로 가장 큰 비중을 차지하고 있으



<cations>



<anions>

Fig. 8. Composition of water soluble ions in PM10 at Site M.

며 Na^+ 의 점유 비율은 27%인데 비하여 조대입자에서는 Na^+ 의 농도범위가 0.3221~1.0981 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 평균조성비가 67%로 높게 나타났다. 이렇게 조대입자에서 Na^+ 의 농도비율이 높게 나타나는 것은 비산해염입자 자체의 크기도 1~10 μm 로 크고 아울러 대기중의 질소산화물과 황산화물이 해염입자와 반응하여 입자상의 NaNO_3 와 Na_2SO_4 를 형성하는데, 이 때 생성된 입자의 크기가 대체로 3~4 μm 의 범위를 갖기 때문이다(Stoker and Seager, 1976; Yoshizumi and Asakuno, 1986)

또한, 음이온 성분의 조성비는 미세입자에서는 SO_4^{2-} 53%, NO_3^- 34%, Cl^- 13%로 나타난 반면에 조대입자에서는 Cl^- 51%, NO_3^- 27%, SO_4^{2-} 20% 순으로 미세입자와 조대입자간의 음이온 성분 조성비는 뚜렷한 차이를 보였다.

한편, Fig. 9에 나타낸 Site U에서의 수용성 이온성분의 조성비를 보면 성분별 조성비의 값은 다소 차이를 보이지만 전체적인 경향은 Site M과 유사한 결과를 보였다. 미세입자의 양이온 성분 중 NH_4^+ 가 차지하는 비율은 평균 68%로 전체의 2/3이상을 차지하고 있으며, 조대입자에서는 Na^+ 가 전체의 58%로 가장 많은 부분을 차지하는 것으로 나타났다. 또한 Site U에서 음이온 농도분포는 미세입자에서 SO_4^{2-} 69%, NO_3^- 26%, Cl^- 5%로 Site M 조성비와 같은 경향을 보인 반면에 조대입자에서는 NO_3^- 37%, Cl^- 28%, SO_4^{2-} 27%, Br^- 8%로 Site M과는 달리 우점 이온성분이 NO_3^- 이었으며, 우점 이온성분의 조성비도 상대적으로 낮은 특성을 보였다.

미세입자의 양이온 성분중 가장 많은 양을 차지하고 있는 NH_4^+ 성분은 NH_3 의 생성과 밀접한 관계가 있다. 일반적으로 대기 중 NH_3 의 주 발생원은 토양으로 토양중의 NH_3 생성 박테리아의 활동과 농업지대에서 사용되는 비료의 사용량에 따라 대기중 NH_3 농도는 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다(강, 1998; 송, 1996). 자연적으로 발생된 NH_3 가스는 대기중에서 NO_x , SO_x , 산성 미스트(mist)와 반응하여 입자상의 NH_4NO_3 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 을 형성하며 1 μm 이하의 미세입자 형태로 존재한다(Nishikawa 등, 1991). 이러한 과정은 대기온도와 매우 밀접한 관계가 있으며, 기온이 높을 때는 가스상 생성방향의 반응이 더 잘 진행되지만 기온이 낮아질 경우 반응과정이 입자상쪽으로 진행되기 때문에 기온이 낮은 겨울철에 NH_4^+ 의 농도가 비교적 높다고 알려져 있다(Stelson 등, 1979,

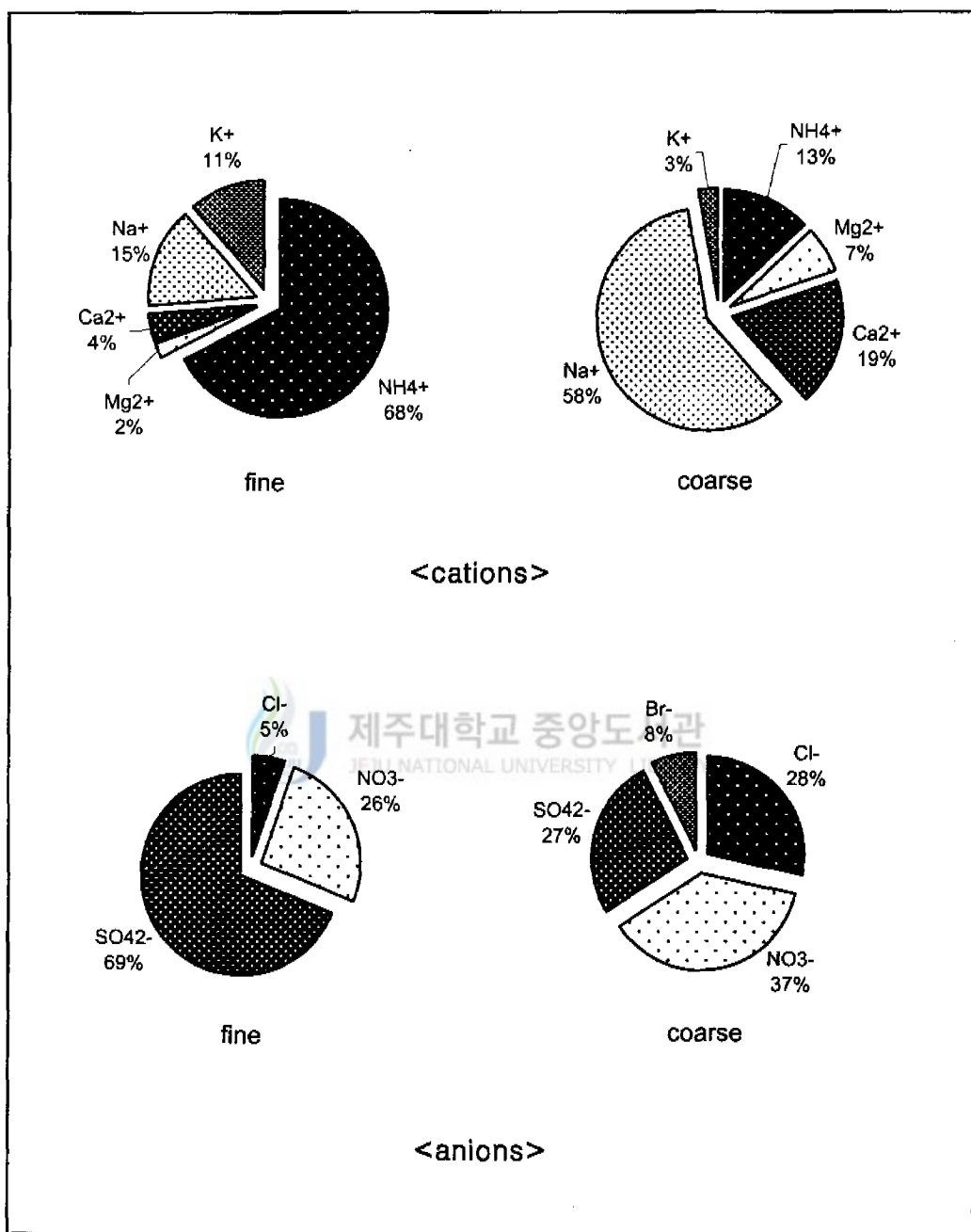


Fig. 9. Composition of water soluble ions in PM10 at Site U.

1982). 이러한 이유 때문에 기온이 낮은 기간 동안 수행된 본 연구에서 미세입자 중의 NH_4^+ 의 조성비가 높게 나타난 것으로 생각된다.

한편, 미세입자의 음이온 성분 중 가장 큰 비중을 차지하고 있는 SO_4^{2-} 성분의 주요 생성 메카니즘은 대기중 연소과정에서 배출되는 가스상 SO_2 가 시간이 경과함에 따라 대기중에서 SO_4^{2-} 의 형태로 산화되는 인위적인 생성과정과 비산해염에 기인한 자연적인 생성과정이 있는 것으로 알려져 있다(Gordon, 1988; Carmichael, 1997).

Nishikawa 등(1991)은 해염기원의 SO_4^{2-} 와(ss SO_4^{2-}) 비해염기원의 SO_4^{2-} (nss SO_4^{2-})의 기여량을 다음식을 이용하여 산정하였다.

$$\text{ssSO}_4^{2-} = 0.251\text{Na}^+$$

$$\text{nssSO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-} - \text{ssSO}_4^{2-}$$

여기서, Na^+ 와 SO_4^{2-} 는 관측치이며, 0.251은 해수 중 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 농도비를 말한다. 이와같은 방법으로 산정된 해양기원의 SO_4^{2-} 와 비해양기원의 SO_4^{2-} 의 값을 Table 3에 나타냈다. 표에서 보는 바와 같이 SO_4^{2-} 에 대한 해염입자의 기여량은

Table 3. Contribution of sea salt to SO_4^{2-} in PM10

Component	site M		site U	
	coarse	fine	coarse	fine
SO_4^{2-} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.5022	2.7636	0.4877	3.8239
ss SO_4^{2-}	0.2139	0.1240	0.1386	0.0862
nss SO_4^{2-}	0.2883	2.6396	0.3491	3.7377
contribution of sea salt(%)	42.6	4.5	28.4	2.3

조대입자에서 주로 크게 나타났으며, 특히 해양과 인접한 Site M에서 비산해염의 영향을 더 많이 받는 것으로 나타났다. 또한 미세입자에서는 해염기원과 비해염기원이 공존하지만, 특히 해염기원의 SO_4^{2-} 이 차지하는 비율이 Site M과 Site

U에서 각각 4.5%, 2.3%에 불과하고 비해염기원의 SO_4^{2-} 비율은 95.5%, 97.7%로서 거의 인위적인 생성과정에 기인한 것으로 보여지며, 그 중 각종 연소시설에서 배출되는 SO_2 가 산화되어 생성되는 비율이 가장 큰 원인으로 생각된다(Gao, Cheng, and Hopke, 1994)

그리고, NO_3 의 경우 미세입자와 조대입자에서 매우 중요한 부분을 차지하고 있는데, 이러한 결과는 대기중의 NO_x 가 기온이 낮은 상태에서 자연 대기중 가스상 NH_3 와 반응하여 입자상으로 상변화가 일어나거나 해염입자와 반응하여 생성된 입자상 NaNO_3 의 영향이 복합적으로 작용하여 NO_3 의 비율이 높은 것으로 사료된다.

