연구논문

광양만권 대기 중 초미세먼지 원인별 기여율 평가

박혜영^{1,2} · 오길영¹ · 박현수¹ · 김학림¹ · 이보람¹ · 박찬오¹ · 임항선¹ · 박귀환¹ · 박종수¹ · 배민석^{2†}

¹전라남도보건환경연구원

²국립목포대학교 환경공학과

Assessment of Regional Source Contribution of PM_{2.5} in the Gwangyang Bay Area

Hye-Young Park¹, Gil-Young Oh, Hyun-Su Park, Hak-Rim Kim, Bo-Ram Lee, Chan-O Park
Hang-Sun Lim, Gui-Hwan Park, Jong-su Park, and Min-Suk Bae^{2†}

¹Jeollanam-do Institute of Health and Environment Research, Muan-gun Samhyang-eup, Jeollanam-do, 58568, Korea

²Department of Environmental Engineering, Mokpo National University Muan-gun Cheonggye-myeon, Jeollanam-do, 58554, Korea

Received May 3, 2021 / Revised June 8, 2021 / Accepted June 10, 2021

Fine particulate matter (PM_{2.5}) samples were collected over 15 months in the Yeosu and Gwangyang areas from March, 2019 to June 2020. Samples were analyzed for organic carbon, elemental carbon, water-soluble ionic compounds, and trace elements. Source apportionment model (Positive Matrix Factorization) was applied to the data understand monthly and seasonal contributing sources of PM_{2.5}. Nine source categories with reasonably stable profiles were identified in the Yeosu area such as secondary sulfate (38%), oil combustion (14%), mobile (14%), biomass burning (13%), roadway emission (10%), secondary nitrate (6%), industry activity (3%), sea salt (2%), and coal combustion (0.7%). In the Gwangyang area, the main and relatively different source contributions were secondary sulfate (37%), biomass burning (21%), mobile (13%), industry activity (13%), secondary nitrate (5%), oil combustion (3%), sea salt (3%), and roadway emission (0.7%). The companion model such as conditional probability function, revealed that the sources of secondary sulfate, nitrate, and biomass burning facilities can significantly affect the pollution levels at the specific locations.

Key word: PMF, Source Apportionment model, Trace elements

1. 서 론

대기 중 미세먼지는 발생원에 따라 연소과정 등 직접 배출되는 1차 성분과 광화학 반응을 통해 생성되는 2차 성분으로 분류된다.¹⁾ 특히 입경크기가 2.5 μm 이하인 초미세먼지(PM_{2.5})는 스모그를 통한 시정장애 유발 및 사람의 호흡기를 통해 흡입가능성이 매우 크기 때문에, 전지구 환경 및 지역 인체 유해성에 깊은 상관성이 있다.^{2,3)} 우리나라 고농도 미세먼지 원인은 동아시아국가에서 배출되어 유입되는 월경성 국외유입 및 국내 발생으로 분류될 수 있다.⁴⁾ 일반적으로 월경성 국외유입

은 우리나라 전지역에 고농도 PM_{2.5} 현상을 일으키는 반면, 특정지점의 배출은 특정지역의 대기환경에 단기간 영향을 미칠 수 있다.⁴⁾

대단위 공업 및 산업단지가 조성되어 있는 광양만권은 여수, 순천, 광양 및 경상남도 하동군 일부 지역으로 중화학공업, 석유 및 제철 산업단지, 화력발전소와 항만·대형선박 등에 의해 대기오염물질 배출이 많은 지역이다. 이에, 국가는 1999년부터 광양만권 지역을 대기질 향상을 위해 대기환경규제지역으로 지정·고시하여 관리하고 있으며, 2021년 현재 여수, 순천, 광양지역에는 도시대기측정소 17개, 유해대기측정소 3개, 광화학

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-61-450-2485, Fax: 82-61-450-2485, E-mail: minsbae@mokpo.ac.kr

오염물질측정소 2개, 중금속측정소 3개, 항망측정소 2개 등 총 27개의 타지역에 비해 높은 밀도의 측정소가 운영되고 있으며, 3개의 중금속측정소를 추가 설치하여 배출량에 대한 대기환경의 농도 증가 현상과 더불어 성별별 관측을 강화하고 있다.

그럼에도 불구하고, 2017년 시도별 오염물질 총배출량 자료에 의하면 전라남도는 경기도, 경상북도에 이어 전국에서 세 번째로 많은 양의 오염물질을 배출하고 있으며, PM-2.5 배출량 역시 경상북도와 충청남도에 이어 세 번째로 많은 양인 연간 약 11,272 톤을 배출했다.⁵⁾ 특히 전라남도 22개 시군 중 초미세먼지 배출량은 광양 57%, 여수지역 11%로 두 지역에서 배출량이 가장 많은 것으로 보고 되었다. 여수지역의 초미세먼지 발생원은 비도료이동오염원(선박, 건설장비, 철도, 농업기계, 항공)에 의한 오염이 45%로 가장 높았고 이는 선박에 의한 오염이 85%를 차지하였다. 그리고 생산공정 22.7%, 에너지산업연소 12%, 비산먼지 7.9%였으며, 광양지역은 제조업연소 70.5%, 생산공정 24.5%가 주 발생원으로 보고되었다.⁵⁾

최근, 2019년 미세먼지 특별법 제정을 통해 지역 차원의 체계적인 미세먼지 관리대책을 시행하였다. 그럼에도 불구하고, 전라남도 미세먼지에 대한 연구는 배출량에 따른 확산모델에 초점이 맞춰져 있어, 고농도 배출에 따른 실제 대기환경의 화학적 성분에 따른 농도 보고는 거의 찾아볼 수 없다.

