

부산지역 미세먼지(PM-2.5)의 발생원 기여율 추정에 관한 연구

박기형[†] · 곽진 · 정재원 · 유은철
대기보전과

The Research on the Estimation of Source Apportionment of PM-2.5 in Busan

Park Gee-hyeong[†], Kwak Jin, Jeong Jae-won, Yoo Eun-chul
Air Preservation Division

Abstract

This study focused on the source apportionment of PM-2.5 to reduce concentration in ambient air. For source apportionment, we used PM-2.5 data sets analyzed in 2010, 2012, and 2013 and daily 24-hour averaged filter-based data were collected. PMF (positive matrix factorization) receptor model was used to estimate source apportionment and contribution. Mean (\pm SD) concentration of PM-2.5 was 25.0 (\pm 12.6) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, and daily mean concentration ranged from 6.7 to 86.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ relatively. By conducting PMF receptor modelling to find out the source profile (contribution), we obtained 6 factors contributing PM-2.5 concentration ; Factor 1 are secondary sulfate and nitrate (56.4 %), Factor 2 is motor vehicle emission (13.8 %), Factor 3 is marine source (12.2 %), Factor 4 is heavy oil combustion (7.3 %), Factor 5 is metal industry (5.4 %), and Factor 6 are chloride and soil-related (dust) sources (4.9 %). Carcinogenic health risk in carcinogenic heavy metals, Cr (as Cr⁶⁺), Pb, and Cd showed lower value comparing with EPA carcinogenicity level.

Key Words : PM-2.5, source apportionment, PMF receptor modelling, source profile, health risk

서론

미세먼지(PM-2.5)는 입자의 공기동력학적 직경이 2.5 μm 보다 작은 입자상 물질을 말하며, 환경정책기본법의 개정(연도)되면서 항목이 추가되어 2015년 1월 1일부터 기준이 적용된다. 미세먼지는 사람의 건강뿐만 아니라 우리가 생활하는 환경에도 영향을 미친다. 인체 건강 상으로는 호흡기계 및 순환기에 영향을 미쳐 위해성을 증가시키고, 환경적으로는 시정거리를 감소시키고 기후변화를 유발한다는 연구결과들이 제시되고 있다¹⁾²⁾³⁾.

우리시의 미세먼지(PM-2.5) 배출량은 2011년 기준 3,616 톤/연간으로 미세먼지(PM-10)의 46 %정도이며 이중 비도로이동오염원(선박, 항공, 철도, 농기계 등)이

절반 이상인 56.6 %를 차지하고, 선박이 PM-2.5 전체 배출량의 48.8 %인 1,766 톤을 차지한다. 한편 미세먼지(PM-10) 배출량은 총 7,907 톤/연간이며, 그 중 비산먼지가 58.9 %에 해당하는 4,656을 차지한다. 비산먼지 중 도로에서 발생하는 재비산먼지는 1,051 톤/연간으로 전체 미세먼지(PM-10) 배출량의 13.3 %에 해당한다⁴⁾.

우리나라에서는 1995년 미세먼지에 대한 환경기준이 설정되었으며(24시간 평균 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연간 평균 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 2001년에 그 기준이 강화되었고(연간 평균 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 2007년부터는 더 강화되어(24시간 평균 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연간 평균 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 대기 중 미세먼지에 대해 더욱 엄격하게 관리하여 왔다.⁵⁾ 그러나 PM-10 농도가 기준 이하라 하더라도 건강 상의 장애를 가져올 수 있고, 시정

[†] Corresponding author, E-mail : green911@korea.kr
Tel : +82-51-309-2927, Fax : 82-51-309-2929

감소에 직접적인 영향을 미치는 입자의 크기는 2 μm 이하로서 빛의 산란과 흡수효율이 매우 크다는 점이 고려되어 환경부에서는 2011년에 환경정책기본법을 개정하여 2015년부터 대기환경기준에 PM-2.5 항목(24시간 평균 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)을 추가하였다. 미세먼지에 대한 규제 및 연구가 활발히 진행되고 있는 미국에서는 1997년 PM-10에서 PM-2.5로의 관리를 본격화 하였으며 2006년 그 기준을 강화하였다.(24시간 평균 65 \rightarrow 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연간 평균 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)⁶⁾ 특히 PM-2.5에 대해서는 질량농도뿐만 아니라 주요 구성성분인 황산염, 질산염, 암모늄염, 탄소(유기탄소, 무기탄소) 등에 대한 성분 분석을 실시하는 화학성분 분석 측정망도 규정하고 있다.

일반적으로 대기 중에 부유하는 입자상 물질 중 입자의 크기가 2.5 μm 이상인 조대입자는 자연침강에 의해 비교적 쉽게 제거되지만 2.5 μm 미만의 미세입자는 바람, 습도, 기온, 대기안정도 등 기상 조건의 영향을 많이 받아 대기 중에 장기간 부유할 가능성이 높으며 대부분이 자연침강보다는 강우에 의한 세정작용, 즉 washout과 rainout에 의해서만 제거된다. 본 연구의 대상인 PM-2.5는 인위적인 발생원에 의한 2차 오염물질들이 더 많은 양을 차지하고 있다. 인위적인 발생원에서 배출된 오염물질은 기체상(gas phase)의 오염물질이 대부분을 차지하며, 이 물질들이 대기 중에서 광화학반응 등에 의해 입자로 전환(gas-to-particle conversion)되어 2차 입자로서 대기 중에 부유하게 된다.

어떤 임의의 지역에서 입자상 물질로 인한 대기오염의 원인과 정도를 파악하고 그에 대한 발생원 억제대책의 수립 및 배출원 규제를 위해서는 사전에 오염원에 대한 정량·정성분석이 선행되어야 하며, 이들 각 발생원에 대한 오염 기여도의 평가가 무엇보다도 중요하다⁷⁾.

부산은 남동쪽에 해안을 끼고 있는 전형적인 연안환경의 도시이므로 연안을 중심으로 한 지역과 비교적 내륙쪽인 지역과는 대기오염 배출환경, 지형 및 기상학적 배경이 다르게 나타날 수 있다. 미세먼지는 오염물질 배출량 및 화학반응, 지형적 조건 그리고 기상조건 등 다양한 인자와 관련되어 있으며 특히, 기상조건은 배출된 오염물질의 확산 정도를 결정하는 중요한 변수이다.