제주지역의 지리적 특성을 고려할 때 대기중에 부유하는 입자상 물질의 조성은 비산해염 입자의 영향을 많이 받을 것으로 예상되므로 대기 분진의 화학적 조성을 파악하기 위해서는 해염입자의 영향을 정량적으로 고려할 필요가 있다. PM_{10} 중의 수용성 성분에 대한 해염입자의 영향을 평가하기 위하여 주요 수용성분의 Na^+ 에 대한 질량농도비를 Table 4에 나타냈다.

Table 4. Mass concentration ratio of each ion species to Na^+ in PM_{10}

Species	$(C_i/C_{\text{Na}^+})_S^*$	$(C_i/C_{\text{Na}^+})_a^{**}$			
		site M		site U	
		coarse	fine	coarse	fine
F^-	-	0.010	-	-	-
Cl^-	1.8	1.490	1.345	0.942	0.834
NO_3^-	-	0.776	3.563	1.252	4.167
SO_4^{2-}	0.25	0.589	5.594	0.883	11.132
K^+	0.04	0.04	0.327	0.046	0.763
Ca^{2+}	0.04	0.216	0.215	0.316	0.273
Mg^{2+}	0.12	0.107	0.178	0.113	0.151
NH_4^+	-	0.129	2.026	0.220	4.458

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

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

Table 4에서 보면 각 수용성분의 Na^+ 에 대한 질량농도비가 해수중에서의 질량농도비보다 Cl^- 를 제외하고는 대부분 높게 나타나는 것으로 보아 PM10 중 수용성 성분은 해염과 비해염 기원의 영향을 동시에 받고 있는 것으로 생각된다.

성분별로는 SO_4^{2-} 의 질량농도비가 해수 중에서 질량농도비보다 약 2.4~44.5배 정도 높게 나타나는 반면에 Cl^- 성분은 0.5~0.8배, Mg^{2+} 성분은 0.9~1.5배, K^+ 와 Ca^{2+} 성분의 질량농도비는 1~19배 범위로 Cl^- , Mg^{2+} 성분은 대부분 해양기원으로 판단되며, 나머지 성분은 비해염 기원 부분이 큰 비중을 차지하는 것으로 평가된다.

그리고, 해염에 함유된 수용성 이온 성분중 Cl^- 를 제외하고는 미세입자에서의 질량농도비가 조대입자에서의 질량농도비 보다 훨씬 큰 데, 이 결과로 볼 때 미세입자에 비해 조대입자에 대한 비산해염의 영향이 크게 미침을 알 수 있다.

2-2. 미량원소의 조성특성

대기중에 존재하는 PM10은 오염생성원의 종류에 따라 독특한 크기 범위를 가지고 있는데, 토양먼지와 해염에서 발생하는 입자는 대체로 조대입자에 포함되어 있어 대부분 단시간내에 침강하기 때문에 대기오염에 대한 기여도가 낮은 편이다. 반면, 미세입자는 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질의 제조과정 또는 가스상 물질이 화학반응에 의해 입자화 된 것으로 도시지역의 먼지 오염물질의 대부분을 차지하고 있다(김, 1993)

따라서 PM10중의 수용성 이온성분 조성특성을 보았던 것 처럼 미량원소의 특성을 파악하는 것은 모델입력자료를 적용하는 과정에서 오염원 구성성분이 조대입자인지 미세입자인지를 결정하기 때문에 미량원소에서도 각 성분의 배출특성을 살펴볼 필요가 있으며, 이러한 과정은 CMB모델을 이용한 오염원 할당결과에도 직접적인 영향을 미치므로 미량원소의 각 성분에 대한 측정결과를 토대로한 고찰이 필요하다.

Table 5는 PM10 미량원소의 평균농도를 지점별로 나타냈으며, 대부분의 미량원소가 극미량으로 나타났지만, 그 중 조대입자에서는 토양기원이라고 알려진 Al, Si, Ca, Ti, Fe 등의 성분들(Chow, 1995)과 미세입자에서는 황성분이 비교적 많이 검출되는 편이었으며, 본 연구에서 선정된 오염원별 주요 화학성분들은 대부분 검출되었다. Table 5를 살펴보면 Site M에서 미세입자와 조대입자에서의 미량원소는 각각 S>Na>K>Si>Ca>Fe, Na>Si>S> Ca>Fe>K 순으로 나타났으며, Site U에서는 S>Na>K>Si>Ca>Al, Na>Si>S> Ca>Fe>K 순으로 나타나 평균농도의 차이는 다소 있지만 농도분포 경향은 거의 유사하게 나타났다. 또한 미세입자에서 분석대상 미량원소중 농도가 가장 높게 나타난 성분은 S으로 평균농도는 Site M과 Site U에서 각각 904.4 ng/m³, 1267.3 ng/m³으로, 이는 평균 PM2.1의 6.8%, 7.6%에 해당된다. 황의 농도를 국내의 자료와 비교하면, 대전시 주거지역에서 TSP기준으로 2367 ng/m³ (서, 1992), PM2.5기준으로 청주시 1135.8 ng/m³ (강, 1998)으로 지역별로 매우 큰 차이를 보이고 있으며, 외국의 오염지역의 PM2.5와 비교하면 Santiago 2100 ng/m³ (Rojas 등, 1989), Boston 1840 ng/m³

Table 5. Average element concentration in PM10 (ng/m³)

Species	site M		site U	
	fine	coarse	fine	coarse
P	23.6	25.9	17.4	16.6
S	904.4	215.1	1267.3	195.3
K	152.9	130.2	183.8	81.4
Ca	129.7	214.6	86.5	181.8
Mg	50.5	106.7	40.5	72.4
Ba	6.6	16.7	8.4	19.9
Cd	0.3	1.1	0.4	0.1
Ti	1.7	10.3	2.8	3.8
V	11.7	1.0	1.8	17.3
Cr	29.0	38.9	14.1	33.8
Mn	13.9	26	11.1	15.6
Fe	122.8	214	56.2	137.9
Ni	4.3	6.3	4.0	5.8
Cu	3.7	4.5	4.1	3.3
Zn	32.3	30.2	38.3	18.3
Al	31.1	119.3	56.6	81.3
Si	147.9	306.7	155.7	229.2
Pb	13.2	6.3	17.7	9.1
Sr	1.1	2.4	1.2	1.5
Mo	7.5	9.0	4.8	6.7
Co	0.7	0.9	0.6	0.8
Na	210.6	695.4	258.6	419.9

(Thurston 등, 1985), Tokyo 1668 ng/m³ (Nitta 등, 1994)로 본 측정결과에서의 황의 농도는 결코 낮은 값이 아닌 점을 미루어보아 겨울철 측정기간 동안 어떤 오염원의 영향을 받고 있음을 짐작할 수 있다.

또한 조대입자에서는 가장 높은 농도를 나타내는 미량원소가 Na으로서 Site M과 Site U에서 Na의 평균농도는 각각 695.4 ng/m³, 419.9 ng/m³으로 나타났다. 이를 해양의 영향을 거의 받지 않는 지역의 농도와 비교하면, 청주시의 95.3 ng/m³, 대전시 주거지역 189.3 ng/m³으로 제주지역의 Na농도는 최대 7배 이상 높은 농도로써 사면이 바다로 둘러싸인 지역 특성상 해염의 영향을 타 지역에 비해 많이 받고 있음을 알 수 있다.

조대입자에서 Na 다음으로 높은 농도의 원소는 Si로서, Si는 토양기원의 원소이며, 토양비산이나 도시지역의 경우 자동차 운행으로 인한 도로면에서의 발생과도 밀접한 관계를 가진다. 제주시의 Si농도는 Site M과 Site U에서 각각 306.7 ng/m³, 229.2 ng/m³으로 나타났으며, Boston의 1021 ng/m³, Tokyo의 583 ng/m³에 비해 낮은 것으로 보아 토양과 도로면 먼지로 인한 오염이 덜한 것으로 판단된다.

Figure 10과 Fig. 11은 Site M과 Site U에서 채취한 각각의 PM10 시료중에 포함된 미량원소의 농도비를 지점별로 도식화한 것이다. Site M에서는 S성분이 미세입자 형태로 높게 나타나고 있으며, Na와 Si성분은 조대입자의 형태로 농도가 비교적 높은 편이었다. Site U에서도 비슷한 경향을 보이고 있는 데, 특히 1월에 측정된 자료에서 Na, Si성분의 기여도가 가장 높은 것으로 나타났다. 이렇게 해염입자의 영향으로 추정되는 Na 성분이 높은 경우는 측정기간 동안 바람이 강해 비산해염 발생량이 많을 뿐만 아니라 해염 이외의 다른 기원으로 유래한 수용성 이온성분량이 상대적으로 적기 때문이라고 판단된다.

또한, Si성분의 경우 토양입자의 영향으로 추정되는 성분으로서 건조하고 바람이 강한 겨울철의 영향으로 추정된다.