본 연구에서는 수용모델(Receptor model)을 사용하여 PM-2.5 농도에 기여하는 배출원을 분석하였다. 수용모델 결과는 미세먼지 관리와 통제, 관련 정책 수립에 기초 자료로 활용 될 수 있다.⁶⁾ 광양만권 지역 중 도시대

기측정소가 위치하고 있는 여수(삼일동지점)와 광양(태인동지점)에서 석영 및 테프론에 포집된 PM-2.5 총 431개 시료를 포집하였다. 유기탄소 (organic carbon, OC), 원소탄소 (elemental carbon, EC), 이온성분, 그리고 단일원소 (trace elements)의 주화학적성분 결과를 수용모델인 positive matrix factorization (PMF)를 이용하여, 정량적 기여량 분석과 더불어 지역 규모 내 배출원을 분석하여 지역 관리대책과 체계적인 저감대책을 수립함에 목적이 있다.

2. 연구방법

2.1. 측정지점

광양만권 초미세먼지를 포집하기 위해서, 여수국가산업단지 부근 여수(삼일동지점)와 광양국가산업단지가 위치하고 있는 광양(태인동지점), 2곳의 도시대기측정소에서 시료를 채취하였다 (Fig. 1). 시료채취는 24시간 간격으로, 한달에 두 번 14일 간격으로 7일 연속 채취하였다. 측정기간은 2019년 3월부터 2020년 6월까지 삼일동 210개, 태인동 221개 포집하여 총 431개 시료를 분석하였다. 이와 동시에, 일반 대기오염 측정 자료(SO₂, NO₂, CO, O₃, PM-10, PM-2.5) 및 기상청 여수산단지점(월내동), 광양시(중동)에서 관측된 풍향, 풍속 자료를 활용하였다.

석영 여과지(Whatman)와 테플론 여과지 (PT47DMC-KR (2.0 μ m, 47 mm, MTL))를 사용하여 초미세먼지를 포집하였다. 포집장비는 Well Impactor Ninety-Six (WINS)가 장착된, 저용량 포집기(유량 16.7 L/min, PMS-104, APM Engineering, Korea)를 이용하여 PM-2.5를 포집

Fig. 1. Sampling locations in the Yeosu and Gwangyang areas.

하였다. 분석항목은 중량법에 의한 PM-2.5 질량농도, 석영여과지로부터 OC, EC를 분석하였고, 테플론 여과지로부터 원소성분(Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Cd, Sr, Ba, Pb)과 이온성분(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) 등 총 23항목을 분석하였다.

2.2. 분석방법

본 연구에서는 OC, EC, 원소성분, 이온성분의 분석 방법은 대기오염측정망 설치·운영지침에 따라 분석하였다.⁷⁾ 간략히, PM-2.5 질량농도는 석영필터를 660°C에서 2시간 이상 전처리 후 시료채취 전, 후 테시케이터에서 24시간 필터를 향량 시키고 전자저울(CP2P-F, Sartorius, Germany)을 사용하여 PM-2.5 질량농도를 0.1 mg까지 칭량하였다. OC, EC는 질량 분석이 완료된 석영필터를 Thermal Optical Transmittance (TOT) - National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) 5040 분석법을 기초로 한 탄소분석기(Lab OC/EC Analyzer, Sunset, USA)를 이용하여 산소 존재 유무 및 레이저 투과율에 따른 유기탄소 및 원소탄소를 분리하여 분석하였다. 이당 (sucrose, 4.207 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$)을 이용하여 구한 상대표준편차(RSD)는 8.5%로 나타났으며, 측정 하한값(자유도 6, 신뢰수준 95%)은 0.85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. 원소탄소는 표준물질이 존재하지 않으므로 기기에 서 자동산출되는 값을 활용하였다.

원소성분 분석은 Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (ED-XRF, QUANTX, Thermoscientific, USA)를 이용하여 분석하였다. 표준물질은 원소별 aerosol membrane(nucleipore)을 사용(농도 0.055 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \sim 7.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)하였다. 상대표준편차는 0.02%~0.53%, 측정 하한값(detection limit, 자유도 6, 신뢰수준 99%)은 0.35 $\text{ng}/\text{m}^3 \sim 8.30 \text{ ng}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. 또한, national institute of standard and technology(NIST)의 SRM 2783 (serial no. 1345)을 사용하여 재현성을 분석하였다.

이온성분 분석은 XRF 분석이 끝난 테플론 여과지로부터 이온크로마토그래피(930 compact IC Flex, Metrohm, Swiss)로 분석하였다. 음이온(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})성분 상대표준편차(RSD)는 0.13%~1.01%, 측정 하한값(자유도 6, 신뢰수준 99%)은 0.0038 $\text{mg}/\text{L} \sim 0.032 \text{ mg}/\text{L}$ 이었고, 양이온(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})성분 상대표준편차(RSD)는 0.07%~0.60%, 측정 하한값(자유도 6, 신뢰수준 99%)은 0.0022 $\text{mg}/\text{L} \sim 0.018 \text{ mg}/\text{L}$ 로 나타났다.

2.3. Positive Matrix Factorization (PMF)

확산(분산) 모델이 배출원과 기상 정보를 바탕으로 미래 대기질을 예측하는 모델로 많이 이용된다면,⁸⁾ 수용모델은 일반대기 중 측정소에서 포집되어 분석된 결과, 즉 수용체(Receptor)에서 대기오염물질의 물리·화학적 특성을 분석 후 통계적 방법을 활용하여 오염원별 기여도(Contribution)를 추정하여 대기질 해석과 원인 규명에 초점을 둔 모델이다.⁹⁾ 본 연구에서 사용한 PMF모델은 수용모델의 한 방법으로 오염원 분류표가 필요하지 않지만, 최소 자료 입력수가 100여개 이상필요하며 배출원의 정량적 기여도를 추정하는 양의 행렬 인자 분석법이다.⁹⁾

간략히, PMF 모델은 측정 PM-2.5 질량농도와 계산된 원인분류표 및 원인별 기여량의 곱이 같도록 계산이 진행된다. 이에, 밑의 식(1)의 Q를 최소화시키는 조건에서 모델의 해를 산정한다.¹⁰⁾

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{E_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (1)$$

여기서, u_{ij} 불확도, E_{ij} 는 PM-2.5 총질량농도와 원인별 정량적 기여량의 곱의 차를 나타낸다.

