

PMF 모델을 이용한 경산지역 PM_{2.5}의 오염원 기여도 추정

Source Apportionment of PM_{2.5} in Gyeongsan Using the PMF Model

정 영 진 · 황 인 조*

대구대학교 환경공학과

(2015년 8월 26일 접수, 2015년 11월 2일 수정, 2015년 11월 26일 채택)

YeongJin Jeong and InJo Hwang*

Department of Environmental Engineering, Daegu University

(Received 26 August 2015, revised 2 November 2015, accepted 26 November 2015)

Abstract

The objective of this study was to quantitatively estimate PM_{2.5} source contribution in Gyeongsan. Ambient PM_{2.5} samples have been collected on zefluor, quartz and nylasorb filter by PM_{2.5} samplers of cyclone method from September 2010 to December 2012.

Collected samples were analyzed for determining 17 inorganic elements, 8 ions, and 8 carbon components after pretreatment. Based on these chemical information, the PMF model was applied to estimate the quantitative contribution of air pollution sources. The results of the PMF modeling showed that the sources were apportioned by biomass burning source (15.5%), secondary sulfate source (16.0%), industry source (10.4%), soil source (7.0%), gasoline source (9.1%), incinerator source (10.4%), diesel emission source (11.0%), and secondary nitrate source (20.6%), respectively. To analyze local source impacts from various wind directions, the CPF analysis were performed using source contribution results with the wind direction values measured at the site.

Key words : PM_{2.5}, PMF, CPF, Mass contribution, Receptor model

1. 서 론

우리나라는 1960년대 경제성장 위주의 정책을 추진하여 각종 산업시설의 증가, 자동차의 급격한 증가, 도시화 및 생활수준의 향상 등으로 인해 야기된 대기오

염현상을 겪게 되었다. 이러한 대기오염현상은 시정장애, 산성비 등 인간의 건강 및 복지에 직·간접적으로 영향을 미치고 있다. 이에 우리나라는 과거 50년간 대기질 개선을 위해 환경관련 법규 개정, 배출허용기준 설정, 청정연료 사용의무제도 등의 노력으로 일부 대기오염물질(criteria air pollutants)의 농도는 환경기준을 만족하는 수준까지 감소하였다(Kim, 2013; Lee *et al.*, 2008). 그럼에도 불구하고 광화학 스모그, 미세먼지, 중국으로부터 유입되는 황사 등으로 인해 국민들

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)53-850-6695, E-mail : ihwang@daegu.ac.kr

이 느끼는 체감 오염도는 오히려 증가하고 있다. 특히, 입자의 크기가 2.5 μm 이하인 PM_{2.5}는 대기 중에서 제거되기 어렵고, 입경이 작으면 작을수록 상대적으로 표면적이 커져 각종 중금속이나 유해가스 등 오염물질을 흡착해 호흡 시 폐포 깊숙이 전달하는 매개체 역할을 하여 인체에 치명적인 피해를 주는 것으로 보고되고 있다(Dockery and Stone, 2007).

대기 중으로 배출된 PM_{2.5}에 대한 피해를 최소화하기 위해서는 무엇보다 장기적이고 지속적인 모니터링을 통해 농도변화를 관측하고 지속적인 분석을 통해 오염특성을 파악하는 연구가 필수적이다. 현재 우리나라는 대기오염도를 다양한 측정 장비를 통해 실측·평가하고 있지만, 대기오염 관리를 효율적으로 수행하기 위해서는 수용모델(receptor model) 또는 수용방법론(receptor methods)이 필요하다(Hwang and Kim, 2013; Hwang *et al.*, 2008a). 국내의 경우는 1990년대를 기점으로 수용모델에 대한 연구가 시작되었으며, 2000년대에 들어서는 CMB 모델과 PMF 모델이 주로 사용되면서 입자상 오염물질의 오염원 기여도 평가 연구가 활발히 진행되고 있다. CMB를 이용한 여수산단의 VOC의 기여도 추정 연구(Jeon *et al.*, 2005), 서울시 PM_{2.5}의 오염원 기여도 추정 연구(Lee *et al.*, 2005), 우리나라 주요 도시(서울, 태안, 부산, 대구 등)에서의 TSP 오염원 기여도 추정 연구(Shin *et al.*, 2006)가 진행된 바 있다. 또한 PMF를 이용한 제주도 고산에서의 입경별 오염원 기여도 추정 연구(Moon *et al.*, 2006), 구미시 PM₁₀ 오염원의 기여도 추정 연구(Hwang *et al.*, 2008c), 화성시, 파주시, 이천시에서의 PM₁₀ 오염원의 기여도 추정 연구(Lee *et al.*, 2009), 분진의 크기별 오염원 분석 연구(Oh *et al.*, 2011), 서울시 PM_{2.5}의 오염원 기여도 추정 연구(Yi and Hwang, 2014) 등이 수행된 바 있다.

본 연구에서는 경산지역에서 PM_{2.5}의 오염원 확인 및 기여도 추정을 위해 2010년 9월부터 2012년 12월까지 PM_{2.5} 채취기를 이용하여 총 260개의 PM_{2.5} 시료를 채취하였고, 질량 농도, 무기원소, 이온 및 탄소성분을 분석하여 물리·화학적 특성을 파악하였다. 위의 원자료를 바탕으로 양행렬 인자분석(positive matrix factorization; PMF) 모델을 이용하여 오염원의 정량적 기여도를 추정하고자 하였다. 또한 PMF 모델링에 의해 얻어진 기여도 자료와 기상자료를 바탕으로 CPF(conditional probability function) 모델을 이용하여 지

역규모 오염원의 위치를 확인하고자 하였다.

2. 연구 방법 및 내용

2.1 시료채취 및 분석 방법

본 연구는 대구대학교 공과대학에서 진행하였으며, 인근에는 유역면적 18 km² 규모의 다목적 저수지가 위치해 있고, 경부고속도로와 경부선·대구선 철도, 경산 IC, 국도 4호(산업도로) 및 25호선이 지나고 있다. 또한 대기오염물질 배출업소는 경산시에 404개, 영천시에 303개, 대구시에 1,754개 등 다양한 분야의 제조업 공장 등이 위치해 있어 연구대상지역의 대기질에 영향을 미치고 있다. 대기질에 영향을 미치는 오염원을 확인하고 기여도를 추정하기 위해 2010년 9월부터 2012년 12월까지 대구대학교 공과대학 6호관 옥상(지상으로부터 약 21 m)에서 PM_{2.5} 채취기를 이용하여 시료를 채취하였다(그림 1).