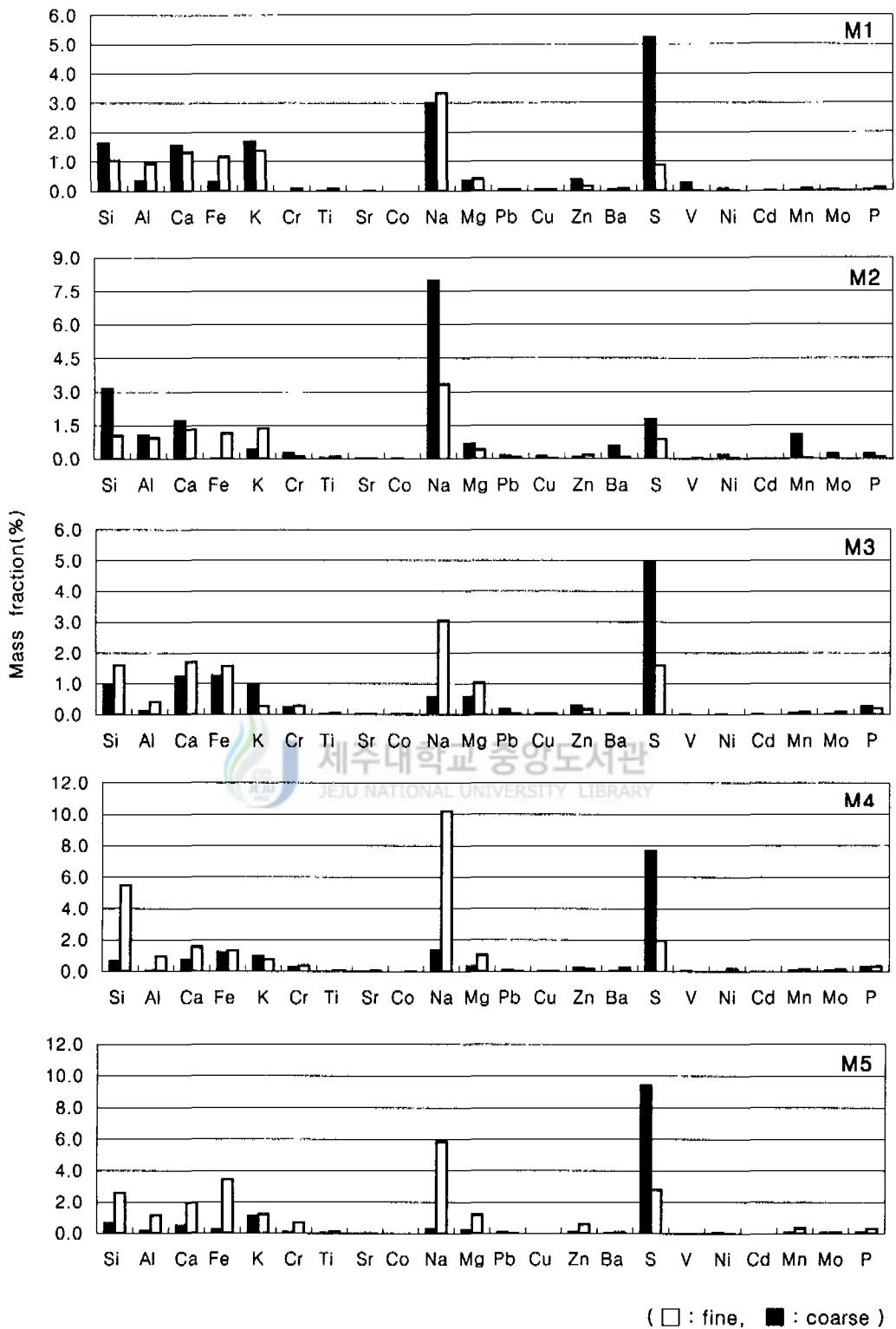


Fig. 10. Mass fraction of elements at Site M.

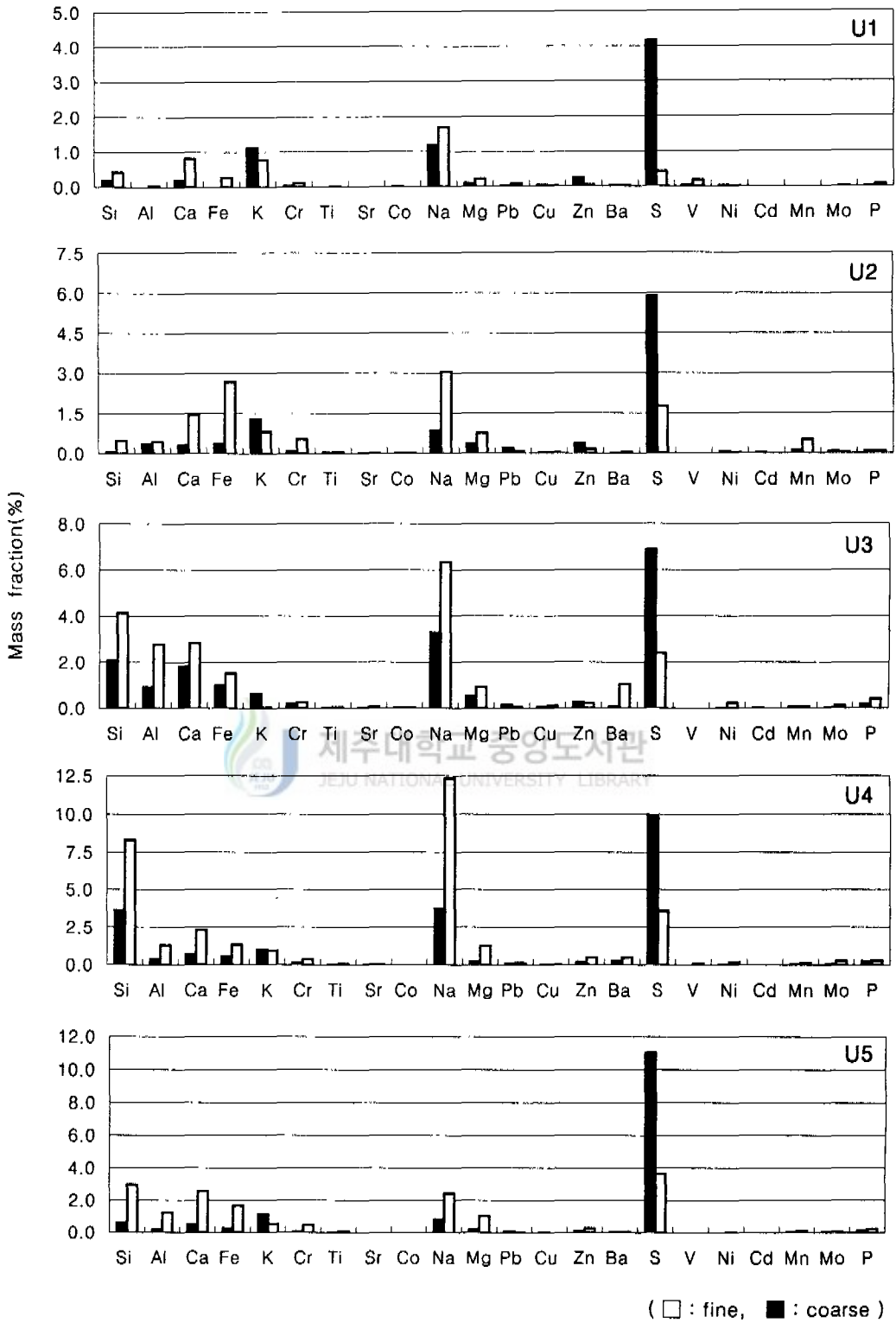


Fig. 11. Mass fraction of elements at Site U.

3. CMB모형을 이용한 PM10의 오염원 할당

3-1. 모델 입력자료 산정

제주지역 PM10에 대한 정량적인 오염원 할당을 위해 CMB모형을 사용하였으며, CMB를 적용하는 목적은 측정된 대기질 자료(화학종)의 화학적 성상을 가장 잘 설명하는 오염원 기여도를 추정하기 위하여 오염원에서 배출되는 공기의 화학적 조성과 대기중 오염원의 화학적 조성에 대한 정보를 이용하기 위함에 있으며, 이들 오염원프로파일과 대기질 화학종자료는 기본적인 모델의 입력자료가 된다(1987, EPA)

따라서, 제주지역의 인위적인 오염원 자료는 1997년 제주통계연보에서 발췌하였으며, CMB모형을 수행함에 있어서 오염원 형태는 제주지역의 대기배출시설현황자료와 제주통계연보를 조사하여 Table 6과 같이 선정하였다. 제주지역 오염원의 형태를 사업장 종별로 살펴보면 대기배출시설은 1종 사업장 3개 업소의 화력발전소(삼양, 안덕, 한림 소재), 2종 사업장 1개업소(연탄제조업), 3종 사업장 8개 업소, 4종 사업장 83개 업소, 그리고 5종 사업장 180개 업소로서 대기배출시설은 4, 5종이 주종을 이루고 있는 것으로 보아 연료사용량에 따른 오염물질 배출량이 적을 것으로 조사결과 나타났다(제주도 대기배출시설현황 조사표, 1996; 제주통계연보, 1997)

또한, CMB모델에 사용된 오염원 구성성분은 U.S. EPA CMB Speciate에서 약 400여종의 오염원 구성성분비 중에서 추출하여 사용하였다. 이와같이 선정된 오염원 자료와 화학구성성분은 모델의 입력자료로써 전부 이용되는 것이 아니라 주요 오염원과 화학성분을 중심으로 모델이 안정할 때까지 반복적으로 선택해주므로써 최적의 결과를 기대할 수 있는데 이때 사용되는 오염원별 주요 화학종은 Table 7과 같다. 표에서 밑줄 그은 화학종은 각 오염원을 구성하는 성분들 중에서 가장 중요한 부분을 차지하는 성분으로서 모델 수행시 반드시 입력자료로 사용해야 할 성분이다.

Table 6. List of source profiles applied in Cheju area

Serial No.	Source Code	Mnemonics	Optional Comments
1	11213	EXCOA	External combustion - coal briquet
2	11510	OFPPH	Oil fired power plant - heavy
3	12301	DOBOK	Domestic boiler - kerosene
4	13502	EXCOH	External combustion - heavy
5	13504	EXCOL	External combustion - light oil
6	17106	INCIN	Municipal incinerator
7	27204	CDUST	Cement dust
8	32205	DIESL	Diesel vehicles
9	33010	GASL	Gasoline vehicles
10	34002	TIRE	Tire wear
11	41130	ROAD	Paved road dust
12	41350	SOILD	Soil dust
13	42304	AGBUN	Agricultural field burning
14	42320	FBURN	Field burning
15	43101	MARIN	Marine aerosol

SPECIATE EPA, 1989

Table 7. Classified source by the important species

Mnemonics	Species	Size
EXCOA	<u>Al</u> , <u>Ca</u>	F*, C**
OFPPH	Al, Si, <u>S</u> , Ca, <u>V</u>	C
DOBOK	Fe, <u>Ba</u> , S	F, C
EXCOH	<u>S</u> , Na	F, C
EXCOL	Al, <u>Si</u> , <u>S</u> , Ni	C
INCIN	<u>Na</u> , S, <u>Cl</u> , K, <u>Zn</u> , Pb	F, C
CDUST	Al, <u>Si</u> , <u>Ca</u> , Fe	F, C
DIESL	<u>Si</u> , S, Al, Pb, K	F, C
GASL	<u>Pb</u> , Cl, K, Si, Al	F, C
TIRE	Zn	F, C
ROAD	<u>Al</u> , <u>Si</u> , Ca, Fe	C
SOILD	Al, <u>Si</u> , Ca, Fe	F, C
AGBUN	Cl, K, SO ₄	F, C
FBURN	Cl, K, <u>Ca</u>	C
MARIN	<u>Na</u> , Mg, S, <u>Cl</u> , SO ₄	F, C
AMSUL	<u>SO</u> ₄ , NO ₃	F, C
AMNIT	<u>NO</u> ₃ , <u>NH</u> ₄	F, C

F* : fine particle (<2.1 μ m)

C** : coarse particle (2.1-10 μ m)

— : important species

이와같이 선정된 오염원형태와 오염원을 구성하는 화학성분을 모델의 입력자료로 하여 Fig. 12와 Fig. 13에 나타낸 방법대로 모델을 반복수행하였다.

