

논문

# EPA-PMF 모델을 이용한 집중측정소 24시간 PM<sub>2.5</sub> 자료에 대한 오염원 기여도 추정

## Estimation of Source Apportionment for Filter-based PM<sub>2.5</sub> Data using the EPA-PMF Model at Air Pollution Monitoring Supersites

황인조\*, 이승묵<sup>1)</sup>, 박진수<sup>2)</sup>

대구대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>서울대학교 보건대학원, <sup>2)</sup>국립환경과학원 대기환경연구과

InJo Hwang\*, Seung-Muk Yi<sup>1)</sup>, Jinsoo Park<sup>2)</sup>

Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan, Republic of Korea

<sup>1)</sup>Graduate School of Public Health, Seoul National University, Seoul, Republic of Korea

<sup>2)</sup>Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon, Republic of Korea

접수일 2020년 8월 3일  
수정일 2020년 9월 3일  
채택일 2020년 9월 23일

Received 3 August 2020  
Revised 3 September 2020  
Accepted 23 September 2020

\*Corresponding author

Tel : +82-(0)53-850-6695

E-mail : ihwang@daegu.ac.kr

**Abstract** The objective of this study was to estimate PM<sub>2.5</sub> source contributions using the filter-based PM<sub>2.5</sub> data collected from the two air pollution monitoring supersites. The PM<sub>2.5</sub> samples collected at Seoul supersite and central region supersite from January 2014 to December 2014. This study used EPA-PMF model to estimate the source profiles and their mass contributions. In the case of the Seoul supersite, the average mass was apportioned to secondary nitrate (24.3%), secondary sulfate (20.8%), vehicles (15.7%), wood/field burning (13.8%), incinerator (6.8%), coal combustion (6.7%), industry (4.2%), oil combustion (3.4%), soil (2.5%), and road emission (1.8%). In the case of the central region supersite, the average mass was apportioned to secondary nitrate (25.3%), secondary sulfate (20.7%), vehicles (14.1%), coal combustion (13.4%), wood/field burning (8.4%), soil (8.1%), oil combustion (4.4%), aged sea salt (4.0%), and industry (1.6%). As mentioned before, in order to prevent the occurrence of high concentration of PM<sub>2.5</sub>, it is necessary to intensive management of secondary nitrate and secondary sulfate. Although, the PMF model has many advantages, it also has several disadvantages. Currently, the standardization of the PMF modeling procedure is in progress, so it is suggest that researchers can accurately estimate the source contributions.

**Key words:** PM<sub>2.5</sub>, source contribution, supersite, EPA-PMF

### 1. 서론

우리나라의 경우 2013년 미세먼지 예보제가 시범적으로 시행되고, 또한 세계보건기구(WHO)의 국제암연구소가 대기오염 자체와 미세먼지를 1군 발암물질로 분류하면서(WHO, 2013) 미세먼지(PM<sub>10</sub>) 및 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>)에 대한 국민적 관심이 대폭 증가하였다. 이러한 추세에 정부는 2014년에 미세먼지 예보제가 정식으로 시행되었으며, 2016년에는 미세먼

지 관리 특별대책, 2017년에는 미세먼지 관리 종합대책이 마련되었다. 또한 2018년 3월에 PM<sub>2.5</sub>의 대기환경기준을 24시간 기준을 50에서 35 µg/m<sup>3</sup>, 연평균 기준을 25 µg/m<sup>3</sup>에서 15 µg/m<sup>3</sup>으로 강화하였다. 그리고 2019년 2월에는 미세먼지 저감 및 관리에 관한 특별법(미세먼지 특별법)이 시행되었다.

전술한 바와 같이 우리나라는 대기오염 개선을 위한 각종 대기환경 관련 법규의 개정, 대기환경 개선 프로그램 시행 및 확대, 저공해 에너지 정책 등과 같

은 대기오염 관리정책을 꾸준히 시행한 결과 대기환경 기준물질 중 SO<sub>2</sub>와 CO 등과 같은 일부 항목은 농도가 개선되는 추세이지만, (초)미세먼지, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> 등과 같은 오염물질의 농도 경향은 완만하게 증가하거나 오히려 악화되고 있어 대기오염 형태가 선진국형으로 전환되고 있는 추세이다. 이와 같은 상황에서 국민들이 느끼는 체감 오염도는 줄어들지 않고 오히려 꾸준히 증가하고 있으며 이에 따라 국민들의 대기환경에 대한 불만이 가중되고 있는 실정이다.