PM_{2.5} 채취기는 총 3개의 모듈로 싸이클론(URG Co., URG-2000-30EH)과 펌프, 유량계, 유량조절계, 필터팩으로 구성되어 있으며, 16.7 L/min의 유량으로 24 시간 동안 PM_{2.5} 시료를 채취하였다. 시료는 3일 간격으로 채취하는 것을 기본으로 하였다. 각 모듈은 무기원소 분석을 위해서 Teflon 재질의 여지(Zeffluor, pore size 2.0 μm, Pall Science), 이온성분 분석을 위한 Nylon

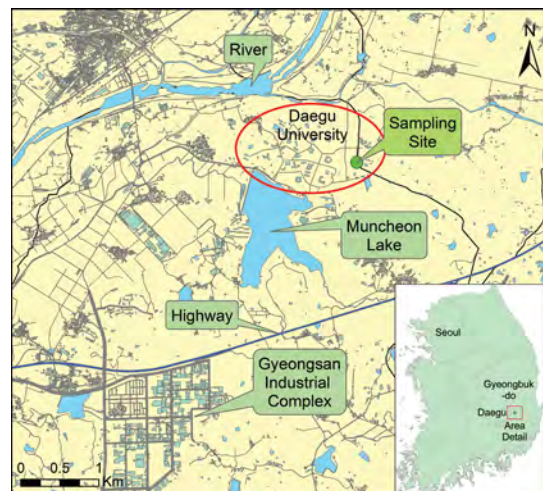


Fig. 1. Location of the sampling site.

재질의 여지(Nylasorb, pore size 1.0 μm , Pall Science)와 탄소성분 분석을 위한 Quartz 재질의 여지(Whatman Co.)를 사용하였다. 이때, Nylon 재질의 여지에는 Na_2CO_3 용액으로 코팅된 디누더(denuder)를 추가 설치하여 시료 중 HNO_3 를 제거하였다. 각 여지는 시료 채취 전후로 72시간 정도 항온, 항습상태의 전자 데시케이터 내에 보관하여 항량시켰고, Teflon과 Quartz 여지는 0.01 mg의 감도를 가지고 있는 전자저울로 칭량하였다. 또한 Quartz 여지는 사용 전 여지에 존재할 수 있는 유기물질을 제거하기 위해 600°C에서 약 10시간 동안 전자저울을 하였다.

무기원소 성분은 microwave의 PFA liner에 채취한 Teflon 재질의 여지를 넣은 후 유해 중금속 측정용 61% 질산 7 mL와 35% 염산 3 mL를 가하였다. 이후 15분 동안 온도를 175°C로 올리고, 다시 이 온도에서 5분간 유지시켜 총 20분간 시료를 분해하였다. 약 30분간 방랭한 후 여과여지를 이용하여 시료의 잔재물을 여과하였다. 충분히 여과가 되면 초순수를 가하여 50 mL로 mass up하여 골고루 섞어준 뒤 50 mL centrifuge tube에 담아 분석 전까지 냉장보관 후, ICP-AES 분석법을 이용하여 총 17개 항목(Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Ti, V, Zn)을 분석하였다. 이온 성분은 Nylon 여지를 추출용기에 넣고, 초순수 30 mL를 넣은 후 초음파 세척기에 넣어 30분간 초음파 추출하였다. 이 용액은 실린지 필터(syringe filter)를 이용하여 여과를 하고 50 mL centrifuge tube에 담아 분석 전까지 냉장보관 후 이온크로마토그래피를 이용하여 총 8개 이온성분(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})을 분석하였다. 또한 탄소성분은 TOR/IMPROVE(thermal optical reflectance) 분석법에 의해 유기탄소(organic carbon; OC)와 원소탄소(element carbon; EC)를 온도별 승온조건에 따라 8개 탄소성분(OC1, OC2, OC3, OC4, OP, EC1, EC2, EC3)을 분석하였다.

2.2 PMF model

PMF 모델은 Paatero(1997)에 의해 개발된 모델로서, 측정 자료 값의 오차추정을 고려하여 인자부하량이 항상 양의 값으로 계산되도록 하며, 상관행렬의 정보에 의존하는 것이 아니라 개개 자료의 최소 제곱값이 최소가 되게 하는(least-squares minimization) 알고리즘을 가지고 있어 다른 수용모델보다 강력한 기능을 가

지고 있다. 또한 오염원분류표의 부재 시 각 오염원의 정량적 기여도를 파악할 수 있어 전 세계적으로 가장 많이 사용되고 있는 모델이다. PMF 모델링을 수행하기 위해서는 모델링을 위한 자료의 준비과정, 모델을 이용한 기여도 추정, 모델링 결과에 대한 해석 등 여러 단계가 있으며, 기본식은 다음과 같다(Hwang and Kim, 2013; Hwang *et al.*, 2008a).

$$X = GF + E \quad (1)$$

식 1에서 X는 차원이 $n \times m$ 인 행렬구조로서, n은 시료의 수, m은 분석 화학종의 수를 나타낸다. G 행렬은 오염원의 기여도를 의미하며 $n \times p$ 차원으로 구성되어 있고, 이에 대응하는 F 행렬은 오염원 분류표를 의미하며, $p \times m$ 차원으로 구성되어 있다. 이때, p는 추출될 인자의 수를 의미한다(Hwang and Kim, 2013; Hwang, 2010; Hwang and Kim, 2003).

PMF 모델링을 수행하기 위해서는 모델링을 위한 자료의 준비과정, 모델을 이용한 기여도 추정, 모델링 결과에 대한 해석 등 여러 단계가 있다. 본 연구에서는 먼저 원자료 중 결측값 및 검출한계 이하의 자료가 많이 존재하는 항목은 모델링을 수행하는 과정에서 제외하였다. 그 외 자료 중 결측된 자료는 기하평균으로 대체하였고, 검출한계 이하의 값에 대해서는 검출한계값의 1/2로 대체하였다. 또한 mass closure 문제와 S/N비(signal-to-noise)를 이용하여 0.2 이하일 경우, 해당 항목은 모델링 시 제외하였고, $0.2 < \text{S/N비} < 2$ 일 경우에는 PMF 모델링 시 영향을 줄이기 위해 가중치를 주는 방법 등으로 원자료를 재구성하였다(Hwang and Kim, 2013). 다음으로 원자료에 대응하는 불확실도 행렬을 산정해야 한다. 본 연구에서는 Polissar *et al.* (1998)에 의해 제안된 방법을 이용하여 불확실도 행렬을 산정하였다. 시료채취기간 동안의 각 항목에 대한 각종 통계값을 표 1에 제시하였다. 다음으로 최적의 오염원 수를 결정해야 하는데, 본 연구에서는 IM, IS값과 Q값, rotmat 행렬 등을 이용하여 최적의 오염원 수를 8개로 결정하였다. 최적의 FPEAK값은 0.0으로 결정하였고, 실제 오염원분류표와 유사한 오염원분류표를 획득하기 위하여 FKEY를 사용하였다. PMF 모델링의 자세한 절차 및 방법은 다음의 문헌을 참고할 수 있다(Hwang and Kim, 2013; Hwang *et al.*, 2008b).

Table 1. Summary of PM_{2.5} mass concentrations used for PMF analysis.