또한, 의미있는 원인분류표를 산출하기 위해서는 입력조건인 불확도 산출이 매우 중요하다. 본 연구에서 불확도 산출은 식 (2)를 활용하였다.

$$Unc = \sqrt{[(p \times C)^2 + (0.5 \times MDL)^2]} \quad (2)$$

여기서, Unc 는 불확도, MDL 은 방법검출한계, C 는 시료의 농도, p 값은 오차율(Error Fraction)로 10%로 설정하였다. 배출원에 대한 오염원 분류는 타 연구논문에서 추천된 분류군과 보고된 문헌들을 참고하였다.^{11,12)} 본 연구에서는 자료들은 분석항목 중 결측치가 있는 시료와 실측 PM-2.5 농도와 계산된 PM-2.5 농도 차이가 $\pm 50\%$ 를 넘는 시료, 음이온과 양이온 균형이 평균 $\pm 2\sigma$ (σ :표준편차)값을 벗어나는 자료들은 모델 입력자료에서 삭제하였다. 또한, 인자분석 과정에서 발생하는 인자의 회전 문제를 제어하는 옵션(fpeak) 값을 사용하여 -1.5에서 1.5까지 0.5씩 단계적으로 수행하여 회전자유도가 적은 최적의 조건을 선택하였으며, 최종 선택 fpeak값은 0.5였다. 결과에 대한 모델링 검증방법으로 displacement (DISP) Error Estimation 및 Bootstrap(BP) Error Estimation 결과를 통해 통계적 유의성을 최종 검증했다.

2.4. Conditional Probability Function (CPF)

CPF 모델은 관측 풍향, 풍속 자료와 PMF 모델을 통해 계산된 오염원별 농도 값을 활용하여 수용체에 영향을 미치는 유입 방향과 위치를 추정하는 통계적 확률모델이다.¹³⁾ CPF 값이 높으면 유입방향 부근에서 오염원이 존재할 가능성이 높다는 것을 의미하므로 PMF로 계산되어진 발생원을 검증하는 도구로 사용된다.¹⁴⁾ CPF 모델은 R 프로그램을 사용하였다. CPF 모델은 수식 (3)에 의해 계산할 수 있다.

$$CPF_{\Delta\theta} = \frac{m_{\Delta\theta}}{n_{\Delta\theta}} \quad (3)$$

수식 (3)에서 $m_{\Delta\theta}$ 는 $\Delta\theta$ 방향에서 불어오는 바람의 방향으로 기여도 값이 한계값 이상일 경우 풍향의 발생 횟수이며, $n_{\Delta\theta}$ 는 동일 영역 풍향의 총 발생 횟수를 의미한다. 본 연구에서는 풍속이 0.5 m/s 미만은 분석에서 제외하였으며, 한계값을 각 기여도의 상위 65% 또는 75%

사용하여 근거리에서 농도 오염원에 대한 유입방향을 분석했다.¹⁵⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. PM-2.5 질량 농도 및 구성성분

연구기간 동안 여수측정소 PM-2.5 질량 평균 농도는 $20.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($5.4 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 56.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 광양 $22.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 54.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)으로 광양지역 평균농도가 더 높게 나타났다(Table. 1). 질량농도에 대한 계절별 농도 중 여수지역은 봄 ($29.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 겨울 ($24.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 여름 ($23.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 가을 ($19.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 순으로 봄철 농도가 높았다. 광양지역은 봄 ($24.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 여름 ($24.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 겨울 ($23.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 가을 ($19.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$)로 봄, 여름, 겨울 농도가 비슷하게 나타났으며 가을에 가장 낮았다.

PM-2.5를 구성하고 있는 화학성분들의 비율을 Fig. 2에 나타냈다. 여수는 이온성분 (45%), 기타성분 (30%),

Table 1. Concentration of PM-2.5 and its constituents at sampling sites

Species		Yeosu		Gwangyang	
		Mean	Max	Mean	Max
Ion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	F ⁻	0.057	0.595	0.022	0.211
	Cl ⁻	0.254	4.047	0.223	1.067
	Br ⁻	0.000	0.090	0.000	0.098
	NO ₃ ⁻	1.070	12.035	1.474	12.492
	SO ₄ ²⁻	4.640	15.449	4.369	15.319
	Na ⁺	0.212	2.480	0.212	0.929
	NH ₄ ⁺	1.880	9.710	1.834	9.700
	K ⁺	0.326	1.398	0.353	1.223
	Ca ²⁺	0.146	0.874	0.236	3.060
	Mg ²⁺	0.028	2.214	0.003	0.311
Metal (ng/m^3)	Ti	4.162	9.560	3.813	12.697
	V	9.394	149.873	10.178	125.973
	Mn	11.743	47.900	18.225	66.522
	Fe	110.950	400.325	256.207	1,138.238
	Co	0.828	3.734	1.125	5.776
	Ni	3.864	73.791	5.314	393.055
	Cu	5.510	14.290	5.425	18.473
	Zn	111.363	1,338.400	167.516	1,094.919
	As	1.335	10.058	3.244	31.468
	Br	18.450	72.696	16.933	75.185
	Cd	7.192	40.331	8.238	49.294
	Sr	3.529	15.435	2.327	18.423
	Ba	5.366	52.680	4.690	46.456
	Pb	16.016	43.817	17.999	43.319
Carbon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	OC	3.954	11.765	4.003	10.356
	EC	0.436	0.855	0.475	0.917
PM-2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		21	57	22	55

Fig. 2. Relative ratios of ions, total carbons, metals, and others in PM-2.5 components in the Yeosu and Gwangyang areas.