본 연구는 대기 중 PM-2.5에 농도에 영향을 미치는 발생원의 기여율을 추정하여 향후 PM-2.5 저감방안을 제시하고자 하였으며, PM-2.5 함유성분 중 발암물질에 대하여 위해도 분석을 실시하였으며 그 결론은 다음과 같다.

연구개요

발생원 추정을 위한 수용모델링

대기오염물질의 효율적 제어와 관리방안을 마련하기 위해서는 오염원에 대한 정량·정성분석이 선행되어야 하며, 이를 위해서는 수용체(receptor)에서 오염물질의 물리·화학적 특성을 분석한 후 오염원의 확인 및 오염원의 정량적 기여도를 평가하는 수용모델의 적용이 반드시 필요하다⁸⁾⁹⁾. 수용모델링은 각종 응용통계학을 기반으로 한 계량화학 분석기술로서, 일반 대기 중 수용체에서 가스상·입자상 오염물질의 물리·화학적 특성을 분석한 후, 대기질에 영향을 주는 오염원을 확인하고 기여도를 정량적으로 파악하여 합리적인 대기오염 관리를 가능하게 하는 통계방법론이다. 전 세계적으로 이러한 수용방법론을 이용하여 오염원의 기여도 파악에 관한 연구를 활발히 진행하고 있으나, 우리나라는 아직까지 외국과 비교하여 질적·양적으로 연구가 많이 부족한 실정이다. 측정 및 분석된 자료는 방대하나 오염물질의 농도 특성을 단순 통계법에 의해 계산하고 정성적 상관성 비교에만 집착하는 경우 우만 있으며 이러한 결과를 정책자료로 활용할 경우 지역 주민들을 비롯한 산업체까지도 비합리적인 영향을 받을 수 있다. 따라서 대기오염물질에 대한 합리적인 저감대책이 필요하며, 최우선적으로 주요 오염원에 대한 배출원 조사와 오염원의 정량적 기여도 산정이 우선되어야 한다¹⁰⁾.

수용모델의 기본 이론은 질량보존의 법칙(mass conservation law)과 물질수지(mass balance)에 그 이론적인 기초를 두고 있어 수용모델의 입력자료는 수용체에서 분석한 시료들의 화학성분 농도들의 합으로 표현할 수 있으므로 질량수지식은 다음의 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$x_{ij} = \sum_{p=1}^n g_{ip} f_{pj} + e_{ij} \quad (1)$$

여기에서 x_{ij} 는 i 번째 시료에서 분석된 j 번째 원소의 농도, f_{pj} 는 오염원 p 에서 배출된 j 번째 원소의 농도(즉, 오염원분류표), g_{ip} 는 i 번째 시료에 대한 p 번째 오염원의 기여도, 그리고 e_{ij} 는 모델의 오차이다. 수용모델의 경우 물리적으로 타당한 오염원의 확인 및 기여도 추정을 위해 다음과 같은 가정을 만족하여야 한다. 첫째, 측

정자료(x_j)는 반드시 모델식으로 재계산되어야 하며, 둘째 모델에 의해 계산된 오염원분류표는 항상 양의 값을 가져야 하고 셋째, 계산된 오염원의 기여도 역시 항상 양의 값을 가져야 한다. 마지막으로 각 오염원의 기여도 합은 측정된 모든 원소 농도값의 합보다 작거나 같아야 한다¹¹⁾.

수용모델(receptor model)은 크게 이화학적 분석분야와 여기서 도출된 자료에 입각하여 결과를 해석하는 응용통계학적 분석분야로 나눌 수 있다. 이화학적 분석분야는 수용체에서 입자상 물질 또는 가스상 오염물질을 분석하여 자료를 얻는 과정이며, 응용통계학적 분석분야는 획득한 자료를 바탕으로 오염원의 확인, 분리 그리고 정량화하는 과정을 말한다.

수용방법론은 물질수지모델(mass balance models), 유형인식모델(pattern recognition models) 그리고 기타모델로 구분할 수 있다. 물질수지모델에는 화학물질수지법(chemical mass balance; CMB), 농축계수법(enrichment factor; EF), 다중선형회귀분석법(multiple linear regression; MLR), 인자분석법(factor analysis; FA), 입자군수지법(particle class balance; PCB), 목표변환인자분석법(target transformation factor analysis; TTFA), 양행렬인자분석법(positive matrix factorization; PMF), UNMIX 모델 등이 있다. CMB 모델의 방법론은 Miller 등(1972)과 Friedlander(1973)에 의해 처음으로 정립되었는데, 한 때 전 세계적으로 가장 보편적으로 사용되었던 방법이다. CMB 모델은 물질수지 및 질량보존의 법칙을 기본원리로 하여 먼지 중 화학원소 행렬과 오염원분류표 행렬을 이용하여 미지의 질량 기여도를 추정하는 방법이다¹²⁾. 한편 CMB 모델을 비롯한 대부분의 수용모델은 전적으로 시료의 전량분석 자료에 입각하였지만, CCSEM (computer controlled SEM)에 의한 개별 입자 분석 자료에 입각하여 오염원의 기여도를 추정하는 통계적 기법을 입자군수지법(particle class balance; PCB)이라 한다¹³⁾¹⁴⁾. 외국의 경우 SEM/EDX를 이용한 연구자료가 많이 축적되어 응용 가능성을 높여주고 있다. 농축계수법은 가장 원시적인 모델의 하나로서, 특정원소를 특정오염원과 일대일로 대응시켜 그 영향을 정성적으로 평가하는 방법론으로 오염원의 수가 제한적인 경우 유용하게 활용될 수 있다. 한편 다중선형회귀분석은 하나의 종속변수에 두 개 이상의 독립변수가 존재하는 경우로서, 보통 추정결과의 최적도출 여부를 확인하기 위해 실측치와 추정치와의 오차를 각종 함수식으로 표현하여 사용한다. 이 계산에는 최소제곱법이 주로 사용되며, 적합도의

판단을 위해 다중결정계수(R^2)을 이용한다¹⁵⁾. 인자분석법은 Blifford and Meeker(1967)에 의해 처음으로 개발되었으며, 상관(혹은 공분산)행렬의 구조에 관한 통계적 모형을 구축하고 그 구조를 생성시키는 소수의 인자를 추출하여 설명변수들 간의 공분산 또는 상관중심을 해석하는 정성적 통계기법이다. 인자분석법은 복잡하고 방대한 환경자료의 포괄적 해석을 위해 주로 사용되며, 오염원의 기여도를 정량적으로 추정할 수는 없다. 그러나 이러한 단점에도 불구하고 오염원분류표의 부재시 오염원의 확인 및 추정에 이용되는 통계기법으로서, 국내외에서 보편적으로 사용되고 있다¹⁶⁾¹⁷⁾.