3-2. CMB모델의 안정성 평가

측정된 시료의 화학구성성분은 제주지역 미세입자의 오염원 평가를 위하여 EPA CMB7 수용모델의 입력자료로 사용하였다. 이미 서술된 바와 같이 CMB를 이용한 수용모델은 대기오염물질의 화학질량수치를 기초로 하는 모델로서 미세분진 성분의 측정치와 모델치의 차가 최소가 될 때까지 최적의 오염원할당을 위하여 미세분진의 화학적 구성성분에 대한 회귀분석에 근거를 둔 모델이다(Vega 등, 1997). 따라서, 수용체에서의 농도를 이용하여 CMB모델을 수행하면 첫 번째 결과로써 오염원기여량(SCE), 오염원기여량의 표준편차(SRDERR), 모델 수행으로 산출된 화학종 농도(CALC)가 나타난다. 연속해서 모델에 의해 산출된 화학종 농도가 잘 지정이 되었는지, 배출농도 측정이 잘 되었는지를 평가하기 위한 통계치로서 질량퍼센트(%MASS), R-SQUARE, CHI-SQUARE 값을 보여준다. 그리고, 최적의 값을 얻기위해 잘 지정되지 않은 데이터를 확인하는데 도움을 줄 U/S Clusters, Ratio C/M, Ratio R/U 등이 나타나는 데 모델결과의 안정여부를 판단할 수 있는 범위는 Table 8에 제시하였다.

모델적용에 있어서 오염원기여도(Source contribution estimates, SCE)는 0보다는 커야한다는 제한조건이 있지만 전체적인 오염원평가에 대해 설명력이 높을 경우, 즉, R^2 이 0.8~1.0, χ^2 이 0.0~4.0 범위에 있을 경우는 그대로 두었으며, 신뢰할 수 없는 값을 유도할 수 있는 공선성을 최소화하여 모델을 수행하였다. 또한 R/U비가 -2.0~+2.0 사이의 값을 유도하여 모델결과가 안정되었을 때 모델수행을 마쳤다.

한편, 오염원기여도를 산출하는 과정에서 일부 주요 화학종간의 공선성이 나타났으며, 모델 입력자료로 선정된 오염원 구성성분비의 외국자료 인용으로 인하여 음의 기여도를 나타내기도 하였다(강, 1998). 이러한 불안정한 모델결과를 최소화하기 위하여 국내에서 분석된 오염원 구성성분비를 별도로 모델에 적용하였으며, 모델이 안정할 때까지 반복 수행하였다.

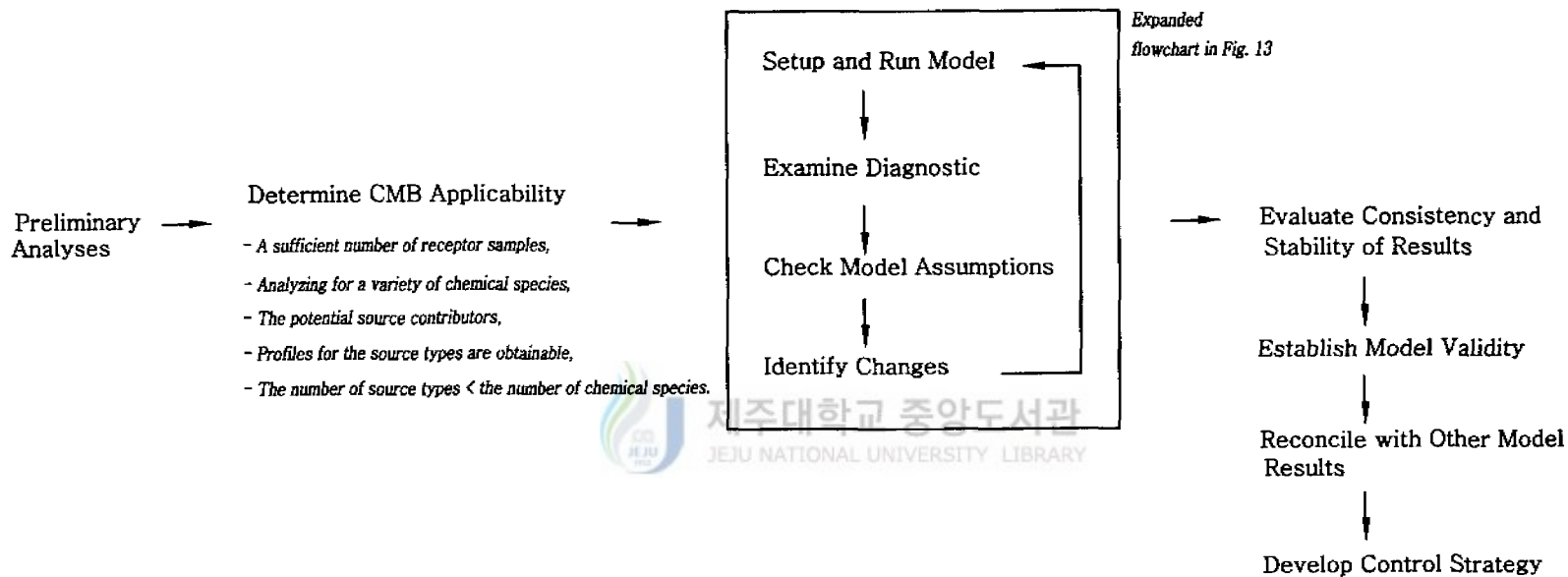


Fig. 12. CMB application and validation flowchart.

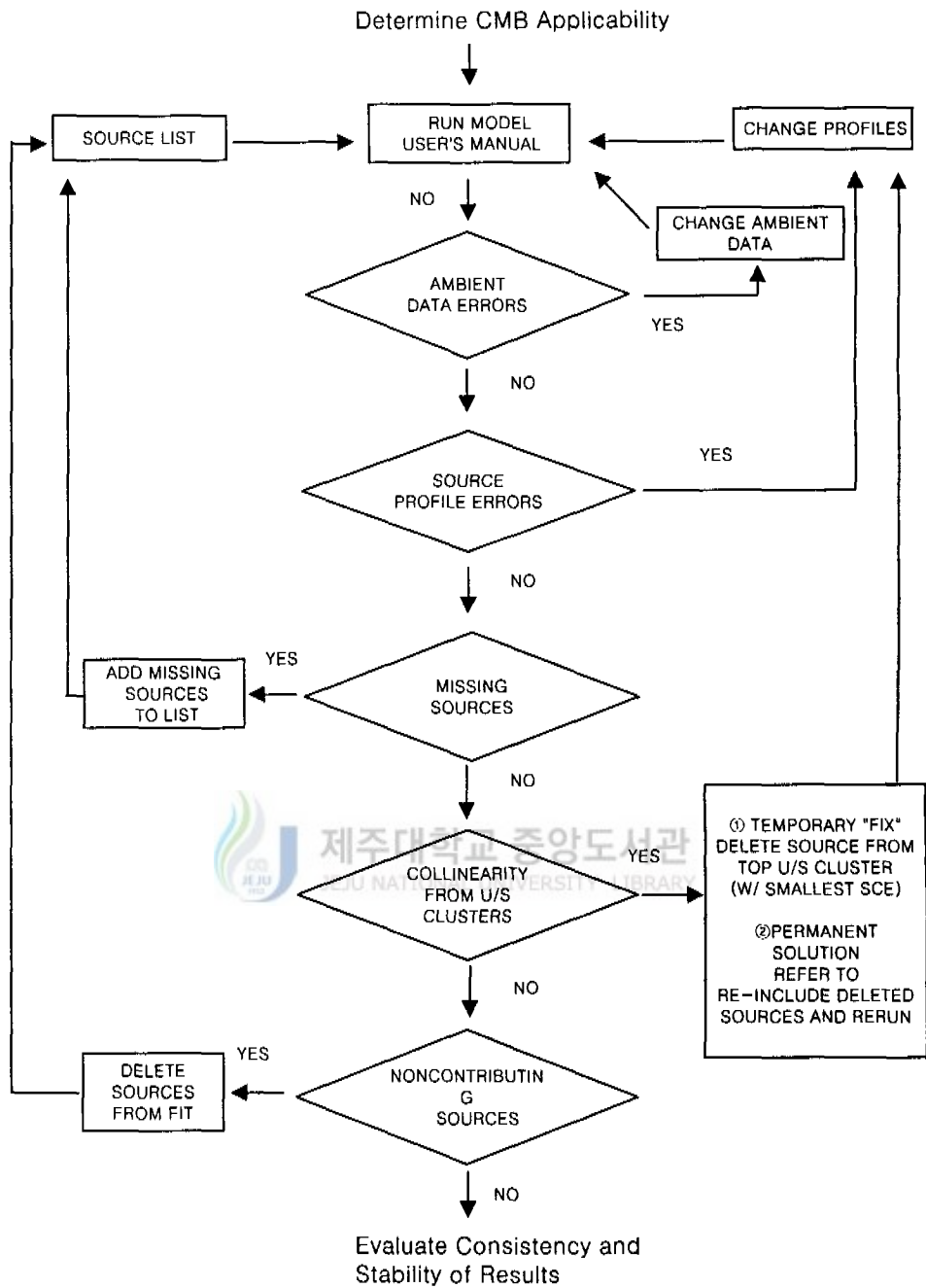


Fig. 13. Flowchart for problem identification and correction.

Table 8. Stability evaluation of model results

Display	Abbreviation	Description
Source Contribution Estimates	SCE	<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. ▶ $\text{SCE} > 0$
Standard Error	STDERR	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Indicator of the precision or uncertainty of the SCE, the variance of the SCE ▶ $\text{STDERR} \ll \text{SCE}$
t-Statistic	TSTAT	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Statistic used to interpret the STDERR. It is the ratio of the SCE to its STDERR. ▶ $\text{TSTAT} > 2.0$
R-Square	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	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. ▶ $\chi^2 : 0.0 \sim 4.0$

Continued

Display	Abbreviation	Description
Percent Mass	PERCENT MASS or %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%~120%(100%±20%)
Degrees of Freedom	DF	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Number of species in fit minus number of sources in fit. ▶ DF>5
Ratio of Residual to its Uncertainty	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
Ratio of Calculated to Measured	Ratio C/M	<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 : 0.5~2.0
Uncertainty /Similarity Clusters	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

3-3. PM10의 오염원 할당 결과

CMB모델을 이용한 오염원 할당은 1999년 11월부터 매회 14일 동안 포집된 PM10에 대하여 분석된 수용성 이온성분과 미량원소를 입력자료로 하여 측정치에 대한 정량적인 오염원을 추정하기 위해 측정지점과 입경별로 구분하여 각각의 측정기간 동안 오염원 할당결과를 Table 9~12에 나타냈다.