총탄소 (23%), 원소성분 (2%)으로 분석되었으며, 광양지역은 이온성분 (39%), 기타성분 (31%), 총탄소 (20%), 원소성분 (2%)으로 나타났다. 두 지역 모두 이온성분이 가장 높았고, 기타성분이 30%, 31%로 나타났다. 기타성분으로는 유기성분 내 수소 및 산소, 원소성분 결합 산소 및 필터 내 수분으로 판단한다. 이와 더불어, 포집기의 디누더(denuder)가 장착되지 않을 것을 고려할 때, 석유화학공업단지 및 제철소, 화력발전소 등에서 배출되는 휘발성유기화합물질에 의한 양의 오차(positive artifact)가 추가적으로 영향을 줄 것으로 판단한다.

PM-2.5 주요 구성성분 중 여수지역은 SO_4^{2-} 35.0% ($4.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$), OC 33.0% ($4.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$), NH_4^+ 14.0% ($1.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$), NO_3^- 8.0% ($1.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$), K^+ 2.5% ($0.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$)로 분석되었고, 광양지역은 SO_4^{2-} 32.0% ($4.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$), OC 32.0% ($4.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$), NH_4^+ 13.0% ($1.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$), NO_3^- 11.0% ($1.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$), K^+ 2.6% ($0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$)를 나타냈다. 두 지역 모두 구성성분이 2차 생성에 의한 미세먼지 기여도가 상대적으로 크게 나타났으며, 특히 황산화물에 대한 영향이 크게 분석되었다.

총탄소는 Fig. 2에서 여수지역 23%, 광양지역 20%를 차지하였고, 두 지역의 유기탄소 평균값이 원소탄소 평균값의 약 9배로 나타났다. 원소탄소 성분은 배출원에서 직접 배출되며, 유기탄소 성분은 직접 배출되거나 대기 중 2차 반응에 의해 생성된다.^{16,17)} 즉 두 탄소의 비율을 고려할 때, 두 지역에서는 연소에 의한 탄소성

분 보다 2차 생성에 의한 탄소성분이 상대적으로 높게 나타났다.

미세먼지 중 원소성분이 차지하는 비율은 두 지역 모두 2%로 나타났다. 경기도 평택지역은 대규모 산업시설과 선박 및 대형 트럭이 배출되는 고농도배출(Hot spot) 지역으로 원소성분인 금속성분 비율이 2.0%로 보고되었다.⁸⁾ 또한 Table 2는 연구지점들과 서울시에서 보고한 금속농도 자료 서울 및 충남 화력발전소 부근 보령 지역과 비교한 자료로 연구지역의 금속농도가 높은 것을 알 수 있다. 특히 철, 아연, 망간, 납, 바나듐, 카드뮴 등이 높게 나타나 제철·제련소와 화력발전소, 중유 연료시설 등에서 배출되는 금속농도 관리가 필요하다.

3.2. PMF 모델 결과

두 지점에서 채취한 시료 총 431개 중 데이터 전처리 과정을 거치며 최종 303개(여수 161, 광양 142개)를 사용하여 PMF(EPA 5.0)를 수행하였다. 오염원 인자수 결정은 연구자의 경험에 의해 결정된다.⁹⁾ 오염원 인자의 수가 너무 많으면 실제 존재하지 않는 오염원 가능성이 있고, 오염원 수가 너무 적으면 오염원이 중복되어 나타날 수 있다.

모델링 실시 결과 두 지역 모두 9개의 오염원으로 최종 결정하였다. 이에, 최종 계산된 오염원 기여도와 오염원 분류표를 Fig. 3~4에 나타냈다. 결과에 대한 모델링 검증방법으로 PMF(EPA5.0)의 DISP Error Estimation

Table 2. Comparison of Metal concentration comparison at sampling sites¹⁸⁾

(Unit: ng/m^3)

Species	V	Ni	Ti	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Ba
Site												
Yeosu	9.39	3.86	4.16	11.74	110.94	0.83	5.51	111.36	1.33	4.23	16.02	5.37
Gwangyang	10.19	5.32	3.81	18.23	256.2	1.13	5.43	167.52	3.24	5.73	18.00	18.23
Seoul	7.31	3.84	3.25	11.81	178.2	0.10	15.64	61.46	2.63	0.78	15.91	6.82
Chungnam Boryeong	10.14	4.31	1.20	6.08	79.71	0.07	5.01	30.06	1.86	0.35	8.65	1.28

Fig. 3. PMF Source profiles of PM-2.5 in Yeosu.

Fig. 4. PMF Source profiles of PM-2.5 in Gwangyang.

및 BS(Bootstrap) Error Estimation 결과를 통해 팩터 결과가 80% 이상 계산되어 인자의 수는 적절한 것으로 판단되었다.

첫 번째 오염원은 Ca^{2+} , Cl^- , EC, Br, Cu, Fe, Ti 등이 주로 기여하는 도로 비산먼지(Roadway emission)로 여수지역 10%, 광양지역 1%로 분석되었다. 여수지역의 미세먼지 중 비산먼지 배출이 7.9%이고 광양지역은 0.8%로 보고되었다.⁵⁾ 일반적인 대도시 도로 비산먼지 원인 물질로 칼슘이온(Ca^{2+}), 염소이온(Cl^-)은 도로포장시 석회석과 염화칼슘에서 발생하며 자동차 운행에 따른 마모 등으로(EC, Br) 배출되어진다.¹⁸⁾ 그러나 여수, 광양지역은 Fe, Cu, Cd, Pb, Ti 등의 금속성분도 높게 검출되어 산업단지에서 배출되는 비산먼지가 영향을 미치는 것으로 나타났다.