Species	Concentration (µg/m ³)					GM ^{b)}	S/N ratio ^{c)}	No. of BDL ^{d)} (%)
	Min	Percentile ^{a)}			Max			
		25	50	75				
PM _{2.5}	3.595	16.251	23.182	35.084	92.724	23.552	—	0(0)
OC1	0.005	0.077	0.169	0.283	2.257	0.161	185.0	25(12)
OC2	0.168	0.612	0.933	1.319	3.667	0.913	—	0(0)
OC3	0.126	0.681	1.090	1.700	6.452	1.097	1093.8	1(0.5)
OC4	0.052	0.567	0.902	1.495	5.027	0.928	2416.2	1(0.5)
OP	0.016	0.397	0.611	0.870	2.140	0.580	484.3	9(4.3)
EC1	0.018	0.462	0.872	1.579	6.463	0.821	3556.4	2(1)
EC2	0.013	0.072	0.120	0.150	0.341	0.105	107.2	9(4.3)
Cl ⁻	0.098	0.227	0.514	1.043	11.128	0.516	23.1	41(19.7)
NO ₃ ⁻	0.187	1.939	3.381	6.463	27.084	3.358	—	0(0)
SO ₄ ²⁻	0.067	2.534	3.779	6.204	20.927	3.927	—	0(0)
Na ⁺	0.035	0.145	0.292	0.429	1.171	0.241	56.9	16(7.7)
NH ₄ ⁺	0.008	1.453	2.504	4.072	10.052	2.252	6354.6	6(2.9)
K ⁺	0.007	0.147	0.283	0.377	2.382	0.247	971.5	5(2.4)
Al	0.001	0.048	0.098	0.199	1.251	0.120	1122.0	17(8.2)
Ba	0.001	0.001	0.004	0.011	0.111	0.007	30.9	71(34.1)
Ca	0.005	0.071	0.142	0.273	2.713	0.146	149.5	27(13)
Cd	0.000	0.000	0.001	0.004	0.027	0.003	49.6	71(34.1)
Cr	0.002	0.002	0.008	0.032	0.608	0.020	15.9	90(43.3)
Fe	0.036	0.154	0.292	0.493	2.900	0.264	38.9	27(13)
Mg	0.002	0.033	0.065	0.096	0.273	0.059	134.9	21(10.1)
Mn	0.001	0.011	0.020	0.036	0.136	0.020	319.6	12(5.8)
Si	0.003	0.070	0.142	0.233	1.100	0.125	359.5	15(7.2)
Ti	0.000	0.000	0.004	0.011	0.933	0.007	209.4	53(25.5)
Zn	0.005	0.054	0.095	0.156	0.540	0.092	103.3	22(10.6)

^{a)}Percentile: % concentration distribution, ^{b)}GM: geometric mean, ^{c)}S/N ratio: signal-to-noise ratio, ^{d)}BDL: below detection limit

2.3 CPF model

CPF 모델은 기상자료를 이용하여 오염원의 국지적인 위치를 추정할 수 있는 방법으로, 풍향과 풍속 등 측정된 기상자료와 PMF 모델에 의해 계산된 기여도 자료를 결합하여 CPF 값을 계산할 수 있다. 계산된 CPF 값은 1에 가까울수록 그 방향에 오염원이 존재할 가능성이 높은 것을 의미한다. CPF 값은 식 2에 의해 계산할 수 있다.

$$CPF_{\Delta\theta} = \frac{m_{\Delta\theta}}{n_{\Delta\theta}} \quad (2)$$

여기서, $m_{\Delta\theta}$ 는 오염원의 분율 기여도 값이 한계값(threshold criterion) 이상일 때, 특정영역(wind sector) 풍향의 발생 횟수를 의미하며, $n_{\Delta\theta}$ 는 동일영역 풍향의 총 발생 횟수를 의미한다. $\Delta\theta$ 는 방위의 수에 따라 결정할 수 있으며, 풍속이 매우 낮을 때는 불어오는 방향

에 대한 불확실도가 높기 때문에 분석에서 제외한다. 또한 발생원의 풍향 의존성을 명확히 구분하기 위해 한계값을 설정할 수 있다(Watson *et al.*, 2008; Kim and Hopke, 2004). 본 연구에서 CPF 모델의 $\Delta\theta$ 는 15로 하여 총 24방위로 결정하였고, 한계값은 기여도의 75th percentile을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 오염원 확인 및 기여도 추정

PMF 모델링 결과 총 8개의 오염원을 확인할 수 있었으며, 각 오염원의 오염원분류표와 시료채취기간 동안의 각 오염원의 기여도를 그림 2와 그림 3에 나타내었다.

첫 번째 오염원은 OC(OC2, OC3, OC4), Cl⁻, K⁺ 등

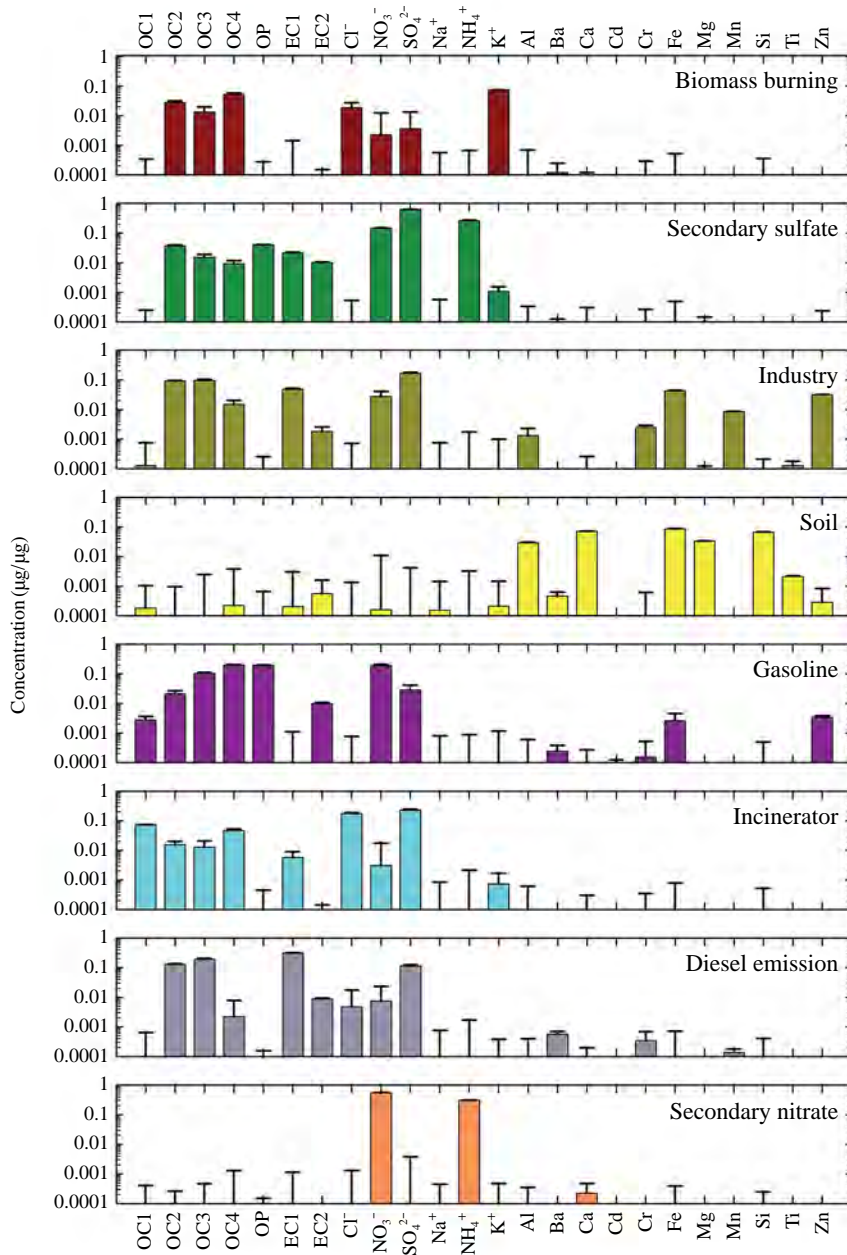


Fig. 2. Source profiles resolved from PM_{2.5} in the study area.