각종 다변량 통계분석 방법론 중 가장 진화한 인자분석법인 PMF (Positive Matrix Factorization)는 오염원 분류표(source profile)나 오염원 목록(source inventory) 등 모델링 수행을 위해 요구되는 필수 입력자료가 구축되지 않은 지역이나 국가에 응용하기 적합한 모델로서 상대적으로 간편하면서도 비교적 정확한 영향 배출원 기여도를 평가할 수 있다는 장점에 의해 최근 입자상 물질에 의한 오염원 파악과 기여도 산정에 적용사례가 늘어나고 있는 추세이며¹⁸⁾, 본 연구에서는 PMF 수용모델을 이용하여 PM-2.5의 발생원을 추정하고 그 기여율을 추정하고자 하였다.

연구방법

자료의 선정

본 연구를 위해 이용된 자료는 부산지역의 중심부에 해당하는 연제구 연산동 소재 종합대기측정소에서 2010년, 2012년, 2013년에 조사된 PM-2.5 함유성분 분석 자료이다. Fig. 1에서와 같이 연구지점은 지리적으로 부산지역의 중심부에 위치하며 주변은 아파트, 빌라, 주택 등 주거단지로 구성되어 있다.

PMF 모델링 자료의 입력

PMF 모델링에서 가장 첫 번째 단계는 원자료(raw data)에 대한 검토과정을 통하여 모델링에 입력할 시료와 항목들을 선정하는 과정이다. 검출한계 이하 값의 출현빈도가 50% ~ 70% 이상인 경우 사용하지 않는 것이 현명한 방법이며, 본 연구에서는 출현빈도가 30% 이상인 항목에 대하여 PMF 모델의 입력자료로 사용하였다.

본 연구에서는 미국 EPA에서 제공하는 수용모델을 이

용하였다. EPA PMF 3.0¹⁹⁾의 입력자료는 검출한계 이하의 측정값은 검출한계(detection limit) 농도 값의 1/2로 대체하였으며, 결측값(missing value)은 기하평균(geometric mean)값으로 대체하였다. 불확도는 측정농도가 검출한계 이하일 경우 $Unc = 5/6 \times MDL$, 측정농도가 검출한계 이상일 경우 $Unc = \text{분석불확도} + MDL/3$ (또는 $Unc = \sqrt{(\text{Error Fraction} \times \text{concentration})^2 + (0.5 \times MDL)^2}$) 으로 하였으며, 결측값의 불확도는 기하평균에 4를 곱해준 값으로 하였고, 위의 내용을 요약하면 Table 1과 같다.

PM-2.5 함유성분 중 발암물질의 위해도 평가

연구지점에서 분석한 PM-2.5 중 발암물질인 Cr, Pb, Cd 등 중금속에 대하여 발암위해도 평가를 실시하였다. 점 추정치(single estimates)인 결정론적 위해성 평가뿐만 아니라 노출 변수에 대해서도 확률론적 분포값도 사용하였다. 확률론적 위해성 평가(Probabilistic risk assessment, PRSA)를 수행하기 위하여 몬테카를로 시

물레이션(Monte-carlo simulation)을 이용하였다. 몬테카를로시물레이션은 위해도 평가 프로그램인 Crystall ball 11.1.2.1을 사용하여 10,000번의 시물레이션을 수행하였다.

단일 위해도 평가는 중간값(CTE, Central tendency exposure), 평균값(mean exposure) 및 95 % UCL (Upper confidence level)값인 RME (Reasonable maximum exposure)값을 이용하여 수행하였으며, 확률론적 위해성 평가는 검출된 전체 농도 범위를 이용하여 Monte-carlo simulation을 수행하여 위해도 범위와 발생확률에 대한 결과 값을 구하였다.

발암물질의 시물레이션 결과 나온 발암 위해도는 미국 환경보호청(US EPA)에서 위해성 평가에 사용되는 허용 위해도 수준인 1.0E-5과 비교하여 이보다 높은 수준이면 위해성이 높고, 낮은 수준이면 위해성이 낮음을 의미하는 것으로 판단하였다.



(a) Busan metropolitan city

(b) Yeonsan air pollution monitoring site

Fig. 1. Research site.

Table 1. Methods of calculating uncertainties for PMF analyses of PM-2.5 data for this study

Value	Concentration	Error estimates
Determined values	$x_{ij}^k = v_{ij}^k$	$\sigma_{ij}^k = u_{ij}^k + d_{ij}^k/3$
Below detection limit value	$x_{ij}^k = d_{ij}^k/2$	$\sigma_{ij}^k = 5/6 \times d_{ij}^k$
missing value	$x_{ij}^k = \tilde{v}_{ij}^k$	$\sigma_{ij}^k = 4 \times \tilde{v}_{ij}^k$

- $v_{ij}^k, u_{ij}^k, d_{ij}^k$ 는 시료 i , 항목 j , 지점 k 에서의 측정 농도, 분석 불확도, 검출한계
- d_{ij}^k 는 항목 j , 지점 k 에서 검출한계의 산술평균
- \tilde{v}_{ij}^k 는 지점 k 에서의 항목 j 측정농도의 기하평균

결 과

미세먼지(PM-2.5) 및 함유성분의 농도 현황

2010년(59개 자료), 2011년(86개 자료), 2013년(84개 자료) 부산광역시 연제구 소재 연산동 대기오염측정소에서 조사된 PM-2.5 및 함유성분의 농도를 Table 2에 나타내었다. 위 기간 중 PM-2.5의 평균(±표준편차)농도는 $25.0(\pm 12.6) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 농도범위는 $6.7 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 86.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다.