두번째 오염원은 SO_4^{2-} , NH_4^+ 등이 주로 기여하는 2차 황산염(Secondary sulfate) 입자로 여수지역 38%, 광양지역 37%로 미세먼지 성분 중 가장 큰 부분을 차지하였다. 대기 중 배출되는 SO_2 가스는 액상 또는 기상 반응으로 +4가에서 +6가로 산화되어 황산으로 변환된다. SO_2 는 대기 중 물에 흡수된 후 산소와 철, 망간 등 촉매에 의해 산화되어 황산염으로 변화되며 이후 암모니아와 결합하여 NH_4HSO_4 (Ammonium bisulfate), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Ammonium sulfate)등의 입자를 생성한다.²⁰⁾ 황산이온 농도는 여수지역 평균농도 $4.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 광양지역 $4.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 서울지역 $3.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 비해 높았다.¹⁹⁾ 특히 여름철 여수지역은 $5.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 겨울철 $5.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 다음으로 높았다. 광양지역은 $5.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 여름철에 가장 높았다. 이는 두 산단지역의 석유정제공장, 제철소, 화력발전소, 대형 항만과 선박 등에서 배출되는 높은 SO_2 농도가 풍부한 촉매제(Fe, Mn, VOCs) 등과 함께 기온이 높을때 광화학반응이 활발하게 일어나면서 여름철에 초

미세먼지 농도를 높이는 원인으로 나타났다.

세 번째 오염원은 EC, OC, Zn, Pb, Cu, Mn, Fe, Br 등 이동성 오염원인 자동차(Mobile)에 의한 오염원이다. 여수, 광양지역 모두 13%로 나타났다. 여수, 광양지역은 모두 산업단지 특성이 대형화물차의 이동이 빈번히 발생하므로 OC 보다 EC농도가 좀더 높아 디젤자동차의 영향을 더 받는 것으로 나타났다.²¹⁾ 아연, 납은 타이어 마모, 구리는 브레이크 마모,²²⁾ 망간, 철은 휘발유 차량의 촉매제에서 발생하는 것으로 알려져 있고,²³⁾ 브롬이온은 차량마모에 의해 발생하는 오염물질로 보고되고 있다.¹²⁾

네 번째 오염원은 Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등이 주성분인 해염입자(Sea salt)에 의한 영향으로 분류하였다.¹²⁾ 두 지역 모두 해안을 접하고 있는 지리적인 위치로 해륙풍에 의한 바다의 영향을 받고 있다. 해염입자 영향은 여수지역은 2%, 광양지역은 3%를 차지하였다.

다섯 번째 오염원은 As, Cu, Fe 등이 주성분인 석탄 연소(Coal combustion)의 영향으로 여수지역 0.7%, 광양지역 4.2%로 나타났다. 특히 As 성분은 유연탄 연소 시 주요 부산물이며, As, Cu, Fe 성분은 철 제련 용광로에서도 배출된다.^{12,24)} 비소 농도는 Table 2와 같이 서울 광진 $2.63 \text{ ng}/\text{m}^3$, 충남 보령 $1.86 \text{ ng}/\text{m}^3$ 으로 보고되었고, 여수는 $1.33 \text{ ng}/\text{m}^3$, 광양은 $3.24 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 나타나 광양지역이 높게 조사되었다. 이는 광양지역의 지리적 위치가 여수지역의 여수화력, 호남화력발전소 및 광양지역 광양제철소와 경남 하동화력발전소에서 사용하는 고체연료 영향과 함께 철강 제련 산업단지가 위치하고 있어 광양지역이 더 영향을 받는 것으로 판단되었다.

여섯 번째 오염원은 Mn, Fe, Pb, Zn, Ni, Ti 등 산업활동(Industry activity)에 의한 오염원으로 제철, 비철 관련 시설로 분류되었다.²⁵⁾ 여수지역은 3%, 광양지역은

Fig. 5. Source contribution(%) to PM-2.5 in the Yeosu and Gwangyang areas.

13%로 조사되었다. 특히 제철, 비철관련 시설 성분인 망간, 철, 아연 성분이 높게 조사되었다. 망간농도는 여수지역 11.74 ng/m^3 , 광양 18.22 ng/m^3 로 조사되었고, 철 농도는 여수지역 110.95 ng/m^3 , 광양지역 256.21 ng/m^3 , 아연은 여수 111.36 ng/m^3 , 광양 167.52 ng/m^3 로 조사되어 광양지역에서 산업활동에 의한 오염원이 높게 나타났다.

일곱 번째 오염원은 NO_3^- , NH_4^+ 등이 주로 기여하는 2차 질산염(Secondary nitrate)으로 여수지역 6%, 광양지역 5%로 분석되었다. 서울시 질산염농도는 $0.30 \mu\text{g/m}^3 \sim 45.6 \mu\text{g/m}^3$ 으로 대기 중 가장 큰 비중을 차지하는 이온 성분으로 보고 되었고,²⁴⁾ 여수지역은 $0.01 \mu\text{g/m}^3 \sim 12.04 \mu\text{g/m}^3$, 광양지역은 $0.02 \mu\text{g/m}^3 \sim 12.49 \mu\text{g/m}^3$ 로 분석되었다.