PM<sub>2.5</sub>는 공기역학적 직경이 2.5 μm 이하의 입자상 물질 (particulate matter; PM)을 의미한다. 입자상오염물질은 오염원에서 직접 배출되는 1차 입자 (primary aerosol)와 가스상 오염물질이 대기 중에서 화학반응에 의해 입자화된 2차 입자 (secondary aerosol)로 구분된다. 2차입자의 경우는 PM<sub>2.5</sub>가 대부분이며 경유자동차의 엔진 연소에서 발생하는 검댕, 대기 중 기체상 황산화물 (SO<sub>x</sub>)이 반응하여 생성되는 황산염 입자 (secondary sulfate aerosol) 등이 대표적이다 (Seinfeld and Pandis, 2016). PM<sub>2.5</sub>는 PM<sub>10</sub>과는 다르게 화석연료의 연소과정, 자동차의 배출가스 및 화학물질의 제조과정 등과 같은 인위적 오염원 (source)에서 주로 배출되거나 전구물질에 의한 2차 생성에 의해 주로 발생된다. PM<sub>2.5</sub>는 1970년대에는 시정 (visibility)을 악화시키는 오염물질로 인식되어 (Khanna *et al.*, 2018), 미국의 경우는 1985년에 Class 1 지역 (주로 국립공원)의 가시도 향상을 위하여 IMPROVE 프로그램을 수립하여 운영 중이다 (Hwang and Hopke, 2007; Malm *et al.*, 1994). 1990년대에 들어서 악성천식, 기침과 호흡장애와 같은 호흡기 질환, 만성 기관지염, 폐기능 손상, 심장과 폐 관련 질환환자의 조기사망 등의 인체 위해성이 높다는 사실이 밝혀지면서 (Russell and Brunekreef, 2009; Pope and Dockery, 2006), 대기 중 초미세먼지 관리의 필요성이 대두되었다 (Hwang and Kim, 2019).

이러한 이유로 우리나라 환경부 국립환경과학원에서는 장거리 이동 오염물질, 황사, 오존, 그리고 입자물 오염물질의 대기환경에서의 관계 등에 대한 특성

을 조사, 분석하기 위하여, 그리고 국가 배경지역 및 권역별 (백령도, 수도권, 중부권, 경기권, 충청권, 영남권, 호남권, 제주도 측정소 등 8개 운영 중, 2020년에 강원권 및 전북권 추가 예정) 대기질 현황, PM<sub>2.5</sub>의 오염원 기여도 평가, 중국으로부터 유입되는 대기오염물질의 영향, 고농도 오염현상에 대한 원인 규명 등을 위하여 2007년부터 우리나라의 주요 권역에 대기오염집중측정망을 설치 운영하고 있다 (NIER, 2019, 2016). 특히, 수도권 측정망은 측정장비의 검증 및 가이드 라인, 저감정책 지원 등의 기능도 수행한다. 수도권, 백령도, 제주도 측정망은 대기오염물질의 장거리 이동과 관련된 감시 역할을 수행하고, 백령도, 제주도 측정망의 경우는 국가배경 농도와 관련된 역할을 수행한다 (NIER, 2019).

다양한 오염원에서 배출된 PM<sub>2.5</sub>로 인한 건강 및 복지손실을 최소화하고 산업체의 경제적 손실을 최소화하기 위해서는 합리적인 대기환경 관리기술의 도입 및 개발, 그리고 장기적이고 지속적인 모니터링을 통해 농도경향을 파악하고 지속적인 분석을 통하여 오염 특성을 파악하는 연구가 필요하다 (Hwang and Kim, 2013). 특히, PM<sub>2.5</sub>의 농도경향을 장기간 측정하여 PM<sub>2.5</sub> 오염원이 대상지역의 대기질에 어느 정도의 영향을 미치는지를 정량적으로 파악하는 수용모델링 연구가 국내외에서 활발히 수행되고 있다 (Tian *et al.*, 2020; Heo *et al.*, 2018; Manousakas *et al.*, 2017; Jeong and Hwang, 2015). 수용모델은 각종 응용통계학을 기반으로 한 계량화학적 분석기술이다. 일반대기 중 수용체에서 가스상 및 입자상 오염물질의 물리·화학적 특성을 분석한 후, 대기질에 영향을 미치는 오염원을 일차적으로 확인하고 그 기여도를 정량적으로 파악하여 합리적 대기오염 관리방안을 제시하는 통계적, 수학적 방법론이다 (Hwang and Kim, 2013). 수용모델링에 입각한 대기오염 연구결과들은 국민건강과 재산 손실 및 산업체의 경제적 손실을 최소화하는데 이용 가능하며, 대기오염에 대한 기초연구를 활성화시키는 학문적 실용성을 동시에 갖는 연구 분야이기도 하다. 따라서 대기오염물질 오염원의