PM-2.5 발생원의 기여율 추정

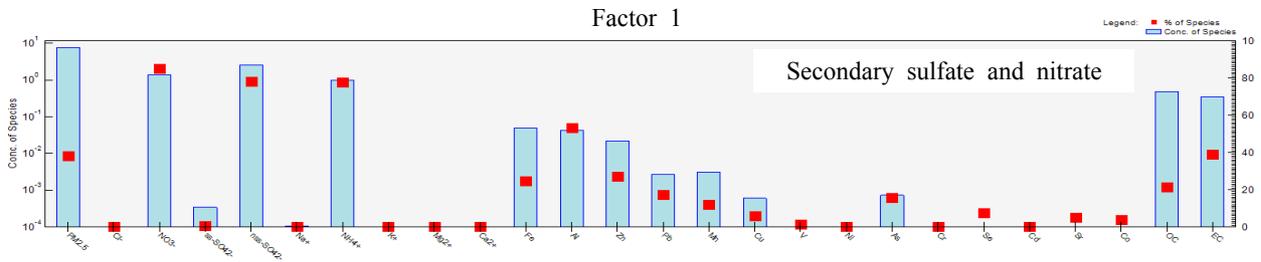
본 연구에서는 PM-2.5의 발생원 추정과 그 기여율을 파악하기 위해 미국 환경보호청(US EPA)에서 제공하는 PMF 모델(EPA PMF3.0)을 이용하였고 PMF에서 계산된 인자별 성분조성은 기존의 연구결과와 미국 EPA 오염원 분류표인 SPECIATE version 3.1에서 제시한 발생원별 성분조성과 비교하였다. 최적의 오염원 수 및 오염원 분류표를 결정하고 물리적으로 가장 합리적인 모델링 결과를 산출하기 위하여 최적의 오염원 수를 6개로 정하였고 Fig. 2의 오염원분류표(source profile)에 나타내었다. 왼쪽의 세로축은 인자 중의 각 성분농도(conc. of species, $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 막대그래프)를 나타내고, 오른쪽 세로축은 1개 성분이 각 인자에 몇 % (% of species, 빨간색

Table 2. Statistical results of PM-2.5 and its constituents

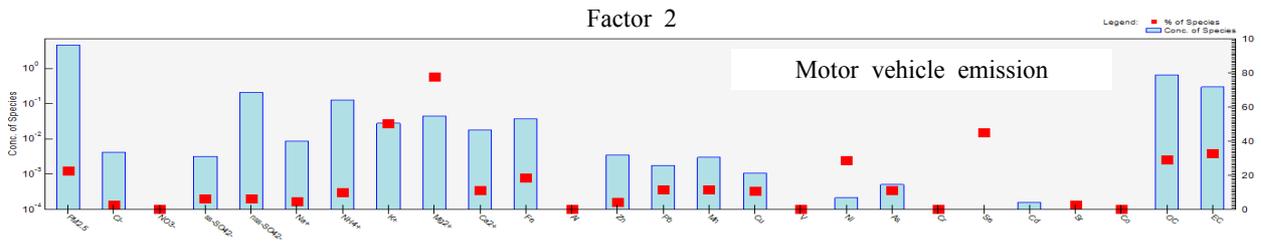
Components	Unit	Mean ± SD	Min	5th	Median	95th	Max
PM-2.5	μgm^{-3}	25.0 ± 12.6	6.7	10.4	22.7	50.4	86.5
Cl ⁻	μgm^{-3}	0.427 ± 0.392	0.0000	0.0000	0.2172	1.4863	3.0123
NO ₃ ⁻	μgm^{-3}	3.124 ± 3.648	0.0000	0.0058	1.9596	9.1548	15.5583
ss-SO ₄ ²⁻	μgm^{-3}	0.051 ± 0.050	0.0000	0.0000	0.0355	0.2216	0.6291
nss-SO ₄ ²⁻	μgm^{-3}	5.724 ± 5.417	0.1574	0.9512	4.0447	11.3680	31.7030
Na ⁺	μgm^{-3}	0.202 ± 0.199	0.0000	0.0000	0.1413	0.8829	2.5063
NH ₄ ⁺	μgm^{-3}	2.290 ± 2.387	0.0138	0.3629	1.6582	6.8026	11.2758
K ⁺	μgm^{-3}	0.148 ± 0.118	0.0000	0.0000	0.0858	0.2788	0.5973
Mg ²⁺	μgm^{-3}	0.142 ± 0.310	0.0000	0.0000	0.0802	0.5007	1.5960
Ca ²⁺	μgm^{-3}	0.105 ± 0.076	0.0000	0.0000	0.1295	0.6971	1.3309
OC	μgm^{-3}	3.667 ± 1.720	0.5333	0.8255	3.3740	7.2785	10.0228
EC	μgm^{-3}	1.143 ± 0.981	0.0000	0.2829	1.0035	2.6133	21.0880
Fe	ngm^{-3}	195.56 ± 146.19	0.000	33.041	162.300	817.950	3082.30
Al	ngm^{-3}	386.24 ± 455.82	0.000	0.000	92.566	848.440	2061.78
Zn	ngm^{-3}	96.12 ± 90.01	0.000	12.520	69.005	356.550	913.200
Pb	ngm^{-3}	24.98 ± 17.26	0.117	3.657	21.600	59.150	82.979
Mn	ngm^{-3}	28.34 ± 19.92	0.000	3.709	18.085	110.397	587.100
Cu	ngm^{-3}	14.77 ± 6.77	0.000	1.438	8.800	33.340	94.000
V	ngm^{-3}	5.49 ± 11.53	0.000	0.000	2.047	15.560	77.447
Ni	ngm^{-3}	7.56 ± 10.94	0.000	0.000	2.930	25.422	180.500
As	ngm^{-3}	16.42 ± 8.99	0.000	0.000	2.567	24.803	39.454
Cr	ngm^{-3}	3.63 ± 10.52	0.000	0.000	0.630	35.710	153.600
Se	ngm^{-3}	3.50 ± 6.29	0.000	0.000	0.140	11.770	27.303
Cd	ngm^{-3}	0.46 ± 1.29	0.000	0.000	0.500	1.664	10.665
Sr	ngm^{-3}	8.72 ± 5.49	0.000	0.000	0.300	12.825	27.077
Mo	ngm^{-3}	26.45 ± 14.80	0.000	0.000	3.450	42.254	50.910
Ti	ngm^{-3}	16.06 ± 8.69	0.000	0.000	6.296	24.597	36.001