이 기여하는 것으로 나타나 생체소각(biomass burning) 오염원으로 분류하였다. 생체소각 오염원의 주요 추적자(marker species)는 K⁺, OC, Cl⁻ 등으로 알려져 있다. Cl⁻의 경우 폐기물의 연소과정과 농업관련 식물성 소

각과정에서 배출되는 것으로 알려져 있으며, 목재를 연소할 때는 다량의 TC(total carbon)와 K⁺이 배출되는 것으로 알려져 있다(Harrison *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2010). 본 연구대상 지역 주변에 많은 농림지역이

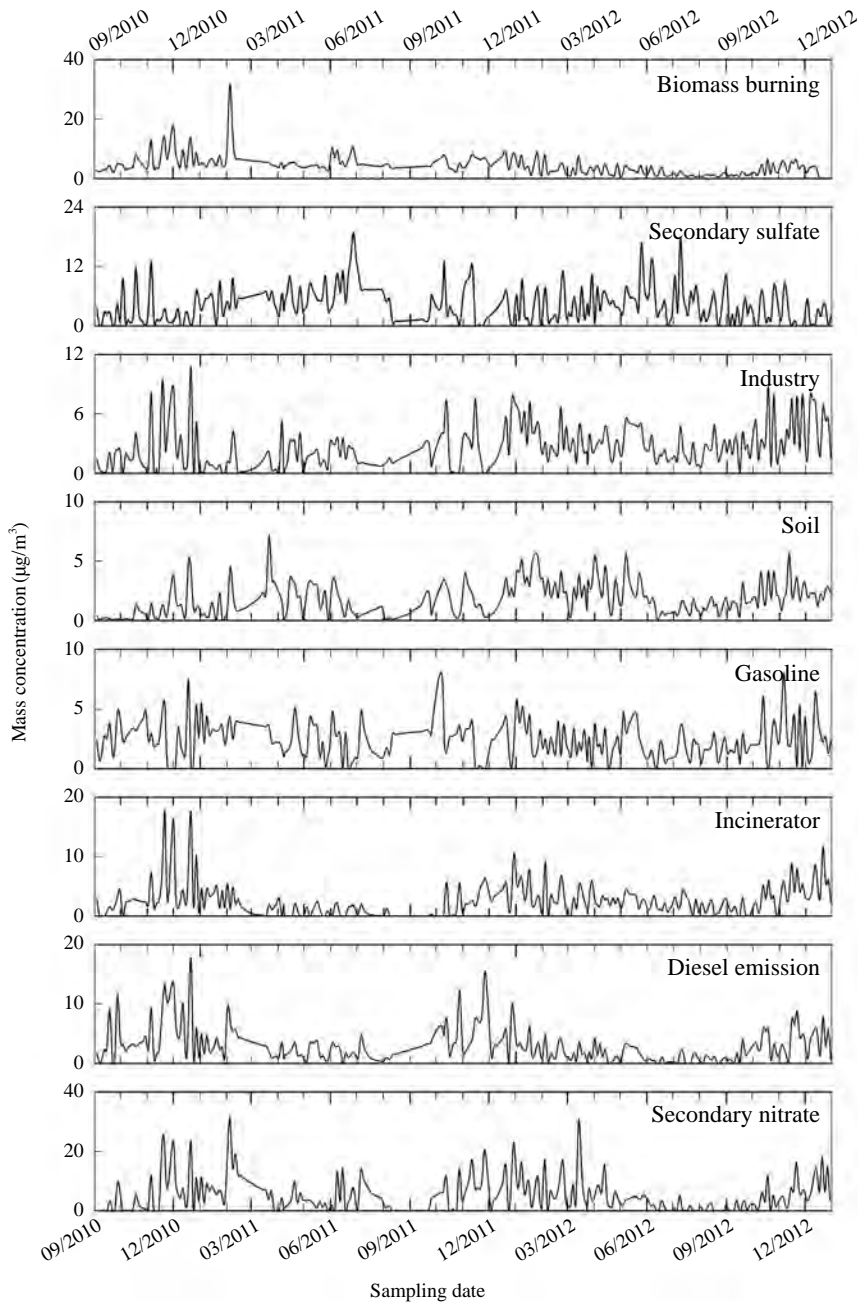


Fig. 3. Temporal variation of source contribution in the study area.

존재하여 그에 따른 농업폐기물 소각, 논·밭두렁 소각 등 빈번한 불법 소각이 자주 일어나고 있는 것으로 사료되며, 계절과 주중, 주말에 관계없이 지속적으로 기

여하는 것으로 나타났다(표 2, 그림 4).

두 번째 오염원은 SO_4^{2-} , NH_4^+ , OC, EC 등이 기여하는 것으로 나타났으며 특히, SO_4^{2-} , NH_4^+ 가 가장 높게

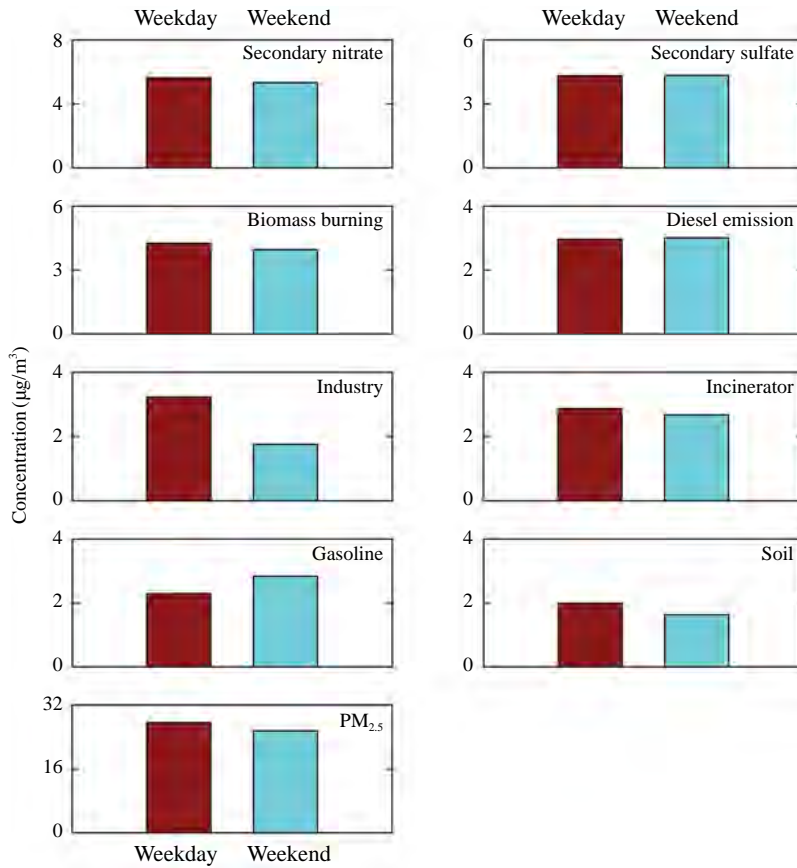


Fig. 4. The comparisons of contribution between seasonal (a), weekday and weekend (b).