대기 중 NO_2 는 OH 라디칼 등에 의해 산화되어 질산을 생성하고 암모니아와 결합하여 질산암모늄 입자를 형성하며 미세먼지 농도를 높이게 된다.¹⁸⁾ 일반적으로 NO_3^- 는 기온이 높은 여름철에 암모니아와 질산으로 존재하기 쉽고, 낮은 온도인 겨울철에 질산암모늄(NH_4NO_3)으로 쉽게 형성되어 오히려 높은 농도 특성을 보인다.²⁶⁾ 여수, 광양지역에서 배출되는 높은 황산염 농도는 암모늄과 결합하여 2차 황산염 성분을 높인 것으로 판단되었다. 그러나 여수지역은 황산화물과 질소산화물의 배출량이 31,000톤으로⁵⁾ 비슷함에도 불구하고 2차 황산염의 농도가 훨씬 높게 나타났다. 이는 반응성이 좋은 황산화물과 암모니아가 질소산화물 보다 더 쉽게 결합하면서 질산염은 암모니아와 반응기회가 적어 이차 질산염 농도가 상대적으로 낮은 것으로 판단되었다.

여덟 번째 오염원은 V, Ni 등이 주로 기여하는 중유연료 연소(Oil combustion)에 의한 것으로 여수지역 14%, 광양지역 3.2%로 조사되었다. 바나듐(V)과 니켈(Ni)은 중유(Heavy oil) 연소시 중요한 부산물이다. 여수, 광양지역은 석유정제공장, 대형 제철·제련시설 등과 연계된 대형 항만과 선박 등에서 많은 양의 중유를 사용하고 있다.²⁴⁾ 특히 서론에서 밝힌 것처럼 여수지역 미세먼지 중 비도로이동오염원인 선박에 의한 오염이 45.2%로 보고⁵⁾된 것처럼 여수지역은 중유연료 연소에 대한 오염이 두 번째로 높았다. 특히 바나듐 농도는 Table 2에서 충남 보령 10.14 ng/m^3 이며 여수 9.39 ng/m^3 , 광양 10.18 ng/m^3 , 니켈농도는 충남 보령 4.31 ng/m^3 , 여수 3.86 ng/m^3 , 광양 5.31 ng/m^3 로 나타났다.

아홉 번째 오염원은 K^+ , OC, EC, Cl⁻ 등이 주로 기여하는 식생연소(Biomass burning)이다. 여수지역 13%,

광양지역 21%로 광양지역에서 높게 나타났다. 식생연소는 연소되는 과정에서 불완전연소를 수반하여 대기오염물질과 이산화탄소(CO_2), 메탄(CH_4), 아산화질소(N_2O) 등의 온실가스를 배출한다.²⁷⁾ 특히 칼륨(K^+)성분은 목재연소 시 탄소성분과 함께 다량 배출되는 성분이다.^{28,29)} 두 지역에서 이온성분 중 황산염, 암모늄염, 질산염 다음으로 높게 조사되었다. 광양지역에서는 생물상 연소가 두 번째로 높은 미세먼지 성분으로 나타났다. 일반적으로 식생연소 농도는 농업잔재물 소각등으로 겨울에 농도가 높아지는 계절적 영향을 받는 성분인데 반해 광양지역은 계절적 영향이 크지 않았다. 따라서 광양지역 식생연소 발생원은 사계절 운행하는 나무 목재 등을 원료로 하는 연소시설 등에서 배출되는 것으로 판단된다. 향후, 식생연소는 수목의 셀룰로오스 열분해 시 불완전연소 산물로 배출되는 물질로 목재류, 건초, 갈탄 등 생물상 연소 지표물질인 레보글루코산(Levogluconan) 분석을 통해 더 정확한 배출원인 분석이 가능할 것으로 판단된다.³⁰⁾

두지역의 초미세먼지 성분으로 주로 기여하는 물질로 여수지역은 2차 황산염(38%), 중유연소(14%), 자동차(13%), 생물상연소(13%), 도로 비산먼지(10%)로 나타났다. 광양지역은 2차 황산염(37%), 식생연소(21%), 자동차(13%), 산업공정(13%)으로 나타났다. 두 지역 모두 2차 황산염에 의한 미세먼지 기여도가 가장 크게 나타났고, 다음으로 여수는 중유연소, 광양지역은 생물상연소에 의한 기여도가 높게 나타났다.

3.3. CPF 모델 결과 (오염원 위치 확인)

PMF 모델을 통해 얻은 기여도 자료와 기상청 지역별 상세 기상관측자료(AWS) 풍향과 풍속을 통해 국지적 오염원 파악을 위해 CPF를 분석한 결과를 Fig. 6~7에 나타냈다.

도로 비산먼지 오염원에 대한 위치는 여수, 광양지역 모두 수용체의 북서쪽에 오염원이 위치할 확률이 높은 것으로 나타나 광양 세풍산업단지 방향으로 대규모 부지조성 공사에 따른 비산먼지와 공사차량에 의한 재비산의 영향을 받는 것으로 분석되었다. 2차황산염 오염원은 여수지역은 여수산단 남동쪽, 북동쪽의 영향이 많은 것으로 나타났다. 이는 석유정제시설과 화력발전소 등 국가산업단지, 오천산단, 묘도산단과 광양 국가산업단지 영향을 골고루 받는 것으로 보인다. 광양지역은 서쪽, 북서쪽의 영향을 주로 받고 있으며 제철산업단지, 울촌산단과 세풍, 황금산단에서 유입이 나타났다. 산업공

Fig. 6. CPF results (%) in PM-2.5 in Yeosu.