Table 9는 Site M에서 미세입자에 대한 CMB모델 결과를 나타냈는데, CMB모델에 의해 추정된 회귀식의 결정계수(R^2)는 0.99~1.0으로 높은 설명력을 나타냈으며, 모델결과의 평가요소 중에 하나인 χ^2 도 0.28~1.71로 나타났으며, C/M비의 안정범위가 0.5~2.0에 비하면 모델결과를 수용할만한 결과치이다.

여기서 CMB결과를 살펴보면, 전체적으로 오염원은 디젤자동차(DIESEL), 황산염(AMSUL), 질산염(AMNIT), 경유를 사용하는 외연기관(EXCL1), 해염의 영향(MARIN2)으로 할당되었으며, 가장 많은 기여를 하는 오염원은 디젤자동차로서 연간 제주지역의 유류 사용량을 살펴볼 때 중유, 경유, 각각 40,898kl/y, 396,582kl/y로 중유에 비해 경유 사용량이 9배 이상 사용되는 것으로 보아 보일러 이외에 자동차에 의해 소비되는 양이 오염원 할당에 영향을 미치는 것으로 생각된다 (제주통계연보, 1997).

황산염과 질산염은 2차 오염물질로서 각각 연료연소공정에서 발생하는 SO₂의 영향과 교통과 관련된 NO_x의 영향으로 미세입자에서 높게 나타났다.

경유를 사용하는 외연기관(EXCL1)은 국내 청주시의 오염원 구성성분비와 EPA자료를 조합한 자료로서 겨울철 난방의 영향으로 오염원 기여도가 높게 할당된 것으로 생각된다.

MARIN2는 해염의 영향을 나타내는 약어로 부산시에서 분석한 오염원 구성성분비와 EPA를 조합한 자료를 사용하여 오염원할당을 하였으며, EPA의 자료를 단독으로 사용할 때 보다 모델결과가 좋은 것으로 나타났다. 해염의 영향은 동일 지점에 대하여 미세입자에서의 기여도가 조대입자에서의 기여도 보다 낮게 나타나고 있는데 그 이유는 해염입자가 조대입자의 형태로 존재하기 때문이다 (Yoshizumi and Asakuno, 1986). 이러한 경향은 Brisbane에서도 나타나는데, 미세입자와 조대입자의 해염 기여율이 각각 10.1 %, 25.9 %로 조대입자에서 기여

Table 9. CMB performance test results for fine particle at Site M

Sample No	M2	M3	M4	M5
Source Type	3.58($\mu\text{g}/\text{m}^3$)*	15.08($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	13.28($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	19.56($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
R-Square	0.99	0.99	0.99	1.0
Chi-Square	0.53	0.87	1.71	0.28
DF	6	6	6	7
EXCOA	-2.4590 \pm 0.3723			-0.9326 \pm 0.1857
EXCH2	-0.0003 \pm 0.1108	-1.8744 \pm 0.3267		-0.5006 \pm 0.2342
EXCL1	-0.0440 \pm 0.3818	6.3712 \pm 0.8011	0.6692 \pm 0.0970	1.9363 \pm 0.8242
INCIN		0.1582 \pm 0.0415	0.0025 \pm 0.0323	0.0896 \pm 0.0184
CDUST	0.0130 \pm 0.0928	0.2658 \pm 0.0254	0.0840 \pm 0.0350	0.1796 \pm 0.0190
GASL2	0.4738 \pm 0.0802	1.2582 \pm 0.2333	0.4131 \pm 0.1138	0.5127 \pm 0.4243
DIESL	6.0030 \pm 1.5096	6.5605 \pm 0.7382	6.0742 \pm 0.5532	2.9878 \pm 0.3655
SOILD2	0.3379 \pm 0.1415	-1.1113 \pm 0.1588	-0.4435 \pm 0.0672	0.1070 \pm 0.1464
MARIN2	4.5660 \pm 0.4114	1.0546 \pm 0.1790	1.6403 \pm 1.1463	0.7445 \pm 0.1258
AMSUL	0.3924 \pm 0.1527	2.5759 \pm 0.5282	1.8620 \pm 0.3179	5.4598 \pm 0.6062
AMNIT	0.7538 \pm 0.2392	1.6451 \pm 0.2410	0.6458 \pm 0.0998	2.3354 \pm 0.3272
Total Cal.	10.04	16.9	10.95	12.9
C/M Ratio	1.56	2.1	1.7	1.2

* : Concentration of fine particle(<2.1 μm)

Table 10. CMB performance test results for fine particle at Site U

Sample No	U2	U3	U4	U5
Source Type	21.05($\mu\text{g}/\text{m}^3$)*	7.37($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	12.03($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	23.74($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
R-Square	1.0	0.99	1.0	0.99
Chi-Square	0.96	3.18	0.73	1.6
DF	5	5	6	6
EXCOA	1.2923 ± 0.2355	-0.0849 ± 0.2742	-5.8613 ± 0.4769	-1.0166 ± 0.1763
EXCH2	1.0385 ± 0.4553	-0.8547 ± 0.2007	-2.2814 ± 0.4316	-0.5624 ± 0.2584
EXCL1	-2.7136 ± 1.5052	2.9657 ± 0.5404	7.8191 ± 1.2589	1.9245 ± 0.8531
INCIN	0.4703 ± 0.0320	0.0285 ± 0.0237	0.1388 ± 0.0364	0.1336 ± 0.0206
CDUST	0.0049 ± 0.0377	0.2187 ± 0.0213	0.3291 ± 0.0285	0.2254 ± 0.0152
GASL2	-0.4490 ± 0.2150	0.6704 ± 0.1380	1.5129 ± 0.2783	0.6115 ± 0.1409
DIESL	1.4726 ± 0.5592	3.4650 ± 0.4584	6.7043 ± 0.6170	3.6242 ± 0.4083
SOILD2	0.3346 ± 0.2338	0.1075 ± 0.1162	0.9230 ± 0.2426	0.2052 ± 0.1368
MARIN2	1.8082 ± 0.2169	0.7167 ± 0.0861	0.7157 ± 0.0853	0.4866 ± 0.0673
AMSUL	5.8115 ± 0.7083	2.2662 ± 0.2516	2.8241 ± 0.4368	7.0301 ± 0.7563
AMNIT	3.6681 ± 0.5050	0.6014 ± 0.0930	0.5213 ± 0.0838	2.1735 ± 0.3087
Total Cal.	12.7	10.1	13.3	14.8
C/M Ratio	0.99	1.99	1.91	1.14

* : Concentration of fine particle(<2.1 μm)

율이 높게 나타났다(Chan 등, 1999).

Table 10은 Site U에서 미세입자에 대한 CMB 결과로서 R^2 은 0.99~1.0, χ^2 은 0.73~3.18, C/M비는 0.99~1.99로 안정하게 나타났다.

오염원 할당결과는 Site M에서와 비슷한 경향으로 나타나고 있지만, 디젤자동차(DIESEL)의 영향은 교통량의 꾸준한 증가로 Site M에서 더 우세하게 나타나고 있고, 경유를 사용하는 외연기관(EXCL1)은 Site U에서 다소 높은 기여율을 나타냈다. Site U에서 EXCL1은 PM10포집장치가 설치된 측정지점에서 가까운 곳에 벤트가 있어 겨울동안 건물난방으로 인한 보일러의 영향으로 Site M에서 보다 다소 높게 나타난 것으로 보인다.

Table 11은 Site M에서 조대입자에 대한 CMB 결과로서 R^2 은 0.97~1.0, χ^2 은 1.31~3.6, C/M비는 1.1~2.99로 다소 불안정한 결과가 나타났다. 조대입자에서 오염원 할당결과는 미세입자의 결과와 비슷한 경향을 보이고 있으나 해염의 영향에서 조대입자가 기여하는 양이 많은 것으로 나타났다. 그러나 M4에서는 토양먼지의 기여율이 29 %로 가장 높게 나타나고 있는데, Chicago에서 토양먼지의 기여율 14.6 %(Lee, Wadden, and Scheff, 1993)에 비하면 높은 것으로 나타났다. 또한, 중유를 사용하는 외연기관인 EXCH2는 주로 목욕탕이나 대형호텔에서 사용되는 것으로 조사결과 나타남에 따라 표에 나타난 EXCH2 할당량은 위치상으로 보아 목욕탕에 의한 영향으로 추정된다(제주도 대기배출시설 현황 조사표, 1996).

Table 12는 Site U에서 조대입자에 대한 CMB 결과로서 R^2 은 0.96~0.99, χ^2 은 1.28~3.83, C/M비는 1.3~2.98로 C/M비에서 다소 불안정한 결과가 나타났다.