Table 2. Average seasonal source contribution using the PMF model in sampling site.

	Spring		Summer		Fall		Winter		AVG.	
	µg/m ³	%	µg/m ³	%	µg/m ³	%	µg/m ³	%	µg/m ³	%
Biomass burning	3.26	13.6	3.07	16.1	4.44	16.2	5.45	15.7	4.18	15.5
Secondary sulfate	5.19	21.6	6.27	32.9	3.22	11.8	3.53	10.2	4.33	16.0
Industry	2.55	10.6	2.10	11.1	3.08	11.3	3.22	9.3	2.81	10.4
Soil	2.51	10.5	1.06	5.6	1.60	5.8	2.27	6.6	1.89	7.0
Gasoline	2.13	8.9	1.77	9.3	2.65	9.7	2.92	8.4	2.44	9.1
Incinerator	1.87	7.8	1.38	7.3	3.08	11.2	4.29	12.4	2.80	10.4
Diesel emission	1.57	6.5	1.06	5.5	4.32	15.8	3.93	11.3	2.97	11.0
Secondary nitrate	4.92	20.5	2.31	12.2	5.00	18.3	9.05	26.1	5.55	20.6
Total	24.01	100.0	19.03	100.0	27.40	100.0	34.67	100.0	26.97	100.0

기여하는 것으로 조사되어 2차 황산염 (secondary sulfate aerosol) 오염원으로 분류하였다. 2차 황산염 오염원의 주요 추적자는 SO₄²⁻, NH₄⁺로 알려져 있으며, 2차 입자 오염원의 경우 대부분 장거리 이동에 의하여 유

입되는 오염원으로 대기 중으로 배출된 SO₂가 산화되고, NH₃와 결합하여 (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₂H(SO₄)₂와 같은 황산염 형태로 존재한다(Hwang, 2010; Hwang and Hopke, 2007). 또한 강한 태양광선에 의해 광화학반응

을 일으켜 입자로의 전환이 빨리 일어나기 때문에 일조량 및 온도가 높은 여름철에 잘 발생하는 것으로 알려져 있다(Kim and Hopke, 2004). 본 연구에서는 주중, 주말에 관계없이 지속적으로 기여하고, 다른 계절에 비해 여름철에 높은 기여도를 나타내는 것으로 조사되었다(표 2, 그림 4).

세 번째 오염원은 OC (OC2, OC3), EC1, SO₄²⁻, Fe, Zn, Mn 등이 높게 나타나 산업(industry) 관련 오염원으로 분류하였다. 이 중 Fe, Mn의 경우 토양에서 배출되는 금속성분 중 하나로 볼 수 있으며, 철강공업 등의 산업적인 오염원과 화석연료 연소시설에서 배출되기도 하는 것으로 알려져 있다(Taiwo *et al.*, 2014). 본 연구에서의 산업 관련 오염원은 계절에 상관없이 지속적으로 연구대상 지역에 영향을 미치는 것으로 보인다. 이는 연구대상지역 주변에 대기오염물질 배출업소가 존재하여, 이 업소들에 의해 금속성분이 꾸준히 배출되는 것으로 판단된다. 반면에 주중에는 11.7%, 주말에는 6.8%로 조사되어 주중에는 공장을 가동하고, 주말에는 공장이 가동되지 않기 때문에 주중에 기여도가 더 높게 나타나는 것으로 사료된다(그림 4).

네 번째 오염원은 Al, Ca, Fe, Mg, Si 등이 주로 기여하는 것으로 나타나 토양(soil) 관련 오염원으로 분류하였다. 보통 토양 관련 오염원의 주요 추적자는 Al, Ca, Fe, Mg, Si, Mg²⁺, Ca²⁺ 등으로 알려져 있다. 토양의 경우 대기 중으로 재비산하는 토양성분의 입자와 황사에 의해 영향을 미치는 것으로 사료된다. 본 연구에서의 토양 관련 오염원은 봄철과 겨울철에 높게 나타나는 것으로 조사되었다(표 2).

다섯 번째 오염원은 휘발유 자동차(gasoline) 오염원으로 OC (OC3, OC4, OP), EC2, NO₃⁻, Fe, Zn 등이 높게 나타났다. 일반적으로 자동차에서 배출되는 OC는 EC보다 높으며, OC 중에서 OC3과 OC4가 높은 것이 특징이다(Wang *et al.*, 2012). 또한 Zn는 타이어 마모에 의해 배출된다고 알려져 있으며, Fe는 휘발유 차량에서 사용하는 촉매제에서 발생한다고 알려져 있다(Zhao and Hopke, 2004). 본 연구결과 또한 OC가 EC보다 높으며 OC 중 OC3, OC4가 높게 나타났고, Fe, Zn가 기여하는 것으로 조사되어 휘발유 자동차 오염원으로 판단된다. 휘발유 자동차 오염원은 계절이 바뀔 때 따라 기여하는 기여도는 비슷한 수준을 유지하였지만, 주중 및 주말은 각각 8.3%, 11.1%로 주말이 더 높게 나타났

다(그림 4). 교통량 정보제공 시스템(traffic monitoring system; TMS)을 이용하여 인근에 위치한 경부고속도로의 통행량을 살펴본 결과 주중의 승용차, 버스 및 화물차 교통량보다 주말에 승용차가 화물차에 비해 교통량이 훨씬 많아 주말이 주중보다 기여도가 높게 나타난 것으로 판단된다.

여섯 번째 오염원은 OC, Cl⁻, SO₄²⁻가 높은 기여를 하는 것으로 나타나 소각(incinerator) 관련 오염원으로 분류하였다. SO₄²⁻의 경우 Cl⁻, OC와 더불어 소각 오염원에서 약 10% 이상 기여하는 것으로 알려져 있다(Chow, 1995). 본 연구지역 인근에 하루에 1,850 kg/hr를 소각하는 의료 폐기물 소각장이 2012년부터 가동되었으며, 주변에 존재하는 중소 또는 대형 산업체에서 소각로를 가동하는 곳이 많아 소각에 의한 영향이 일정부분 존재할 것으로 판단된다. 소각 관련 오염원은 겨울철, 가을철이 높게 기여하는 것으로 나타났고, 주중과 주말에 관계없이 일정량 기여하는 것으로 조사되었다.