사각형) 할당되어 있는지를 나타낸다. PMF 모델을 수행하여 도출한 Factor 추정 결과 총 6개의 발생원을 추정할 수 있었다. Factor 1은 NO_3^- , ss-SO_4^{2-} , NH_4^+ 등이 주요물질로서 황산염 및 질산염계 2차 입자(secondary sulfate and nitrate) 발생원으로 추정하였으며, Factor 2는 OC, EC 등이 주요물질로서 자동차 배출가스 (motor vehicle emission) 발생원으로 추정하였고, Factor 3은 Cl^- , ss-SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} 등이 주요물질로서 해양기원

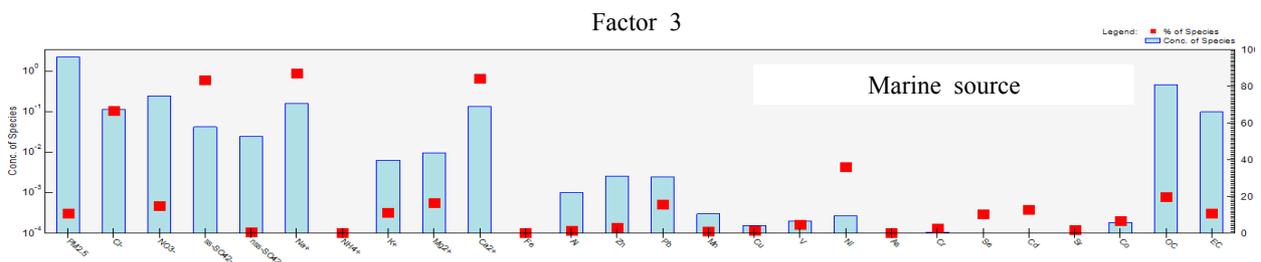
(marine origin) 발생원으로 추정하였다. 또한 Factor 4는 V, Ni 등이 주요물질로서 중유 연소 (heavy oil combustion) 발생원으로 추정하였으며, Factor 5는 Fe, Zn, Mn, Cu, Cr 등 중금속 관련항목으로 철강산업관련 (metal industry) 발생원으로 추정하였고, Factor 6는 Cl^- , Al, Pb, Mn, Cu, As 등이 주요물질로 염화물 및 토양관련(chlorine, soil related) 발생원으로 추정하였다.



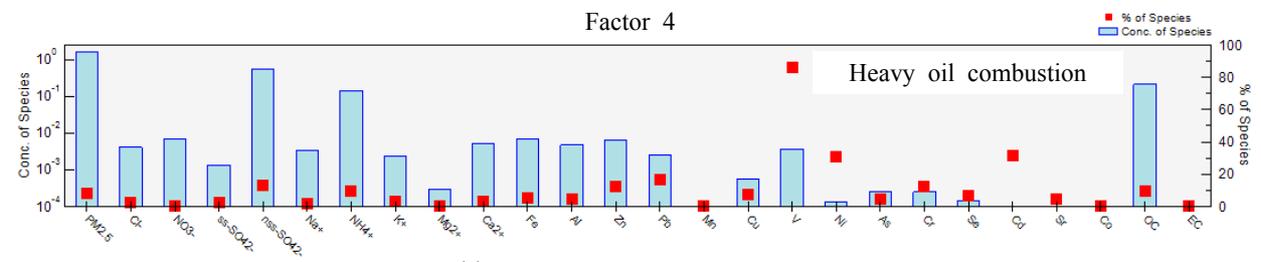
(a) Factor profile of Factor 1



(b) Factor profile of Factor 2

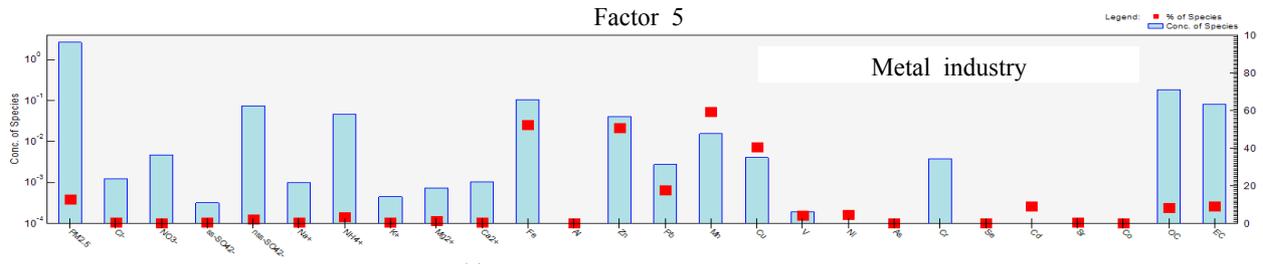


(c) Factor profile of Factor 3

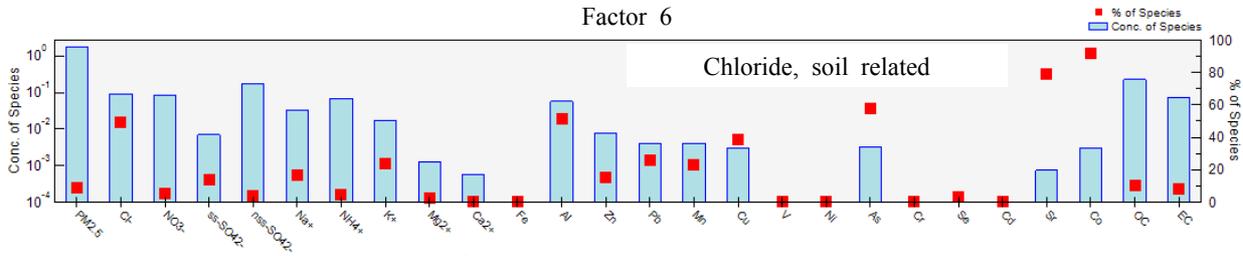


(d) Factor profile of Factor 4

Fig. 2. Factor profile in research site.



(e) Factor profile of Factor 5



(f) Factor profile of Factor 6

Fig. 2. Continued.