효율적인 제어와 관리, 또한 합리적인 관리방안을 마련하기 위해서는 우리나라의 실정에 맞는 정확하고 실효성 있는 수용모델링의 적용이 필수적이다. 또한 막대한 예산과 인력을 투입하여 생산한 대기오염집중측정망의 자료를 활용한다는 측면에서도 수용모델링의 적용은 필요하다고 할 수 있다.

다양한 수용모델 중 오염원분류표 (source profile)의 부재 시에 사용할 수 있는 PMF (positive matrix factorization) 모델이 Paatero (1997)에 의해 개발되어 최근에 활발히 사용되고 있다. PMF 모델은 오염원분류표와 기여도의 값들이 항상 양의 값으로 계산되며, 개개 자료의 최소자승값이 최소가 되게 하는 (least-squares minimization) 알고리즘을 바탕으로 하고 있어 여타의 다른 수용모델에 비해 강력한 기능을 가지고 있는 다변량 (multivariate) 수용모델이다. PMF 모델이 개발된 후 좀 더 유연한 기능을 갖는 수용모델인 ME-2 (multilinear engine)가 개발되어 (Paatero, 1999) 기여도 추정 연구에 적용된 바 있다 (Hwang and Hopke, 2011; Buset *et al.*, 2006; Ogulei *et al.*, 2005). 그러나 PMF-2와 ME-2의 경우는 DOS 기반의 프로그램으로서, 특정 script 언어에 대한 이해가 필요한 단점을 가지고 있다. 이에 미국 EPA에서는 전술한 단점을 없애고 사용자가 사용하기 편한 GUI 기반의 EPA-PMF를 개발하였다 (Eberly, 2005). 초기 버전 (version 1.1)의 EPA-PMF는 Fpeak, Fkey, Gkey 등과 같은 rotational tool을 제공하지 않아 비교적 정확한 모델링 결과를 도출하기 어려운 실정이었지만 버전이 업그레이드 되면서 버전 3.0에서는 오차추정 (error estimation) 방법과 rotational tool 기능 (예를 들어, 특정 오염원의 오염원분류표에서 특정 항목에 대한 pull-down)이 추가되었다 (참고로 가장 최신 버전은 5.0 버전). EPA-PMF에 대한 자세한 설명은 다음의 문헌을 참고할 수 있다 (Hwang and Hopke, 2011).

따라서 본 연구에서는 국립환경과학원에서 운영 중인 수도권 및 중부권의 대기오염집중측정망에서 채취된 24시간 PM<sub>2.5</sub> 자료 (filter-based PM<sub>2.5</sub>, 2014년 자료)를 이용하여 연구대상 지역에 존재하는 PM<sub>2.5</sub>

오염원을 파악하고 각 오염원의 기여도를 추정하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시료채취 및 분석방법

본 연구에서는 24시간 PM<sub>2.5</sub> 자료를 이용하여 각 오염원의 기여도를 추정하기 위하여 수도권 및 중부권 대기오염집중측정망에서 채취된 PM<sub>2.5</sub> 자료를 이용하였으며, 그림 1에 우리나라 대기오염집중측정망 위치 및 수도권과 중부권 측정망의 위치를 나타내었다. 수도권 대기오염집중측정망은 서울의 불광동에 위치해 있으며, 주변에 특별한 대기오염 배출시설이 존재하지 않는 주거지역이다. 중부권 대기오염집중측정망은 대전의 문화동에 위치해 있으며 서쪽으로는 서대전역, 남쪽으로는 보문산이 위치해 있다. 시료의 채취기간은 2014년 1월부터 12월까지 수도권측정망은 231개 시료, 중부권 측정망은 200개 시료를 채취하였다.

대기 중 PM<sub>2.5</sub> 시료는 PM<sub>2.5</sub> 연속채취기 (PMS-103, APM Eng., Korea)를 이용하여 평균 16.7 L/min의 유량으로 24시간 동안 채취하였다. 질량농도, 무기원소, 이온성분, 탄소성분 등의 분석을 위하여 총 3대의 채취기를 동시에 사용하였다. PM<sub>2.5</sub>의 질량농도 및 무기원소 분석을 위하여 PTFE 재질의 Teflo 여지 (47 mm, Pall Science, USA), 이온성분 분석을 위하여 공극이 2.0 µm인 Zefluor 여지 (47 mm, Pall Science, USA), 그리고 탄소성분 분석을 위하여 석영 여지 (Tissuquartz, 47 mm, Pall Science, USA)를 사용하였다.