일곱 번째 오염원은 OC (OC2, OC3), EC1, SO₄²⁻ 등이 높게 나타나 디젤 자동차(diesel emission) 오염원으로 분류하였다. 디젤 자동차 오염원은 OC (OC2, OC3, OP), EC1 등이 높게 나타나는 것이 특징이며, 보통 디젤 자동차에서 배출되는 EC는 OC보다 높지만(Sahu *et al.*, 2011), 정지-운행을 반복할 경우 EC보다 OC가 높게 배출된다(Hulzicker *et al.*, 1982). 본 연구결과에도 EC1이 높은 기여를 하고 있으며, OC 또한 기여를 하고 있는 것으로 나타났다. 디젤 자동차 오염원은 가을철과 겨울철에 높은 기여도를 나타내었고, 주중과 주말에 관계없이 지속적으로 기여하는 것으로 나타났다. 가을철과 겨울철에 높은 기여도를 나타내는 이유는 늦가을과 겨울철에 가정용 난방을 위해 경유 및 등유를 사용하는데 이때 화석연료 연소에 의한 오염원과 디젤 자동차 오염원 간의 중복출현 가능성이 존재하여 이러한 결과를 나타내는 것으로 판단된다. 이 두 오염원에 대해서는 지속적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

마지막으로 여덟 번째 오염원은 NO₃⁻, NH₄⁺가 높은 기여를 하는 것으로 나타나 2차 질산염(secondary nitrate) 오염원으로 분류하였다. 2차 질산염 오염원의 경우 대기 중으로 배출된 NO_x 등의 가스상 물질이 NHO₃로 산화되고, NH₃와 결합하여 NH₄NO₃의 질산염 형태로 존재하게 된다. 또한 질산염은 낮은 온도와 높

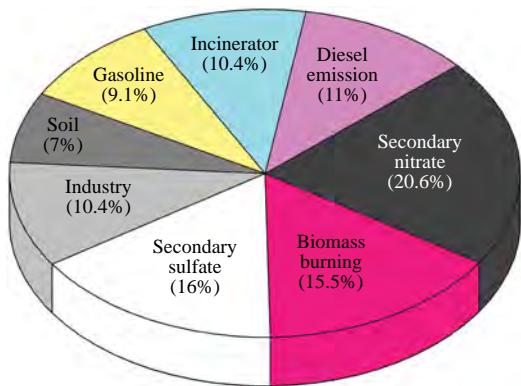


Fig. 5. The average contributions of the identified each source.

은 습도가 2차 질산염의 형성을 돕기 때문에 겨울철, 봄철에 기여도가 높게 나타나는 것으로 알려져 있다 (Belis *et al.*, 2013; Zhao and Hopke, 2004). 연구결과 역시 겨울철과 봄철에 높고 여름철에 낮은 경향을 보였다. 특히 겨울철은 난방에 의해 발생하는 NO_x의 증가로 인해 높은 기여도를 보이는 것으로 사료된다. 반면에 주중(20.5%), 주말(20.9%)에는 비슷한 수준의 기여도를 보여주어 주중, 주말에 관계없이 일정량 기여하는 것으로 판단된다.

그림 5에 전체 시료채취기간 동안의 확인된 모든 오염원에 대한 평균 기여도를 나타내었다. 측정된 PM_{2.5}의 평균농도는 27.49 µg/m³으로 조사되었으며, PMF 모델링에 의해 계산된 PM_{2.5}의 평균농도는 26.97 µg/m³으로 계산되었다. 본 연구지역의 PM_{2.5} 농도에 영향을 미치는 오염원은 총 8개로 추정되었으며, 2차 질산염 오염원이 20.6% (5.55 µg/m³)의 기여도를 나타내어 연구지역의 PM_{2.5} 농도에 가장 많은 영향을 미치는 것으로 조사되었다. 그 다음으로는 2차 황산염 오염원 16.0% (4.33 µg/m³), 생체 소각 오염원 15.5% (4.18 µg/m³), 산업 관련 오염원 10.4% (2.81 µg/m³), 소각 관련 오염원 10.4% (2.80 µg/m³)의 순으로 기여도를 나타내었다. 이러한 결과는 연구지역의 특수성 (즉, 시료채취 장소가 도시 인근지역의 농촌지역이며 주변에 공단이 위치한 점 등)을 잘 대변해 주는 것으로 사료된다.

PMF 모델링을 통하여 도출된 결과의 신뢰성 평가를 위하여 실제 측정된 PM_{2.5}의 농도와 예측된 PM_{2.5}의 농도의 산포도를 그려 모델링된 값이 얼마나 실제 농도

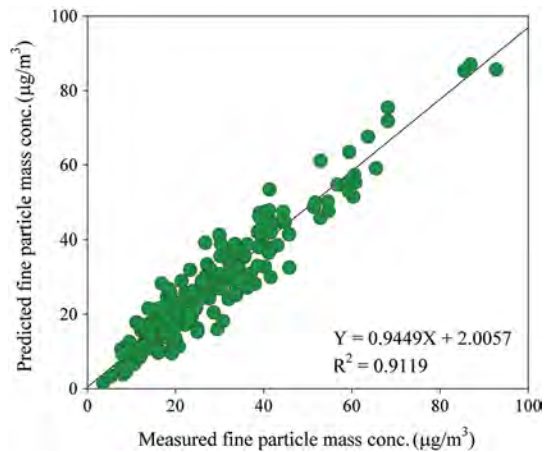


Fig. 6. Comparison of measured and predicted PM_{2.5} mass concentrations.

값을 설명하는가를 나타내는 결정계수(R²)를 구하여 그림 6에 나타내었다. 결정계수 값은 0.91로 양호한 결과를 나타내었고, 이는 예측된 PM_{2.5}의 농도가 실제 농도값을 약 91% 설명하는 것을 의미하여, 만족할 만한 PMF 모델링 결과를 얻은 것으로 사료된다.

3.2 오염원의 위치 확인

PMF 모델을 통하여 얻은 기여도 자료와 기상청에서 제공하는 지역별 상세 기상관측자료(AWS)를 결합하여 오염원의 위치를 파악하기 위한 CPF 모델링 결과를 그림 7에 나타내었다.

생체 소각 오염원의 CPF 모델링 결과 수용체의 남서쪽에 오염원이 위치할 확률이 높은 것으로 나타났다. 실제 지도와 비교해본 결과 시료채취 지점 남서쪽으로 약 2km 떨어진 곳에 많은 농림지역이 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 산업 관련 오염원의 경우 동쪽에 오염원이 위치할 확률이 높은 것으로 나타나, 실제 지도와 비교해본 결과 동쪽으로부터 약 8.5km 떨어진 곳에 영천 일반산업단지가 존재하였으며, 북동쪽에 약 3km 떨어진 곳에 금호 오계공단이 존재하고 있었다. 따라서 산업 관련 오염원에 배출된 오염물질의 유입을 잘 설명하고 있는 것으로 사료된다.