또한 PM-2.5 농도에 영향을 주는 각 인자(factor)별 기여율을 Table 3에 나타내었다. Factor 1인 황산염계 및 질산염계 2차 오염원의 기여율이 56.4 %로 가장 높게 나타났으며, 그 다음으로 Factor 2인 자동차 배출가스 관련 기여율이 13.8 %를 차지하였다. Factor 3인 해양기원 기여율은 12.2 %로 나타났으며, Factor 4인 중유연소 관련 기여율은 7.3 %로 나타났다. Factor 5인 중금속 관련 기여율은 5.4 %을 나타내었고, 마지막으로 염화물과 토양(비산먼지)관련 발생원은 4.9 %의 기여율을 보였다. Factor 1의 추정 발생원인 2차 황산염 및 질산염의 전구 물질은 가스상물질인 SO₂, NO_x 등이 대기중에서 NH₃ 등과의 반응에 의해 입자상인 황산암모늄[NH₄HSO₄,

(NH₄)₂SO₄]과 질산암모늄(NH₄NO₃)의 형태로 되기 때문에 SO₂, NO_x 등의 주발생원이라 할 수 있으며, 따라서 주배출원이 선박, 화력발전소, 자동차 배출가스, 난방 등 다양하다. Factor 2의 추정발생원은 탄소성분(OC, EC) 등이 주성분을 이루어 자동차 배출가스(가솔린자동차 : OC, 디젤자동차 : EC)가 주배출원이다. Factor 3은 주성분이 바닷물을 구성하는 물질들로서 해양기원으로 추정하였으며, 부산 해안을 접하고 있는 지리적인 위치로 인해 대기의 순환(해륙풍)에 의해 바다의 영향을 받기 때문으로 보인다. 이와같이 전체 PM-2.5 농도 조성에서 Factor 1, 2, 3의 기여율이 82.4 % 정도를 차지하는 것으로 나타났다.

Table 3. Estimated Sources and Factor Contribution

Factor	Estimated sources	Contribution(%)
Factor 1	secondary sulfate and nitrate	56.4
Factor 2	motor vehicle emission	13.8
Factor 3	marine source	12.2
Factor 4	heavy oil combustion	7.3
Factor 5	metal industry	5.4
Factor 6	chloride and soil related	4.9

발암 위험도 평가

Table 4에는 PM-2.5 중 발암물질인 Cr⁶⁺, Pb, Cd 등 중금속에 의한 건강 위해성 평가를 수행하기 위해 CTE (central tendency exposure) 상태의 평균농도 및 RME (reasonable maximum exposure : 최대 농도의 95 %에 해당하는 농도) 상태의 최대 농도를 제시하였다. 검출 농도의 평균값, CTE, RME 등 단일값(point value)을 사용할 경우 발생할 수 있는 불확실성을 최소화하기 위해 수식에 사용되는 변수들의 분포값을 이용하고, 그 분포값 범위내에서 발생할 수 있는 여러가지 상황을 고려하여 최종결과를 확률적인 값으로 제시하는 몬테카를로 시뮬레이션을 통해 인체노출평가 및 건강 위해성 평가를 실시하였다.

Cr의 경우는 본 연구에서 인체위해도가 상대적으로 높은 Cr⁶⁺에 대한 위해도로 평가하였으며, 대기 중의 Cr³⁺과 Cr⁶⁺의 혼합 비율을 고려한 총 Cr의 호흡 노출로 인한 인체발암 잠재력을 추정하였다. 일반 대기 중에는 Cr³⁺과 Cr⁶⁺의 혼합비율이 6 : 1 정도이며, 본 연구의 위해도 평가 시 총 Cr (Cr³⁺ : Cr⁶⁺ = 6 : 1)에 대한 Cr⁶⁺의 비율을 1/7로 가정하였다.(Mancuso, 1975; <http://toxnet.nlm.nih.gov>)

Cr⁶⁺의 노출로 인한 초과 발암위해도는 Table 5에서와 같이 점 추정치(single estimates)의 경우 CTE 노출 시 전 기간 5.0×10⁻⁷, 봄 1.2×10⁻⁶, 여름 3.9×10⁻⁷, 가을 1.3×10⁻⁶, 겨울 5.0×10⁻⁸, RME 노출 시 전 기간 9.8×10⁻⁵, 봄 5.2×10⁻⁶, 여름 1.9×10⁻⁵, 가을 3.1×10⁻⁵, 겨울 1.6×10⁻⁵으로 미국 EPA에서 권고하고 있는 10⁻⁵ (100,000명당 1명이 암에 걸릴 확률)에 비해 CTE는 낮고 RME는 봄철을 제외한 모든 계절에서 높게 나타났다. 또한 확률론적 분포인 몬테카를로 분석 결과, 50 %의 범위에서 전 기간 3.0×10⁻⁷, 봄 2.0×10⁻⁷, 여름 4.0×10⁻⁷, 가을 9.0×10⁻⁷, 겨울 2.0×10⁻⁷으로 점 추정치인 CTE 보다는 다소 낮게 나타났으며, 10⁻⁵보다도 낮게 나타났다. 95 % 범위에서는 전 기간 8.0×10⁻⁶, 봄 3.0×10⁻⁶, 여름 1.0×10⁻⁵, 가을 5.0×10⁻⁵, 겨울 4.0×10⁻⁶으로 10⁻⁵보다 여름과 가을은 같거나 높고, 봄과 겨울은 낮게 나타났다.

Pb의 노출로 인한 초과발암위해도는 Table 6과 같이 점 추정치(single estimates)의 경우 CTE 노출 시 전 기간 8.4×10⁻⁸, 봄 1.0×10⁻⁷, 여름 7.6×10⁻⁸, 가을

Table 4. Fixed assumptions and probability densities used as inputs

Metals	Season	CTE (µg/m ³)	RME (µg/m ³)	Distribution type	Distribution parameters
Cr ⁶⁺ (=Cr × 1/7)	Total	0.1673	22,0530	Log-normal	Mean : 1.24, S.D. : 14.76
	Spring	0.0903	1.1712	Log-normal	Mean : 0.40, S.D. : 2.25
	Summer	0.1330	4.3855	Log-normal	Mean : 2.32, S.D. : 47.32
	Fall	0.4410	6.8731	Log-normal	Mean : 8.59, S.D. : 235.41
	winter	0.0168	3.4930	Log-normal	Mean : 0.33, S.D. : 2.35
Pb	Total	19,5997	57,0994	Log-normal	Mean : 22.93, S.D. : 16.63
	Spring	24,1805	59,9396	Log-normal	Mean : 22.40, S.D. : 16.11
	Summer	18,5154	38,2793	Log-normal	Mean : 20.27, S.D. : 10.92
	Fall	31,0480	61,7632	Beta	Min. : -5.62, Max. : 77.66 α : 1.35, β : 1.73
	winter	25,6506	64,2266	Log-normal	Mean : 29.19, S.D. : 19.12
Cd	Total	0.5000	1.6600	Maximum extreme	Likeliest : 0.35, Scale : 0.45
	Spring	0.4000	1.3470	Maximum extreme	Likeliest : 0.29, Scale : 0.40
	Summer	0.7900	1.6350	Logistic	Mean : 0.70, scale : 0.34
	Fall	0.8850	1.7585	Beta	Min. : -0.09, Max. : 2.96 α : 1.67, β : 3.25
	winter	0.0200	1.3365	Logistic	Mean : 0.18, scale : 0.27