오염원 할당결과, Site M에서와 비슷한 경향을 보이고 있으나 디젤자동차의 영향은 Site M에서 보다 훨씬 낮은 기여량을 나타냈다. 반면, 토양먼지의 영향인 SOILD2는 청주시와 EPA의 오염원 구성성분비를 조합하여 모델결과를 나타낸 것으로 Site M에서는 기여량이 미미했으나, Site U에서는 중요한 부분을 차지하고 있었다. 또, 해염의 영향인 MARIN2는 Site M에 비해 낮은 기여량을 나타냈으나 다른 오염원과 비교했을 때는 높게 할당되었는데, 해양에서 Site U까지의 거리가 7 km 이상 떨어져 있음에도 불구하고 해염기여량이 높게 나타나는 것은 측정기간 동안 강한 바람의 영향으로 비산해염 발생량이 증가 했을 뿐만아니라

Table 11. CMB performance test results for coarse particle at Site M

Sample No	M2	M3	M4	M5
Source	5.05($\mu\text{g}/\text{m}^3$)*	14.41($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	10.43($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	11.13($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Type				
R-Square	1.0	0.99	0.97	0.99
Chi-Square	1.31	1.31	2.98	3.6
DF	3	9	8	5
EXCOA	-1.5525 \pm 0.1854			1.4792 \pm 0.5563
EXCL1	1.1322 \pm 0.5682	-1.2277 \pm 0.7328	-4.5639 \pm 1.6497	-1.7896 \pm 1.2843
EXCH2	0.7767 \pm 0.1275	0.2401 \pm 0.1700	1.5721 \pm 0.4999	0.4512 \pm 0.3234
INCIN			-0.0595 \pm 0.0510	0.2212 \pm 0.1126
CDUST	0.2169 \pm 0.0137	1.3573 \pm 0.1052	-0.1225 \pm 0.0639	0.0671 \pm 0.0509
GASL2	0.0356 \pm 0.4053	-0.0804 \pm 0.0802	-0.4836 \pm 0.3563	-1.0157 \pm 0.5950
DIESL	0.6786 \pm 0.2342	10.3482 \pm 0.7141	3.2800 \pm 1.6338	7.4719 \pm 3.2170
SOILD1			3.2777 \pm 0.7596	1.4532 \pm 0.5460
SOILD2	0.5837 \pm 0.1870	-0.4109 \pm 0.1915		
MARIN1			2.6054 \pm 0.2369	1.7919 \pm 0.1761
MARIN2	0.5064 \pm 0.0492	4.8697 \pm 0.5791		
AMSUL	-0.2449 \pm 0.0513	0.0953 \pm 0.0927	-0.3234 \pm 0.1008	0.0914 \pm 0.1236
AMNIT	0.5245 \pm 0.0637	0.5810 \pm 0.0961	0.6581 \pm 0.0977	0.8987 \pm 0.1288
Total Cal.	2.66	15.77	5.8	11.1
C/M Ratio	1.56	2.99	1.1	1.98

* : Concentration of coarse particle(2.1~10 μm)

Table 12. CMB performance test results for coarse particle at Site U

Sample No	U2	U3	U4	U5
Source	11.50($\mu\text{g}/\text{m}^3$)*	6.03($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5.67($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	8.61($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Type				
R-Square	0.96	0.99	0.97	0.98
Chi-Square	2.53	1.28	3.83	1.31
DF	9	6	6	6
EXCOA	-0.1410 \pm 0.9537	-2.6904 \pm 0.6010	-5.4543 \pm 0.4858	-0.1402 \pm 0.4017
EXCH2	1.8743 \pm 0.4113	1.0662 \pm 0.2145	0.1652 \pm 0.0225	0.0142 \pm 0.0379
EXCL1	-8.5643 \pm 1.6785	-2.5789 \pm 0.8695		
EXCL2			0.6564 \pm 0.3720	
GASL2	-0.5874 \pm 0.4615	-0.2105 \pm 0.4161	0.4198 \pm 0.0939	0.0544 \pm 0.3982
DIESL	13.8995 \pm 1.9207	2.9412 \pm 0.4282	8.6572 \pm 0.7215	0.1034 \pm 0.7822
SOILD2	1.7465 \pm 0.5740	2.5373 \pm 0.3506	2.0420 \pm 0.1676	1.9486 \pm 0.1464
MARIN2	2.6884 \pm 0.2228	2.0341 \pm 0.1947	2.4879 \pm 0.2612	1.9855 \pm 0.1592
AMSUL	-0.2199 \pm 0.1459	0.0069 \pm 0.0398	-0.1578 \pm 0.0988	0.3119 \pm 0.0733
AMNIT	1.1283 \pm 0.1499	0.2235 \pm 0.0363	0.5718 \pm 0.0952	0.2046 \pm 0.1141
Total Cal.	11.8	3.3	9.39	4.48
C/M Ratio	2.98	1.3	2.6	1.31

* : Concentration of coarse particle(2.1~10 μm)

Fig. 14에 나타난 바와 풍향이 북풍계열로 해양에서 풍하 측에 위치한 Site U는 바람에 의해 날라온 해염의 영향을 받는 것으로 나타났다.

특히, U2의 모델결과에서 C/M비는 2.98로서 과대평가 되었는데, 전체적으로 2회째의 결과는 다른 결과치에 비해 불안정한 값을 나타냈는데, 측정방법과 측정기간이 타 회와 동일함에도 불구하고 결과가 불안정한 이유는 시료채취를 위해 cellulose 여지를 사용한 반면, 나머지는 membrane 여지로 사용하여 여지로 인한 오차가 측정치에 나타나 모델결과에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 이러한 예측은 미량원소 분석시 cellulose 여지를 용출한 시료가 membrane 여지를 용출한 시료에 비해 blank농도가 높게 나타나므로서 농도산정에 부적절 했던 점을 참고한 것이다.

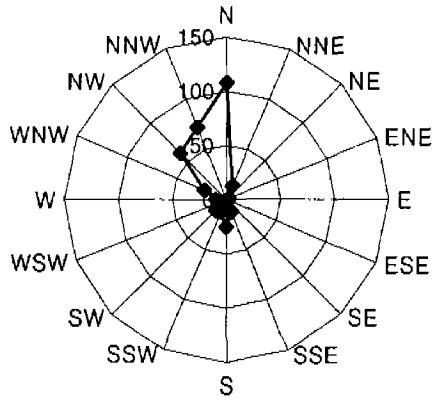
따라서, 2회 째를 제외한 비교적 안정한 결과를 나타내고 있는 오염원 할당량을 Fig. 15~Fig. 18에 나타냈다. Fig. 15는 Site M에서 미세입자의 할당결과를 나타낸 그림으로 M3과 M4의 결과를 보면 디젤자동차가 차지하는 비율이 각각 34%, 53%로 가장 우세한 오염원으로 할당되었다.

또한, M5에서는 황산염이 차지하는 비율이 38%로 가장 많게 나타났으며, 디젤자동차(21%), 질산염(16%) 순으로 나타났는데, Chan 등(1999)의 보고에 의하면 황산염은 미세입자와 조대입자에 대한 오염원 기여율이 각각 13.8 %, 2.0 %로 미세입자에 대해 기여하는 양이 많은 것으로 나타난 반면 질산염은 2.4 %, 4.1 %로 나타나 조대입자에서 기여하는 양이 많은 것으로 나타난다고 하였으나 본 연구결과에서 질산염은 미세입자에서 기여하는 양이 많은 것으로 나타났다(Chan 등, 1999).

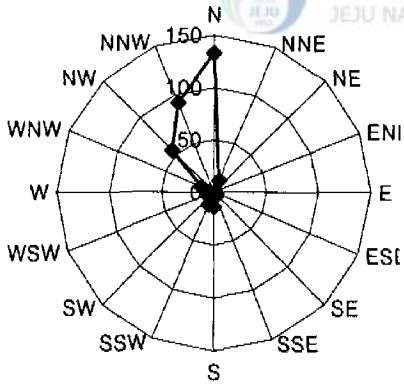
Fig. 16은 Site U에서 미세입자의 할당결과를 나타낸 것으로서 U3과 U4의 경향은 Site M에서와 비슷한 경향을 보이고 있지만 U5에서는 황산염의 기여도가 전체의 43%를 차지해 Site M에서 보다 다소 높은 비율을 나타냈다.

Fig. 17은 Site M에서 조대입자에 대한 기여도를 나타낸 것으로서 해염의 영향과 디젤자동차가 주된 오염원인 점으로 보아 조대입자에서는 국지적인 오염원을 주로 설명하는 것으로 나타났으며, Fig. 18은 Site U에서 조대입자에 대한 기여도를 나타낸 것으로서 주 오염원은 디젤자동차, 토양먼지, 해염의 영향으로 나

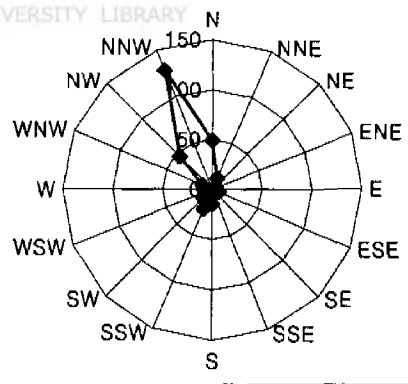
12/09/99-12/23/99



01/19/00-02/02/00



02/02/00-02/16/00



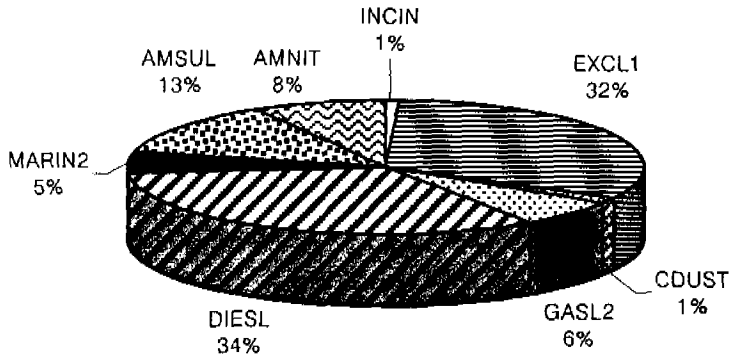
◆ Frequency

Fig. 14. Variation of wind direction for sampling periods.

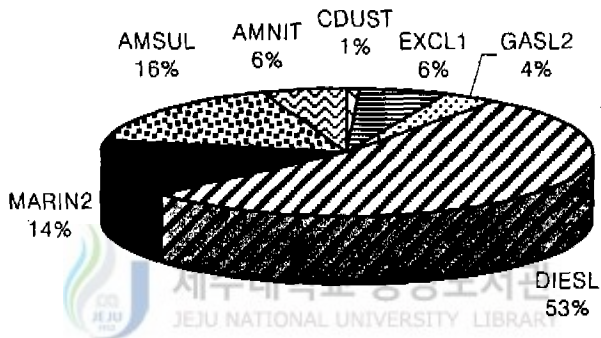
타났다. 모델결과를 다른 지역의 연구결과와 비교해 보면, 필라델피아에서는 조대입자의 주 오염원이 토양먼지로, 미세입자의 주 오염원이 황산염, 자동차에 의한 영향으로 할당되었으며(Dzubay and Mamane, 1989), 아테네 지역의 RP에 대한 CMB 결과에서도 오염원 기여율이 자동차 20.3 %, 황산염 13 %, 토양먼지 4.5 % 순으로 나타나(Scheff and Voliozis, 1990) 본 연구 결과에서 국지적인 해염의 영향을 제외하고는 입경별로 모델결과가 비슷한 것으로 나타났다.