무기원소의 분석은 ED-XRF (Epsilon5, PANalytical, Netherlands)를 이용하여 총 28개의 무기원소를 분석하였다. 이온성분의 분석을 위하여 적절한 전처리 과정을 수행하였으며, IC (ion chromatography, ICS 2000, Dionex, USA)를 이용하여 음이온과 양이온 8개 항목 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,

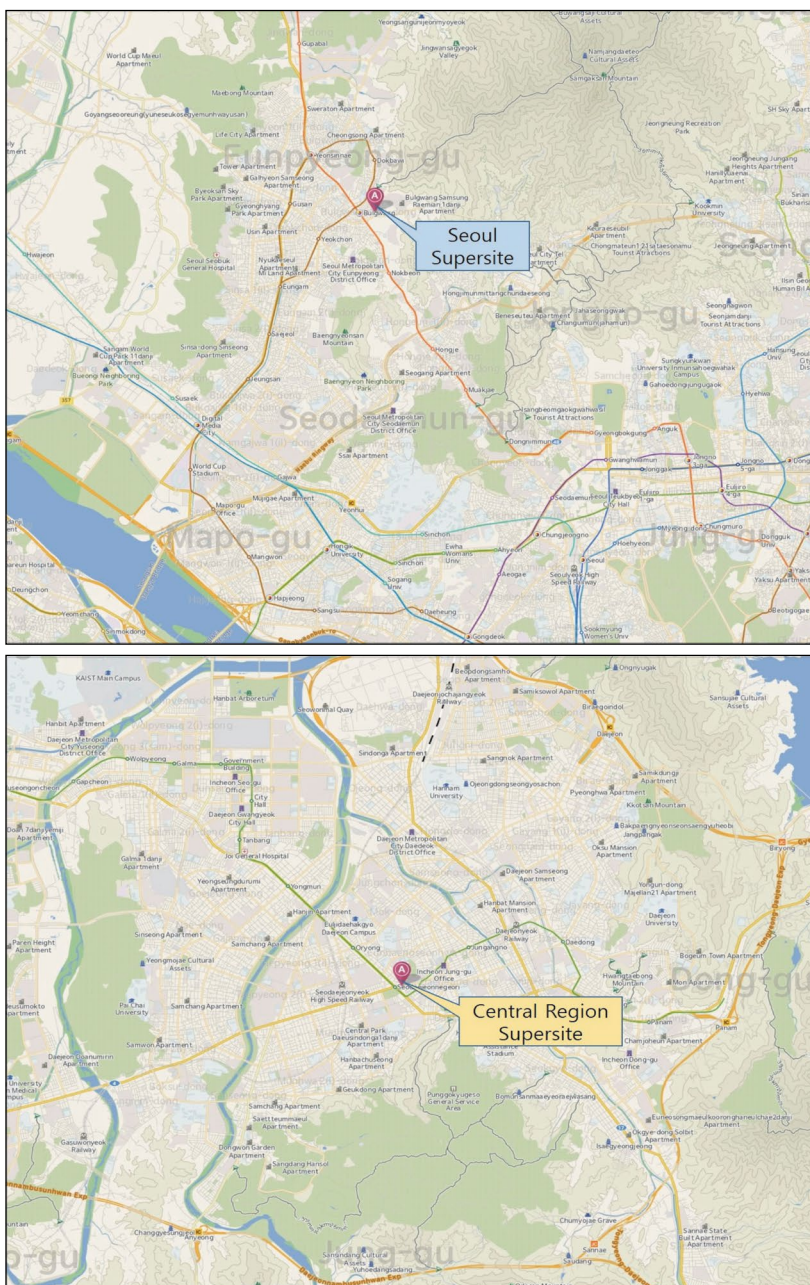


Fig. 1. Location of the sampling sites.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>)을 분석하였다. 또한 탄소성분의 분석은 OC/EC 분석기(Sunset, USA)를 이용하여 TOT (thermal optical transmittance) 분석법을 이용하여 유기탄

소(organic carbon, OC)와 원소탄소(element carbon, EC)를 분석하였으며 자세한 내용은 다음의 문헌을 참고할 수 있다(NIER, 2019; Jeon *et al.*, 2015).