정과 자동차에 의한 영향은 여수지역에서 매우 유사하게 나타났다. 산업단지 주변에서 자동차 오염원도 같이 유입되는 것으로 보인다. 광양지역은 산업공정은 서남동쪽 광양제철소 영향을 주로 받으며, 자동차는 광양제철소와 울촌산업단지 방향인 남서쪽, 남동쪽에서 유입되었다. 해염입자 영향은 여수지역의 측정지점 4방향 모두 바다로 둘러싸여 있어 여러방향에서 해염입자 영향을 받고 있는 것을 볼 수 있으며, 두지역 모두 특히

북서쪽 광양항 주변 바다 영향을 크게 받는 것으로 나타났다. 석탄연소에 의한 영향은 여수지역은 남서쪽의 호남화력 발전소와 여수화력 발전소와 북동쪽 광양 복합화력발전소 영향을 받고 있으며, 광양지역은 동쪽과 남서쪽의 유입으로 광양제철소와 여수 화력발전소에서 영향을 받고 있는 것으로 분석된다. 2차질산염은 여수지역은 강한 남서쪽 유입과 광양지역은 서북, 서남쪽 유입으로 두 지역 모두 울촌산업단지쪽에서 유입이 강

Fig. 7. CPF results (%) in PM-2.5 in Gwangyang.

하게 나타났으며, 중유연료 연소 영향은 여수지역은 북, 북동방향, 광양지역은 서남, 남동 방향으로 묘도 주변을 포함한 광양항 주변과 광양제철소 그리고 석유정제 시설에서 강한 유입이 나타났다. 식생 연소에 의한 영향은 여수지역은 소라면, 신월동 부근과 광양지역 진월면 등 농촌지역 식생소각에 의한 영향을 받았으며, 광양지역은 광양 서, 서남서 방향의 광양 세풍산단 주변

목질계 바이오매스발전소 주변, 울촌복합 화력발전소 주변의 연료 연소물질에 의한 영향과 함께 북동쪽의 경남 하동방향과 광양 옥곡, 진월 방향의 농촌지역 생물상 소각의 영향 등이 복합적으로 나타나는 것으로 판단되었다.

본 연구결과는 우리나라 대형오염원의 특성을 모두 대변한다고 할 수 없지만, 상대적으로 낮은 초미세먼지

농도를 유지하고 있는 남부권 지역의 가장 높은 배출 원지에서 정밀 성분 분석과 더불어 정량적인 기여율과 함께 배출원을 분석함으로써 향후 배출저감대책 및 2차 생성성분을 이해하는데 자세한 정보를 제공할 수 있으며, 지역 인체 위해성 측면에서 자세한 정보를 제공할 것으로 기대한다.

4. 결 론

본 연구에서는 2019년 3월부터 2020년 6월까지 여수 삼일동, 광양 태인동 도시대기측정소에서 채취 분석한 자료를 통해 각 오염원의 현황과 오염원 발생 기여도를 추정하기 위해 PMF모델링을 수행한 후 CPF모델링을 통해 지역규모의 오염원과 발생 위치를 분석하였다. 결과, 여수지역 평균농도는 $20.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 광양지역 $22.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로, 봄철에 가장 높게 나타났다. 미세먼지 주화학적 성분 조성은 여수지역 이온성분(45%), 기타성분(30%), 총탄소(23%), 원소성분(2%), 광양지역은 이온성분(39%), 기타성분(31%), 탄소성분(20%), 원소성분(2%)으로 분석되어, 황산염, 질산염, 암모늄을 기반으로한 이온성분이 가장 높게 나타났다. 본 분석성분으로 바탕으로 PMF 결과, 여수지역은 2차 황산염(38%), 중유연료 연소(14%), 자동차(14%), 식생 연소(13%), 도로 비산먼지(10%)로 분석되었으며, 광양지역은 2차 황산염(37%), 식생 연소(21%), 자동차(13%), 산업공정 중 제철·제련시설(13%) 순으로 나타났다. CPF 계산을 통한 배출원 지역을 분석한 결과, 2차 황산염, 2차 질산염, 석탄연소, 생물상 연소 시설이 화력발전소 부근의 영향을 크게 받고 있었으며, 중유연소에 의한 오염원은 석유정제시설, 제철·제련시설과 광양항 주변 대형선박에서 영향을 크게 받는 것으로 분석되어 두 지역 초미세먼지는 황산화물, 질소산화물, 암모니아 성분과 함께 금속성분에 대한 관리와 대책이 절실히 필요하다.

최근, 본 연구지역의 배출원관점에서 여러 환경문제 등이 대두되고 있는 상황에서, 국내 타지역에 비해 초미세먼지의 농도는 우려할 수준으로 높게 나타나지는 않았다. 하지만, 특정 지역의 1차 배출원 및 전 구성으로부터 생성된 황산염, 질산염 등 2차 성분이 여수, 광양 대기환경에 영향을 줄 가능성이 높게 나타났다. 향후, 기상학적인 면을 포함한, 화학적, 광학적, 물리적 측면에서의 다각도의 연구가 추가적으로 진행되어야 할 것으로 판단한다. 본 연구결과는 지역 배출 저감대책 및 권역별 이동 가능성이 있는 2차 생성성분을 이해하