M3



M4



M5

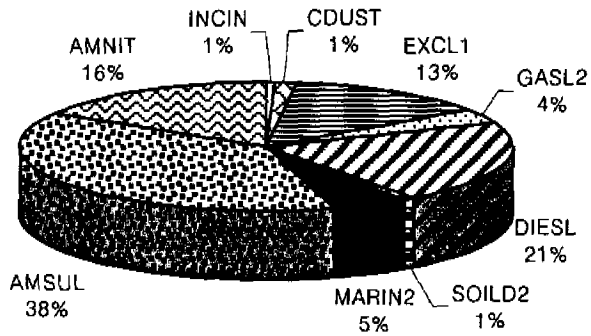
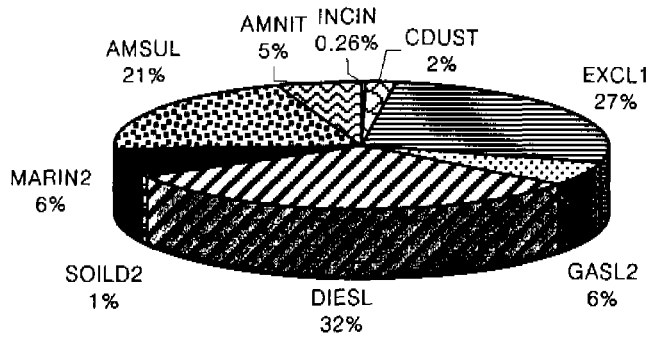
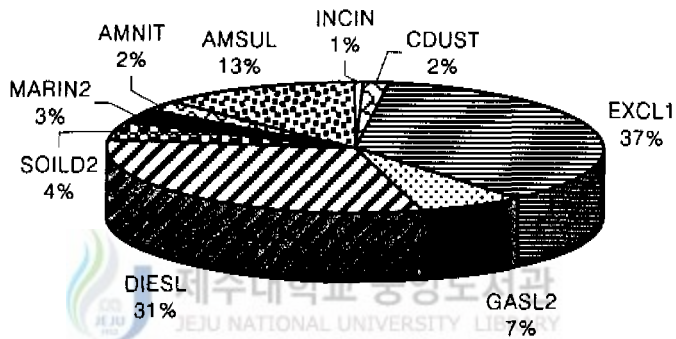


Fig. 15. Source contributions to fine particles at Site M

U3



U4



U5

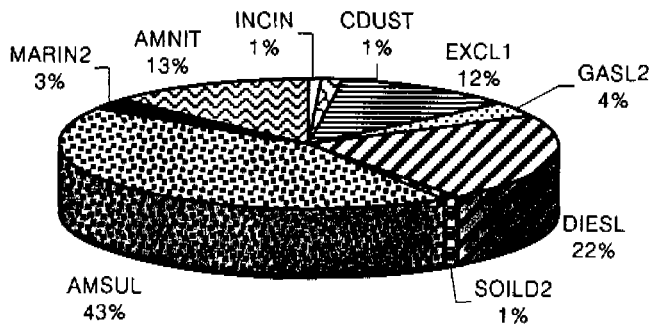
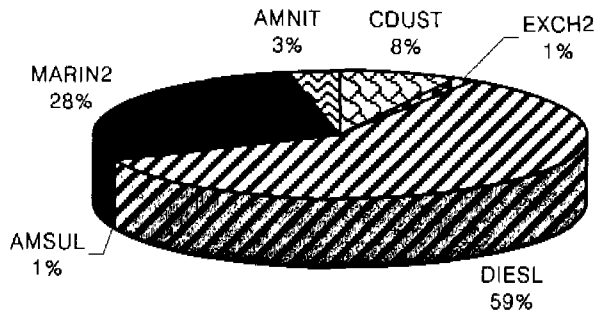
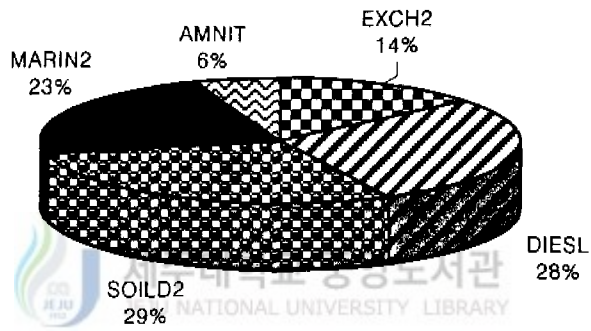


Fig. 16. Source contributions to fine particles at Site U

M3



M4



M5

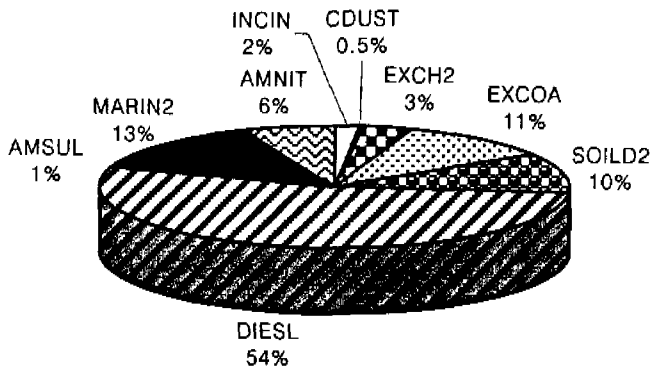
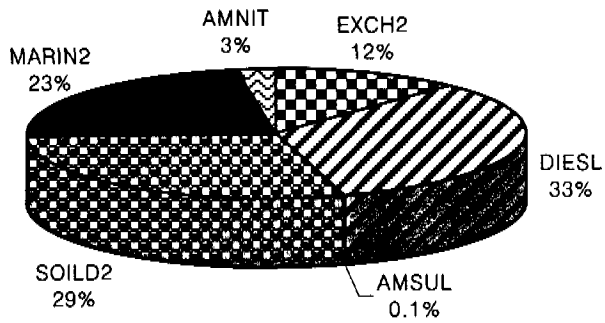
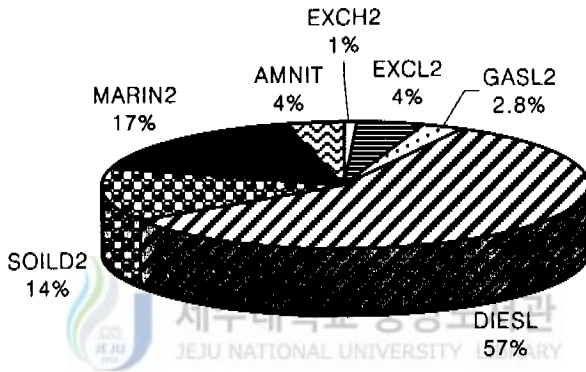


Fig. 17. Source contributions to coarse particles at Site M

U3



U4



U5

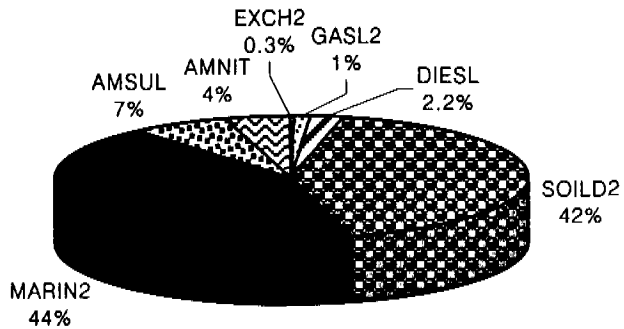


Fig. 18. Source contributions to coarse particles at Site U

V. 결론

청정지역인 제주지역에서 대기중 미세입자의 농도를 측정하고 수용성 성분과 미량원소를 분석하여 성분분석 자료를 토대로 CMB모델로서 오염원 기여도를 산정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 측정기간 동안 포집된 PM10에 대해 조성특성을 살펴본 결과 PM10 농도범위는 Site M과 Site U에서 각각 8.63~42.56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 13.4~45.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 Site U에서 다소 높게 나타났으며, 두 지점 모두 PM10농도 변동폭이 크게 나타났다.
2. 측정기간 동안의 수용성 이온성분은 양이온 성분중에 NH_4^+ 과 Na^+ 농도가 높게 나타났으며, 음이온 성분중에 SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- 농도가 높게 나타났다. 또한 이들 성분의 해염의 영향을 평가하기 위해 Na^+ 에 대한 각 이온성분의 질량농도비를 지표로 평가할 때 SO_4^{2-} 의 경우, 조대입자에서는 해염의 영향을 다소 받고 있는 것으로 나타났고, 미세입자에서는 비해염이 차지하는 비율이 거의 90%이상 높아 인위적인 오염원의 영향을 받고 있음을 알 수 있었으며, 대부분의 수용성 이온성분은 해염기원과 비해염기원의 영향을 동시에 받고 있는 것으로 나타났다.
3. 제주지역 PM10의 미량원소는 대부분 극미량으로 나타났고, 분석대상 원소 중 농도가 가장 높게 나타나는 것은 S으로서 Site M과 Site U에서 평균농도는 각각 904.4 ng/m^3 , 1267.3 ng/m^3 으로서 주로 미세입자의 형태로 배출되고 있음을 알 수 있었다. 그리고, 조대입자에서 미량원소의 크기는 $\text{Na} > \text{Si} > \text{S} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{K}$ 순으로 나타나 해염과 토양기원의 성분들이 우세하게 나타났으며, 지점별로 평균농도의 차이는 다소 있지만, 농도분포 경향은 거의 유사하게 나타났다.

4. 오염원 기여도를 정량적으로 할당한 결과, 미세입자는 Site M에서 평균기여율이 디젤자동차(DIESL) 36 %, 황산염(AMSUL) 22 %, 경유 외연기관(EXCL1) 17 %, 해염(MARIN2) 8 %로 할당되었으며, Site U에서는 디젤자동차 28 %, 황산염 26 %, 경유 외연기관 25 %, 가솔린자동차(GASL2) 6 %로 할당되었다.
5. 조대입자에서의 평균기여율은 Site M에서 디젤자동차 47 %, 해염 21 %, 토양먼지 13 %, 중유 외연기관(EXCH2) 6 % 순으로 나타났으며, Site U에서는 디젤자동차 31 %, 해염 28 %, 토양먼지 28 %, 중유 외연기관 4 % 순으로 나타나 국지적인 오염원의 영향을 많이 받는 것으로 나타났다.