**Table 1.** Summary statistics for the PM<sub>2.5</sub> (µg/m<sup>3</sup>) and chemical species concentrations (ng/m<sup>3</sup>) used for PMF analysis.

	Seoul	Central	S/N Ratio		Min.		Median		Max.	
			Seoul	Central	Seoul	Central	Seoul	Central	Seoul	Central
PM <sub>2.5</sub>	W*	W	9.0	9.0	3.548	4.056	22.036	25.467	97.649	103.778
OC	S**	S	10.0	10.0	1681.019	1529.227	4947.702	4763.286	16384.543	12562.293
EC	S	S	8.9	9.3	384.596	594.258	1671.507	2064.929	5295.974	5738.313
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S	S	8.1	8.0	261.553	261.553	5527.490	5327.155	31353.975	28049.250
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	S	S	6.3	6.3	154.848	154.848	2261.381	2559.684	26957.992	26391.028
Cl <sup>-</sup>	W	W	0.8	1.4	120.633	120.633	120.633	120.633	1831.500	2245.750
Na <sup>+</sup>	W	W	1.9	1.7	57.539	57.539	152.908	147.648	611.632	516.834
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	S	S	5.8	5.7	314.236	314.236	2709.079	2847.877	18447.464	16648.958
As	S	S	7.7	7.5	0.268	0.268	3.685	3.453	22.050	16.013
Ca	S	W	6.3	6.5	4.480	9.738	41.240	46.574	471.897	1046.864
Cu	W	W	4.8	4.6	0.990	0.990	5.478	5.156	31.351	19.211
Fe	S	S	10.0	10.0	7.822	24.980	120.090	135.690	656.384	1046.338
K	W	W	8.4	8.4	32.005	37.191	272.622	278.038	1467.732	1578.703
Mn	S	S	9.4	9.5	0.249	0.249	9.452	10.336	40.900	65.260
Ni	W	W	5.4	6.3	0.194	0.194	1.302	1.597	8.945	28.023
Pb	S	S	9.1	9.0	0.660	0.660	18.591	21.099	101.750	139.001
Si	S	S	8.2	8.2	94.894	99.603	735.220	735.288	5149.421	7877.901
Ti	S	S	7.2	7.1	0.532	0.532	5.770	5.332	49.756	82.646
V	S	S	6.7	7.0	0.265	0.265	3.508	2.621	27.855	13.808
Zn	S	S	9.9	10.0	4.479	9.224	54.922	58.742	229.307	213.115

\*W: weak variable, \*\*S: strong variable

## 2.2 모델링 입력자료

PMF 모델링 수행의 첫 번째 단계는 입력자료의 준비교정이다. 본 연구에서는 원자료 중에서 질량농도가 결측값 또는 0인 경우의 시료는 삭제하였으며, 검출한계 이하 및 결측값이 많이 존재하는 항목은 모델링 과정에서 제외하였다. 또한 PM<sub>2.5</sub>의 측정된 질량농도와 PM<sub>2.5</sub> 성분 합합의 차이가 ±50%를 넘는 시료는 삭제하였으며, 중복 측정된 성분 중 한 항목을 선택하였다. 그 외 모델링 입력자료의 처리 방법에 대한 내용은 다음의 문헌을 참고할 수 있다(NIER, 2017). 다음 단계는 원자료에 대응하는 불확실도 행렬을 산정해야 하는데, 본 연구에서는 Polissar *et al.* (1998)에 의해 제안된 방법을 이용하여 불확실도 행렬을 산정하였다. 수도권과 중부권 측정망의 각 항목에 대한 S/N비와 통계값을 표 1에 나타내었다. 수도권 및 중부권 측정망 모두 OC, EC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, As, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Si, Ti, V, 그리고 Zn 등과 같은 19개 항목을 입력자료로 선택하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 오염원 확인 및 기여도 추정

본 연구에서는 최적의 오염원 수와 가장 합리적인 모델링 결과를 산출하기 위하여 오염원 수를 변경하며 모델링을 수행하였다. 수도권 측정망의 경우는 최종적으로 10개 오염원으로 결정하고 최적의 Fpeak 값은 0.1로, 중부권 측정망의 경우는 9개 오염원으로 결정하고 최적의 Fpeak 값은 0.2로 결정하고 오염원 분류표와 기여도를 추정하였다. 수도권, 중부권 측정망의 각 오염원 오염원분류표와 시료채취기간 동안의 각 오염원 기여도를 그림 2와 그림 3에 나타내었다. 또한 그림 4에는 수도권, 중부권 측정망의 각 오염원에 대한 계절별 평균 기여도를 나타내었으며, 그림 5에는 수도권, 중부권 측정망 각 오염원의 주중 및 주말의 평균 기여도를 나타내었다.