디젤 자동차 오염원의 CPF 모델링 결과 북쪽과 남남동쪽에서 주로 유입되는 것으로 나타났다. 북쪽에는 국도 4호(산업도로)·25호선이, 남동쪽으로는 경부고

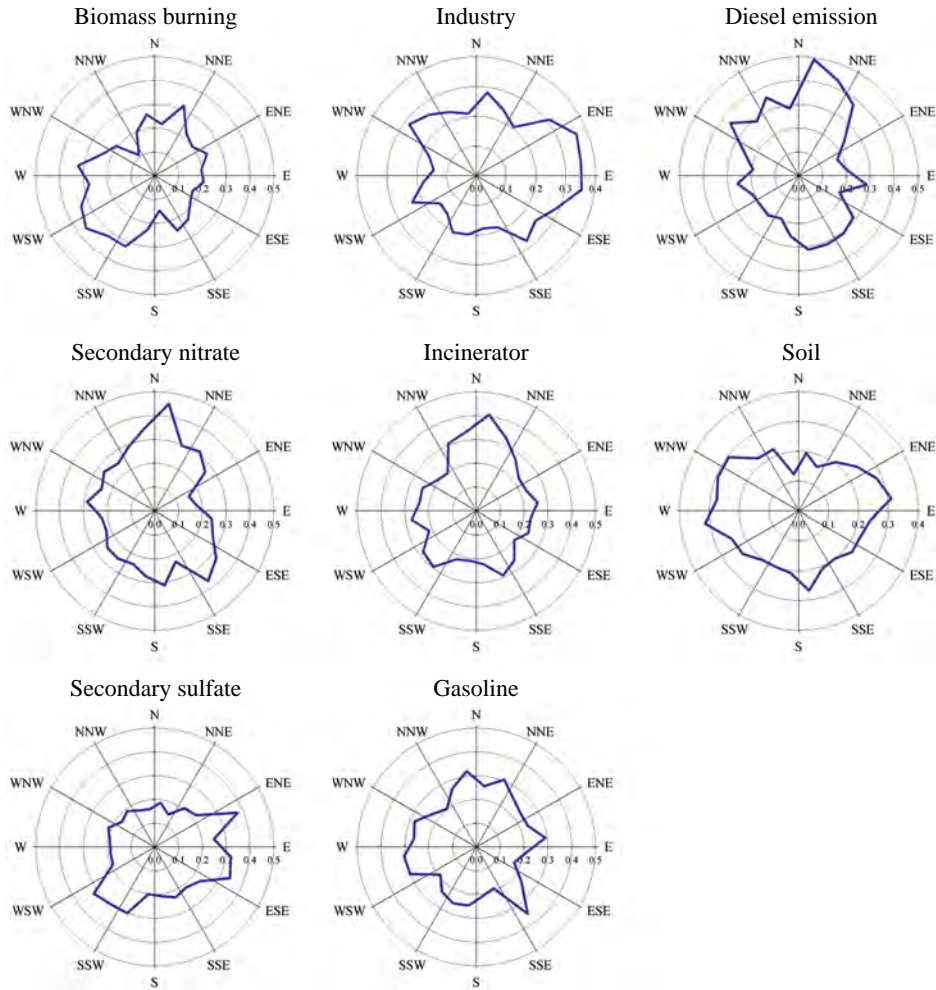


Fig. 7. CPF results based on source contributions obtained by the PMF analysis.

속도로의 영향을 받는 것으로 사료된다. 또한 가솔린 자동차 오염원은 특정한 방향에서 유입되는 것이 아니라 모든 방향에서 유입되는 것을 볼 수 있었다. 소각 관련 오염원은 북동쪽과 남남동쪽에서 기인하는 것으로 나타났다. 북동쪽에는 금호 오계공단이 존재하여 각종 산업 관련 소각로에 의한 영향과 남남동쪽에는 약 900 m 떨어진 곳에 의료폐기물 소각장이 있어 이에 대한 영향으로 사료된다. 그러나 소각 오염원이 존재할 확률이 가장 큰 방향은 북쪽 방향이다. 시료채취 장소 북쪽 방향으로는 대부분이 농지이며, 일부 주거지역과 산업 시설들(제조공장 등)이 존재하고 있는 것으로 조사되었다. 북쪽 방향으로는 확실한 오염원을 확인할 수 없

으며, 이에 대한 추후 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

2차 질산염의 경우 CPF 모델링 결과 북쪽과 동남동쪽으로부터 기인하는 것으로 나타났다. 북쪽에는 국도 4호(산업도로)·25호선과 동남동쪽의 경부고속도로를 통행하는 차량의 영향으로 사료된다. 2차 황산염은 동쪽 방향 및 남서쪽과 동남쪽에서 유입되는 것으로 조사되었다. 연구지역의 동쪽 방향에는 경부고속도로 및 산업단지가, 남서쪽에는 진량2산업단지가, 동남쪽에는 경부고속도로를 통행하는 차량에서 배출되는 SO_x의 영향으로 판단된다. 그러나 2차 입자들은 장거리이동을 하면서 2차 입자로 변환되어 영향을 미치기 때문에

PSCF와 같은 장거리 모델을 적용하여 오염원을 추정하는 연구가 더 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 2010년 9월부터 2012년 12월까지 경북 경산시의 대구대학교 옥상에서 채취한 초미세먼지($PM_{2.5}$) 자료를 이용하여 본 연구지역에 존재하는 각 오염원의 파악 및 각 오염원의 정량적 기여도를 추정하기 위하여 PMF 모델링을 수행하였다. 또한 CPF 모델을 적용하여 지역규모의 오염원 위치를 파악하고자 하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