1.3×10^{-7} , 겨울 1.1×10^{-7} , RME 노출 시 전 기간 3.7×10^{-7} , 봄 3.9×10^{-7} , 여름 2.4×10^{-7} , 가을 4.0×10^{-7} , 겨울 4.1×10^{-7} 으로 미국 EPA에서 권고하고 있는 10^{-5} (100,000명당 1명이 암에 걸릴 확률)에 비해 CTE와 RME 모두 낮게 나타났다. 또한 확률론적 분포인 몬테카를로 분석 결과, 50 %의 범위에서 전 기간 8.0×10^{-8} , 봄 8.0×10^{-8} , 여름 8.0×10^{-8} , 가을 1.0×10^{-7} , 겨울 1.0×10^{-7} 으로 점 추정치인 CTE 보다는 유사하거나 다소 낮게 나타났으며, 10^{-5} 보다도 낮게 나타났다. 95 % 범위에서는 전 기간 2.0×10^{-7} , 봄 2.0×10^{-7} , 여름 2.0×10^{-7} , 가을 3.0×10^{-7} , 겨울 3.0×10^{-7} 으로 모두 10^{-5} 보다 낮게 나타났다.

Cd의 노출로 인한 초과발암위해도는 Table 7에서와 같

이 점 추정치(single estimates)의 경우 CTE 노출 시 전 기간 3.4×10^{-7} , 봄 2.7×10^{-7} , 여름 5.4×10^{-7} , 가을 6.0×10^{-7} , 겨울 1.4×10^{-8} , RME 노출시 전 기간 1.7×10^{-6} , 봄 1.4×10^{-6} , 여름 1.7×10^{-6} , 가을 1.8×10^{-6} , 겨울 1.4×10^{-6} 으로 미국 EPA에서 권고하고 있는 10^{-5} (100,000명당 1명이 암에 걸릴 확률)에 비해 CTE와 RME 모두 낮게 나타났다. 또한 확률론적 분포인 몬테카를로 분석 결과 50 %의 범위에서 전 기간 4.0×10^{-7} , 봄 3.0×10^{-7} , 여름 5.0×10^{-7} , 가을 6.0×10^{-7} , 겨울 9.0×10^{-8} 으로 점 추정치인 CTE보다는 여름과 가을은 유사하거나 낮고, 10^{-5} 보다도 낮게 나타났다. 95 % 범위에서는 전 기간 1.0×10^{-6} , 봄 1.0×10^{-6} , 여름 1.0×10^{-6} , 가을 1.0×10^{-6} , 겨울 7.0×10^{-7} 으로

Table 5. Cancer risk by single estimates and Monte-carlo simulation of Cr⁶⁺

Fixed	Single estimates					Percentiles	Monte-carlo simulation				
	Cancer risk						Cancer risk				
	Total	Spring	Summer	Fall	Winter		Total	Spring	Summer	Fall	Winter
CTE	5.0E-07	1.2E-06	3.9E-07	1.3E-06	5.0E-08	20 th	6E-08	6E-08	7E-08	1E-07	3E-08
RME	9.8E-05	5.2E-06	1.9E-05	3.1E-05	1.6E-05	50 th	3E-07	2E-07	4E-07	9E-07	2E-07
Mean	3.7E-06	2.7E-07	6.9E-06	2.5E-05	9.9E-07	70 th	9E-07	5E-07	1E-06	3E-06	5E-07
						90 th	5E-06	2E-06	7E-06	2E-05	2E-06
						95 th	8E-06	3E-06	1E-05	5E-05	4E-06
						100 th	2E-04	9E-05	7E-04	4E-03	9E-05

Table 6. Cancer risk by single estimates and Monte-carlo simulation of Pb

Fixed	Single estimates					Percentiles	Monte-carlo simulation				
	Cancer risk						Cancer risk				
	Total	Spring	Summer	Fall	Winter		Total	Spring	Summer	Fall	Winter
CTE	8.4E-08	1.0E-07	7.6E-08	1.3E-07	1.1E-07	20 th	4E-08	4E-08	5E-08	5E-08	6E-08
RME	3.7E-07	3.9E-07	2.4E-07	4.0E-07	4.1E-07	50 th	8E-08	8E-08	8E-08	1E-07	1E-07
Mean	9.8E-08	9.6E-08	8.7E-08	1.3E-07	1.3E-07	70 th	1E-07	1E-07	1E-07	2E-07	2E-07
						90 th	2E-07	2E-07	2E-07	3E-07	2E-07
						95 th	2E-07	2E-07	2E-07	3E-07	3E-07
						100 th	5E-07	6E-07	4E-07	3E-07	8E-07

Table 7. Cancer risk by single estimates and Monte-carlo simulation of Cd

Fixed	Single estimates					Percentiles	Monte-carlo simulation				
	Cancer risk						Cancer risk				
	Total	Spring	Summer	Fall	Winter		Total	Spring	Summer	Fall	Winter
CTE	3.4E-07	2.7E-07	5.4E-07	6.0E-07	1.4E-08	20 th	1E-07	7E-08	1E-07	3E-07	-2E-08
RME	1.7E-06	1.4E-06	1.7E-06	1.8E-06	1.4E-06	50 th	4E-07	3E-07	5E-07	6E-07	9E-08
Mean	4.1E-07	3.5E-07	4.7E-07	6.4E-07	1.2E-07	70 th	5E-07	5E-07	7E-07	8E-07	3E-07
						90 th	9E-07	8E-07	1E-06	1E-06	5E-07
						95 th	1E-06	1E-06	1E-06	1E-06	7E-07
						100 th	2E-06	2E-06	3E-06	2E-06	2E-06

모두 10^{-5} 보다 낮게 나타났다.