VI. 참고문헌

- 강병욱, 1998, 수용모델을 이용한 PM2.5의 배출원 추정, 건국대학교 대학원, 박사학위논문.
- 김동술, 이태정, 1993, 입경분류에 입각하여 목표변환인자분석법을 이용한 수원 지역 분진 오염원의 정량적 기여도 추정, 한국대기보전학회지, 9(1), 44~50.
- 김성우, 1997, 공단지역 미세먼지 중 화학원소 농도 및 발생원 추정에 관한 연구, 한양대학교 환경대학원 석사학위논문.
- 김식유, 1999, 대기환경지수를 이용한 제주도 대기질 평가, 제주대학교 산업대학원, 석사학위논문.
- 김태오, 김동술, 나진균, 1990, Target transformation factor analysis를 이용한 부산시 분진 오염원의 양적 추정, 대기보전학회지, 6(2), 135~146.
- 송문호, 1996, 제주지역 대기강하물의 화학적 조성특성, 제주대학교 대학원, 석사학위논문.
- 장희남, 1999, 서울지역 에어로졸의 화학적 조성과 발생원 추정에 관한 연구, 한양대학교, 환경대학원, 석사학위논문
- 정장표, 1993, 부산시 부유분진의 특성과 오염원 기여도에 관한 연구, 서울대학교 대학원, 박사학위논문.
- 제주도 대기배출시설현황 조사표, 1996
- 제주도, 1997, 제37회 제주통계연보
- Bridgman, H. A., 1992, Evaluating rainwater contamination and sources un southeast Australia using factor analysis , *Atmospheric Environment* , 24A, 2401~2412.
- Carmichael, G. R., Hong, M. S., Ueda, H., Chen, L. L., Murano K., Park, J. K., Lee, H., Kim, Y., Kang, C. and Shim, S., 1997, Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Journ al of geophysical research*, 102, 6047~6061.

- Chan, Y. C., Simpson, R. W., Mctainsh, G. H., Vowles, P. D., Cohen, D. D. and Bailey, G. M., 1999, Source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane(Australia) by receptor modelling, *Atmospheric Environment*, 33, 3251-3268.
- Cheng, M. D. and Hopke, P. K., 1989, Identification of markers for chemical mass balance receptor model, *Atmospheric Environment*, 23, 1373~1384.
- Chow, J. C., Watson J. G., Green M. C., Lowenthal D. H., DuBois D. W., Kohl S. D., Egami R. T., John G., Rogers C. F. and Frazier C. A., 1999, Middle - and neighborhood-scale variations of PM₁₀ source contributions in Las Vegas, Nevada, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 49, 641~654.
- Currie, L. A., Gerlach R. W., Lewis C. W., Balfour W. D., Cooper J. A., Dattner S. L., DeCesar R. T., Gordon G. E., Heisler S. L., Hopke P. K., Shah J. J., Thurston G. D. and Williamson H. J., 1984, Interlaboratory comparison of source apportionment procedures : results for simulated data sets. *Atmospheric Environment*, 18, 1517~1537.
- Dzubay, T. G. and Mamane, Y., 1989, Use of electron microscopy data in receptor models for PM-10, *Atmospheric Environment*, 23(2), 467~476.
- Friedlander, S. K., 1973, Chemical element balances and identification of air pollution sources, *Environ. Sci. Technol.*, 7, 234~240.
- Fujita, E. M., Watson J. G., Chow J. C., Robinson N. F., Richards L. W. and Kumar N., 1998, Northern front range air quality study, Vol.C, Final Report.
- Gao, N., Cheng, M. D. and Hopke, P. K., 1994, Receptor modeling of airborne ionic species collected in SCAQS, *Atmospheric Environment*, 28(8), 1447~1470

- Gordon, G. E., 1988, Critical review-Receptor models, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1132~1142.
- Harrison, R. M., Smith, D. J. T., Pio, C. A. and Castro L. M., 1997, Comparative receptor modeling study of airborne particulate pollutants in Birminham(United Kingdom), Coimbra(Portugal) and Lahore (Parkistan), *Atmospheric Environment*, 31, 3309~3321.
- 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, *Data handling in science and technology*. Vol.7
- Katz, M., 1977, Methods of air sampling and analysis, Second edition, *APHA Intersociety committee*, 511~513.
- Kronborg, D., Jensen, F. P., Keiding, K. and Heidam, N. Z., 1987, Determination of source of atmospheric aerosol in copenhagen based on receptor models, *Atmospheric Environment*, 21(9), 1877~1899.
- Lowenthal, D. H., Chow J. C., Watson J. G., Neuroth G. R., Robbins R. B., Shafritz B. P. and Countess R. J., 1992, The effects of collinearity on the ability to determine aerosol contributions from diesel- and gasoline-powered vehicles using the chemical mass balance model, *Atmospheric Environment*, 26A(13), 2341~2351.
- Miller, M. S., Friedlander, S. K., and Hind, G. M., 1976, A chemical element balance for the pasadena aerosol, *J. Coll. Inter. Science*, 39, 165-176.
- Mukai, H., Ambe, Y., Shibata, K., Muku T., Takeshita, K., Fukuma, T., Takahashi, J. and Mizota, S., 1990, Long-term variation of chemical composition of atmospheric aerosol on the Oki Islands in the sea of Japan, *Atmospheric Environment*, 24A, 1379~1390.

- Nishikawa, M., Kanamori, S., Kanamori, N. and Mizoguchi, T., 1991, Kosa aerosol as eolian carrier of antropogenic material, *The Science of the Total Environment*, 107, 13~27.
- Nitta, H., Ichkawa, M., Sato, M., Konishi, S., and Ono, M., 1993, A new approach based on covariance structure model to sources apportionment of indoor fine particle in Tokyo, *Atmospheric Environment*, 28, 631~636.
- Pace, T. G. and Watson, J. G., 1987, Protocol for applying and validating the CMB model, *U.S. Environmental Protection Agency*, Research Triangle Park, NC, (EPA-450/4-90-004).
- Roscoe, B. A. and Hopke, P. K., 1980, Determination of mineral matter in coal by target transformation factor analysis. Presented at the 4th Int. Conf. on Nuclear Methods in Environmental and Energy Research Columbia, Missouri, U. S. A.
- Scheff, P. A. and Valiozis, C., 1990, Characterization and source identification of respirable matter in Athens, Greece, *Atmospheric Environment*, 24(1), 203~211.
- Seo, Y. H., 1992, Air pollutants measurements and receptor model application for PAH source apportionment, *Department of civil Engineering Korea Advanced Institute of Science and Technology*.
- Shen, J. and Israel G. W., 1989, A Receptor model using a specific non-negative transformation technique for ambient aerosol, *Atmospheric Environment*, 23, 2289~2298.
- Stoker, H. S., Seager, S. L., 1976, Environmental chemistry air and water pollution, 84~102
- Thurston, G. D. and Lioy P. J., 1987, Receptor modeling and aerosol transport, *Atmospheric Environment*, 21, 687~698.

- Tuncel, S. G., Olmez, I., Parrington, J. R. and Gordon, G. E., 1985, Composition of fine particle regional sulfate component in Shenandoah Valley, *Environ. Sci. Technol.* 19, 529~537.
- Vega, E., Garcia, I., Apam, D., Ruiz, M. E. and Barbiaux, M., 1997, Application of a chemical mass balance receptor model to respirable particulate matter Mexico city, *Journal of Air & Waste Management Association*, 47, 524~529.
- Watson, J. G., Robinson N. F., Chow J. C., 1989, Receptor model technical series, VolIII CMB7 User's manual, *U.S. Environmental Protection Agency*(EPA-450/4-90-004).
- Yoshizumi, K. and Asakuno, K., 1986, Characterization of atmospheric aerosols in Chichi of the Ogasawara(Bonin) islands, *Atmospheric Environment*, 20, 151~155.
- <http://www.gov/airs/criteria.html>



감사의 글

먼저 부족함이 많았던 저에게 논문을 마칠 수 있도록 이끌어 주신 허철규 교수님께 무한한 감사를 드립니다. 늘 조용히 힘겨운 대학원 생활을 격려와 배려로 도와주셨던 이기호 교수님, 바쁘신 와중에도 정성스럽게 논문을 심사해주셨던 감상규 교수님께도 감사드리며, 항상 지켜보시면서 힘이 되어주신 오운근 교수님, 허 목 교수님, 이응두 교수님, 그리고 조은일 교수님께도 감사드립니다. 그리고, 실험시작할 때부터 마무리할 때까지 실험에 대한 조언을 아끼지 않으셨던 화학과 강창희 교수님과 고선영님에게도 감사의 마음을 전합니다.

또, 대학원 2년 동안 고락을 같이하며, 끝까지 곁에서 모델작업에 힘써준 고마운 강춘희에게, 공개발표 하던 날 격려해주었던 이정미에게 고맙다는 말과 그들에게 좋은 미래가 펼쳐지길 기원합니다.

실험을 도와주었던 동진, 대준, 순희, 정화, 옥경, 국현, 정훈, 유정, 졸업반이 되어 마음이 바쁠텐데 내 부탁을 거절하지 않고 받아 주었던 희준, 익표, 진호, 김수미, 양수미 후배들에게 고마움을 전하며, 서로에게 격려하며 위안을 받았던 김병현, 강진영, 강병남, 송희경 외 여러 학형들과 논문작업하는 동안 사무실 벤자리를 채워주었던 류성필 선생님, 늘 논문에 마음 써주셨던 박용이 선배님에게도 감사의 마음을 전합니다. 그리고, 실험장비를 설치하러 갈 때마다 전기 배선에 신경쓰셨던 기상청에 선생님, 국은 날씨에 장비를 점검해주신 송문호 선배님, 한경훈 선배님, 김미경 후배, 실험이 끝날 때까지 어려움 없도록 배려해주신 강태진 선생님, 그 외 제주지방기상청 관계자 분들께 감사드립니다.

끝으로 부학과 함께 학업에 전념할 수 있도록 믿고 허락해주신 아버지, 항상 저의 미래를 위해 아낌없이 용기를 주셨던 친정 부모님, 아주 작은 몸짓에서 큰 위안이 되었던 딸, 지현에게, 2년 동안 공부에 열중할 수 있도록 지현을 잘 돌봐주신 순녀언니와 가족들, 막내의 부족함을 보듬어 주셨던 오빠와 언니들, 그리고 늘 부족한 아내이지만 항상 내편에 서서 격려해 주셨던 사랑하는 남편에게 이 작은 결실을 드립니다.

2000년 6월

양순미