본 연구지역에서 $PM_{2.5}$ 를 채취하여 각 화학성분들을 분석하였으며, 오염원을 확인하기 위하여 PMF 모델을 적용하였다. 최적의 오염원 수를 8개로 결정하고 본 연구지역의 대기질에 영향을 주는 생체 소각 오염원, 2차 황산염 오염원, 산업 관련 오염원, 토양 관련 오염원, 가솔린 자동차 오염원, 소각 관련 오염원, 디젤 자동차 오염원, 그리고 2차 질산염 오염원 등을 확인하였다. 본 연구지역에서 연구기간 동안의 전체 평균 기여도는 2차 질산염 오염원이 20.6%의 기여도를 나타내어 연구지역 $PM_{2.5}$ 농도에 가장 많은 영향을 미치는 것으로 조사되었다. 다음으로는 2차 황산염 오염원 16.0%, 생체 소각 오염원 15.5%, 산업 관련 오염원 10.4% ($2.81 \mu g/m^3$)의 순으로 기여도를 나타내었다. 각 오염원의 기여도와 기상자료를 결합하여 오염원의 위치를 파악하기 위한 CPF 모델링을 수행하였다. 즉, 각 오염원의 기여도와 기상자료를 결합하여 비교적 간단하게 지역규모의 오염원 위치를 확인하는 데 활용할 수 있다. 본 연구지역의 특성을 잘 반영하는 오염원들이 확인되었으며, 본 연구지역의 대기질 개선을 위해서는 이러한 오염원들에 대한 규제 및 감시, 그리고 대기질 개선을 위한 홍보활동 등이 필요할 것으로 사료된다. 예를 들어, 비교적 높은 기여를 하는 것으로 조사된 생체 소각 오염원은 적극적인 규제, 감시, 그리고 홍보 등을 통하여 효율적인 제어가 가능할 것으로 판단된다. 이러한 연구결과는 본 연구지역의 대기질 개선 및 관리를 위한 기초자료로서의 역할을 충분히 할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2010년 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 기본연구지원사업 지원과제(과제 번호: 2010-0023344)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Belis, C.A., F. Karagulian, B.R. Larsen, and P.K. Hopke (2013) Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe, *Atmos. Environ.*, 69, 94-108.
- Chow, J.C. (1995) Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 45(5), 320-382.
- Dockery, D.W. and P.H. Stone (2007) Cardiovascular risks from fine particulate air pollution, *New England Journal of Medicine*, 356(5), 511-513.
- Harrison, R.M., D.C.S. Beddows, L. Hu, and J. Yin (2012) Comparison of methods for evaluation of wood smoke and estimation of UK ambient concentrations, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(17), 8271-8283.
- Huntzicker, J.J., R.L. Johnson, J.J. Shah, and R.A. Cary (1982) Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by a thermal optical method, In *Particulate Carbon* (pp. 79-88). Springer US.
- Hwang, I.J. (2010) Source Identification and Estimation of Source Apportionment of Ambient $PM_{2.5}$ at Western National Park Site in USA, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 26(1), 21-33. (in Korean with English abstract)
- Hwang, I.J. and D.S. Kim (2003) Source Identification of Ambient PM_{10} Using the PMF model, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 19(6), 701-717. (in Korean with English abstract)
- Hwang, I.J. and D.S. Kim (2013) Research Trends of Receptor Models in Korea and Foreign Countries and Improvement Directions for Air Quality Management, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 29(4), 459-476. (in Korean with English abstract)
- Hwang, I.J. and P.K. Hopke (2007) Estimation of source apportionment and potential source locations of $PM_{2.5}$ at a west coastal IMPROVE site, *Atmos. Environ.*, 41, 506-518.

- Hwang, I.J., D.S. Kim, and P.K. Hopke (2008a) Estimation of Source Apportionment of Ambient PM_{2.5} at Western Coastal IMPROVE Site in USA, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 24(1), 30-42. (in Korean with English abstract)
- Hwang, I.J., P.K. Hopke, and J.P. Pinto (2008b) Source apportionment and spatial distributions of coarse particles during the Regional Air Pollution Study, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3524-3530.
- Hwang, I.J., Y.H. Cho, W.G. Choi, H.M. Lee, and T.O. Kim (2008c) Quantitative estimation of PM₁₀ source contribution in Gumi city by the positive matrix factorization model, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 24(1), 100-107. (in Korean with English abstract)
- Jeon, J.M., D. Hur, and D.S. Kim (2005) Development of source profiles and estimation of source contribution for VOCs by the chemical mass balance model in the Yeosu Petrochemical Industrial Complex, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 21(1), 83-96. (in Korean with English abstract)
- Kim, D.S. (2013) Air Pollution History, Regulatory Changes, and Remedial measures of the Current Regulatory Regimes in Korea, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 29(4), 353-368. (in Korean with English abstract)
- Kim, E. and P.K. Hopke (2004) Source apportionment of fine particles in Washington, DC, utilizing temperature-resolved carbon fractions, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 54(7), 773-785.
- Lee, H.S., C.M. Kang, B.W. Kang, and S.K. Lee (2005) A study on the PM_{2.5} source characteristics affecting the Seoul area using a chemical mass balance receptor model, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 21(3), 329-341. (in Korean with English abstract)
- Lee, H.W., T.J. Lee, S.S. Yang, and D.S. Kim (2008) Identification of Atmospheric PM₁₀ Sources and Estimating Their Contributions to the Yongin-Suwon Bordering Area by Using PMF, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 24(4), 439-454. (in Korean with English abstract)
- Lee, T.J., J.B. Hur, S.M. Yi, S.D. Kim, and D.S. Kim (2009) Estimation of PM₁₀ source contributions on three cities in the Metropolitan area by using PMF model, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 25(4), 275-288. (in Korean with English abstract)
- Moon, K.J., J.S. Han, B.J. Kong, I.R. Jung, S.S. Cliff, T.A. Cahill, and K.D. Perry (2006) Size-resolved source apportionment of ambient particles by positive matrix factorization at Gosan, Jeju Island during ACE-Asia, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(5), 590-603. (in Korean with English abstract)
- Oh, M.S., T.J. Lee, and D.S. Kim (2011) Quantitative source apportionment of size-segregated particulate matter at urbanized local site in Korea, *Aerosol and Air Quality Research*, 11, 247-264.
- Paatero, P. (1997) Least squares formulation of robust non-negative factor analysis, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 37(1), 23-35.
- Polissar, A.V., P.K. Hopke, P. Paatero, W.C. Malm, and J.F. Sisler (1998) Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources, *J. Geophysical Research: Atmospheres* (1984-2012), 103(D15), 19045-19057.
- Sahu, M., S. Hu, P.H. Ryan, G.L. Masters, S.A. Grinshpun, J.C. Chow, and P. Biswas (2011) Chemical compositions and source identification of PM_{2.5} aerosols for estimation of a diesel source surrogate, *Science Total Environ.*, 409(13), 2642-2651.
- Shin, S.A., J.S. Han, and S.D. Kim (2006) Source apportionment and the origin of Asian dust observed in Korea by receptor modeling (CMB), *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(2), 157-166. (in Korean with English abstract)
- Taiwo, A.M., R.M. Harrison, and Z. Shi (2014) A review of receptor modelling of industrially emitted particulate matter, *Atmos. Environ.*, 97, 109-120.
- Wang, Y., P.K. Hopke, X. Xia, O.V. Rattigan, D.C. Chalupa, and M.J. Utell (2012) Source apportionment of airborne particulate matter using inorganic and organic species as tracers, *Atmos. Environ.*, 55, 525-532.
- Watson, J.G., A.L.W. Chen, J.C. Chow, P. Doraiswamy, and D.H. Lowenthal (2008) Source apportionment: findings from the US supersites program, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 58(2), 265-288.
- Yi, S.M. and I.J. Hwang (2014) Source Identification and Estimation of Source Apportionment for Ambient PM₁₀ in Seoul, Korea, *Asian J. Atmos. Environ.*, 8(3), 115-125.
- Zhang, X., A. Hecobian, M. Zheng, N.H. Frank, and R.J. Weber (2010) Biomass burning impact on PM_{2.5} over the southeastern US during 2007: integrating chemically speciated FRM filter measurements, MODIS fire counts and PMF analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(14), 6839-6853.
- Zhao, W. and P.K. Hopke (2004) Source apportionment for ambient particles in the San Gorgonio wilderness, *Atmos. Environ.*, 38(35), 5901-5910.