결론

본 연구는 대기 중 PM-2.5 농도에 영향을 미치는 발생원의 기여율을 추정하여 향후 PM-2.5 저감방안을 제시하고자 하였으며, PM-2.5 함유성분 중 발암물질에 대하여 위해도 분석을 실시하였고 그 결론은 다음과 같다.

1. 연구지점에서 PM-2.5 평균(\pm 표준편차)농도는 $25.0(\pm 12.6) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 농도범위는 $6.7 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 86.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다.
2. PM-2.5 발생원별 요인 분석결과, Factor 1은 NO_3^- , nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ 등이 주요 물질로서 황산염 및 질산염계 2차 입자(secondary sulfate and nitrate) 발생원, Factor 2는 OC, EC 등이 주요물질로서 자동차 배출가스(motor vehicle emission) 발생원, Factor 3은 Cl^- , ss-SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} 등 해양기원(marine source) 발생원, Factor 4는 V, Ni 등이 주요물질로서 중유연소(heavy oil combustion) 발생원, Factor 5는 Fe, Zn, Mn, Cu, Cr 등 중금속 관련 항목으로 철강산업(metal industry)관련 발생원, Factor 6는 Cl^- , K^+ , Al, Pb, Cu, As 등이 주요물질로 염화물 및 토양관련(비산먼지) 발생원으로 추정하였다.
3. PM-2.5 농도에 영향을 주는 각 인자(Factor)별 기여율은 황산염계 및 질산염계 2차 입자(Factor 1)이 56.4 %, 자동차 배출가스 발생원(Factor 2)이 13.8 %, 해양기원 발생원(Factor 3)이 12.2 %, 중유연소 발생원(Factor 4)이 7.4 %, 금속산업 관련(Factor 5)이 5.4 %, 염화물과 토양관련 발생원(Factor 6)이 4.9 %로 2차 생성 입자의 기여율이 가장 높은 영향을 미치는 것으로 추정되었다.
4. PM-2.5 성분의 발암위해도 분석결과 Cr (Cr^{6+}), Pb, Cd 등 중금속 성분의 위해도가 높게 나타나지는 않았으나 전반적으로 가을의 위해도가 타 계절에 비해 상대적으로 높은 것으로 나타났다.
5. 향후 부산지역의 지리학적 특성을 고려하여 도심지역 뿐만 아니라 조사지점을 확대하여 해안 인근지역 등 다른 지역에 대해서도 PM-2.5의 조성 및 기여도 조사연구를 수행함으로써, 저감대책 수립을 위해 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

활용방안 및 제언

활용방안

PM-2.5 저감을 위한 정책 자료로의 활용

제언

1. PM-2.5의 주요 구성성분인 2차 생성입자(황산염, 질산염, 암모늄염 등) 발생저감을 위한 가스상물질(SO_2 , NO_x , NH_3 등)의 배출저감 필요
2. PM-2.5 배출량의 절반을 차지하는 선박배출 및 상대적으로 배출허용기준 적용에 취약한 대기 오염물질 배출시설에 대한 관리 강화
3. 4종 ~ 5종 대기배출시설의 시설 개선 및 대기오염물질 비산배출 억제를 위한 기술지원 강화 및 정확한 배출량 산정 필요
4. 도로 청소차량을 이용한 도로변 재비산 미세먼지를 감소시킴으로써 대기중 농도저감에 기여

참고문헌

1. 강충민, 박성균, 선우영, 강병욱, 이학성, "서울시 미세먼지(PM2.5)의 호흡기질환 사망과의 연관성 연구", *한국대기환경학회지* 제22권 제5호, pp.554~563(2006).
2. Philip R.S. Johnson and John J. Graham, "Analysis of Primary Fine Particle National Ambient Air Quality Standard Metrics", *Air & Waste Manage. Assoc.* 56, pp.206~328(2006).
3. 우정현, "수도권 미세먼지 환경 개선을 위한 미국의 대기환경정책 사례 조사 연구", *한국대기환경학회지* 제25권 제6호, pp.579~593(2009).
4. 국립환경과학원, 대기오염물질배출량(2011).
5. 환경부, 환경백서(2011).
6. 미국 환경성 홈페이지(<http://www.epa.gov>).
7. 황인조, 김동술, "PMF 모델을 이용한 대기 중 PM10-오염원의 확인", *한국대기환경학회지*, 19(6), pp.701~717(2003).
8. 황인조, "미국 서부 국립공원 지역의 PM2.5에 대한 오염원 확인 및 기여도추정", *한국대기환경학회지*, 26(1), pp.21~33(2010).
9. 황인조, 김태오, 김동술, "PMF방법론을 이용한 수원지역 PM-10의 오염원 확인", *한국대기환경학회지*

- 지, 17(2), pp.133~145(2001).
10. Kim, D.S. and I.J. Hwang, "The origination mechanism of PM10 and methodology of identification for PM10 sources", *Air Cleaning Technology*, 15(1), pp.38~53(2002).
 11. Hopke, P.K. Recent developments in receptor modeling, *Journal of Chemometrics*, 17, pp.255~265(2003).
 12. Watson, J.G. "Overview of receptor model principles", *JAPCA*, 34, pp.619~623(1984).
 13. Kim, D.S. and P.K. Hopke, "The classification of individual particles based on computer controlled scanning electron microscopy data", *Aerosol Science and Technology*, 9, pp.133~151(1988a).
 14. Kim, D.S. and P.K. Hopke, "Source apportionment of the El Paso aerosol by particle class balance analysis", *Aerosol Science and Technology*, 9, pp.221~235(1988b).
 15. 황인조, 김동술, "대기 초미세입자의 화학적 조성 과 분포에 관한 연구", *Journal of Korea Air Pollution Research Association*, 14(1), pp.11~23 (1998).
 16. Christensen, E.F. and S. Arora, "Source apportionment of PAHs in sediments using factor analysis by time records; Application to Lake Michigan", USA, *Atmospheric Environment*, 41, pp.168~176(2007).
 17. Hien, P.D., N.T. Binh, Y.Truong, and N.T.Ngo, Temporal variations of source impacts at the receptor, as derived from air particulate monitoring data in Ho Chi Minh City, Vietnam, *Atmospheric Environment*, 33(19), pp.3133~3142(1999).
 18. 오미석, 이태정, 김동술, "PMF 모델을 이용한 용인-수원경제지역에서의 부유분진의 크기별 오염원 확인", *한국대기환경학회지*, 25(2), pp.108~121(2009).
 19. EPA, EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals and User Guide.