는데 자세한 정보를 제공하며, 마지막으로 인체 위해성 측면에서 기초 자료로 활용될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 국립환경과학원의 “환경분야 시험·검사의 국제적 적합성 기반 구축”사업에 따른 국고보조금이 일부 지원되어 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김용표, “초미세먼지 문제 해결을 위한 연구 및 정책 방향”, *한국대기환경학회지*, **2017**, 3, 191-204.
2. 한상희, 김용표, 서울시 대기 중 초미세먼지(PM-2.5) 질량과 화학성분 농도의 장기 변동 추이”, *한국대기환경학회지*, **2015**, 31, 143-156.
3. D. W. Dockery and P. H. Stone, “Cardiovascular risks from fine particulate air pollution”, **2007**, 356(5), 511-513, New Eng. J. Medicine.
4. 함지영, 이해정, 차주완, 류상범, “2016년 봄철 서울의 PM10, PM-2.5 및 OC와 EC 배출원 기여도 추정”, *한국기상학회지*, **2017**, 27, 41-54.
5. NIER(National Institute of Environmental Research), National Air Pollutants Emission Service, <http://airemiss.nier.go.kr>, 2020.
6. C. S. Liang, F. K. Duan, K. B. He, and Y. L. Ma, “Review on recent progress in observations source identifications and countermeasures of PM-2.5”, *Environment International*, **2016**, 86, 150-170.
7. 환경부·국립환경과학원, 대기오염측정망 설치·운영지침, **2019**, 367-387.
8. 허종원, 김현자, 박민빈, 김규석, 이정아, “PMF 수용모델 적용 및 포천/평택 미세먼지 기여율 산정”, **2020**, 3-40, 경기도보건환경연구원.
9. 황인조, 김동술, “수용모델의 국내외 연구동향과 대기질 관리를 위한 발전방향”, *한국대기환경학회지*, **2013**, 29, 459-476.
10. 허종원, 김찬혁, 민윤기, 김현자, 성연국, 김종수, 이경빈, 허종배, PMF 수용모델을 이용한 평택 지역 PM10의 오염원 기여율 평가, *한국대기환경학회지*, **2018**, 34, 849-864.
11. B. Liu, J. Yang, J. Yuan, J. Wang, Q. Dai, T. Li, X. Bi, Y. Feng, Z. Xiao, and Y. Zhang, “Source apportionment of atmospheric pollutants based on the online data by using PMF and ME2 models at a megacity, China”, *Atmospheric Research*, **2017**, 185, 22-31.
12. J. C. Chow, “Measurment methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles”, *Air&Waste Management Association*, **1995**,

- 45, 320-382.
13. 이용민, 송명기, 김은영, 오세호, 박재형, 최운선, 이태형, 손장호, 배민석, “부산 항만지역 초미세먼지 주원소성분 연구-원소성분 XRF 비교 분석 중심” *한국대기환경학회지*, **2020**, 36, 216-227.
14. 정영진, 황인조, “PMF 모델을 이용한 경산지역 PM-2.5의 오염원 기여도 추정”, *한국대기환경학회지*, **2015**, 31, 508-519.
15. S. H. Kim, T. Y. Kim, S. M. Yi, and J. B. Heo, “Source apportionment of PM-2.5 using positive matrix factorization(PMF) at a rural site in Korea”, *Environmental Management*, **2018**, 214, 325-334.
16. S. Sandrini and Coauthors, “Spatial and seasonal variability of carbonaceous aerosol across Italy”, *Atmospheric environment*, **2014**, 99, 587-598.
17. D. R. Gentner and Coauthors, “Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions”, *proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **2012**, 109, 18318-18323.
18. 이형우, 이태정, 양성수, 김동술, “PMF모델을 이용한 용인수원 경제지역에서 PM10 오염원의 확인과 상대적 기여도의 추정”, *한국대기환경학회지*, **2008**, 24, 439-454.
19. 엄정훈, 신진호, 이만호, 유승성, 권승미, 최용석, 오석률, 안미진, 박창민, 양혜란, 김은숙, 전명진, 심미희, 이원영, 신윤미, 박세영, 유시리, 이민주, 김영준, “2019년 서울시 초미세먼지 성분 분석 보고서”, **2020**, 8-86, 서울시보건환경연구원.
20. J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, “Atmospheric Chemistry and Physics”, **2016**, WILEY, Third Edition.
21. J. J. Huntzicker, R. L. Johnson, J. J. Shah, and R. A. Cary, “Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by a thermal-optical method”, **1982**, 79-88, Particulate Carbon.
22. B. Gugamsetty, H. Wei, C. N. Liu, A. Awasthi, S. C. Hsu, C. Tsai, G. D. Roam, Y. C. Wu, and C. F. Chen, “source Characterization and Apportionment of PM10, PM-2.5 and PM0.1 by Using Positive Matrix Factorization”, *Aerosol and Air Quality Research*, **2012**, 12, 476-491.
23. W. Zhao and P. K. Hopke, “Source apportionment for ambient particles in the San Gorgonio wilderness”, *Atmospheric Environment*, **2004**, 38, 5901-5910.
24. 박종수, 박귀환, 임항선, 김익산, 박혜영, 박현수, 김학림, 이보람, 2019년 대기질 평가 보고서, 전라남도보건환경연구원, **2020**, 80-89.
25. J. Watson, J. Chow, and E. Fujita, “protocol for applying and validating the CMB model for PM-2.5 and VOC”, **2004**. US Environment protection Agency.
26. C. A. Belis, F. Karagulian, B. R. Larsen, and P. K. Hopke, “Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe”, *Atmospheric Environment*, **2013**, 69, 94-108.
27. 이관호, “동북아시아 지역의 바이오매스 연소 활동이 지역 대기 환경에 미치는 영향”, *한국지리정보학회지*, **2012**, 184-196.
28. R. M. Harrison, R. M., D. C. S. Beddows, L. Hu, and J. Yin, “Comparison of methods for evaluation of wood smoke and estimation of UK ambient concentrations”, *Atmos, Chem, Phys.*, **2012**, 12, 8271-8283.
29. X. Zhang, A. Hecobian, M. Zheng, N. H. Frank, and R. J. Weber, “Biomassburning impact on PM-2.5 over the southeastern US during 2007 : integrating chemicaly speciated FRM filter measurment, MODIS fire counts and PMF analysis”, *Atmospheric chemistry and Physics*, **2012**, 10, 6839-6853.
30. X. Bi, Bernd R. T. Simoneit, G. Sheng Ma, and Fu Jiamo, “Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols”, *Atmospheric Research*, **2008**, 88, 256-265.