수도권 측정망의 첫 번째, 중부권 측정망의 다섯 번째 오염원은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 높게 기여하는 것으

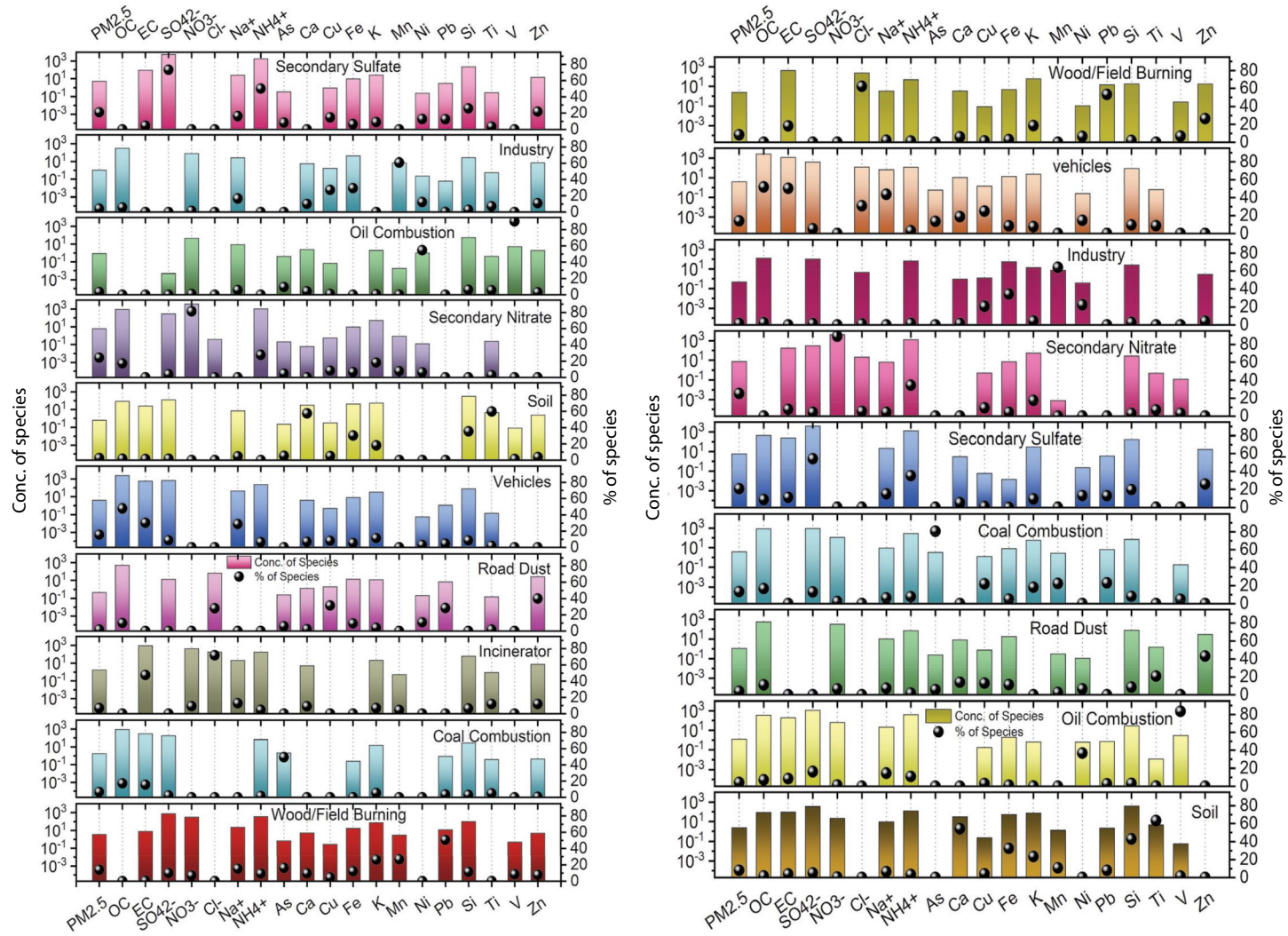


Fig. 2. Source profiles of the resolved sources measured at the Seoul supersite (left) and central region supersite (right).

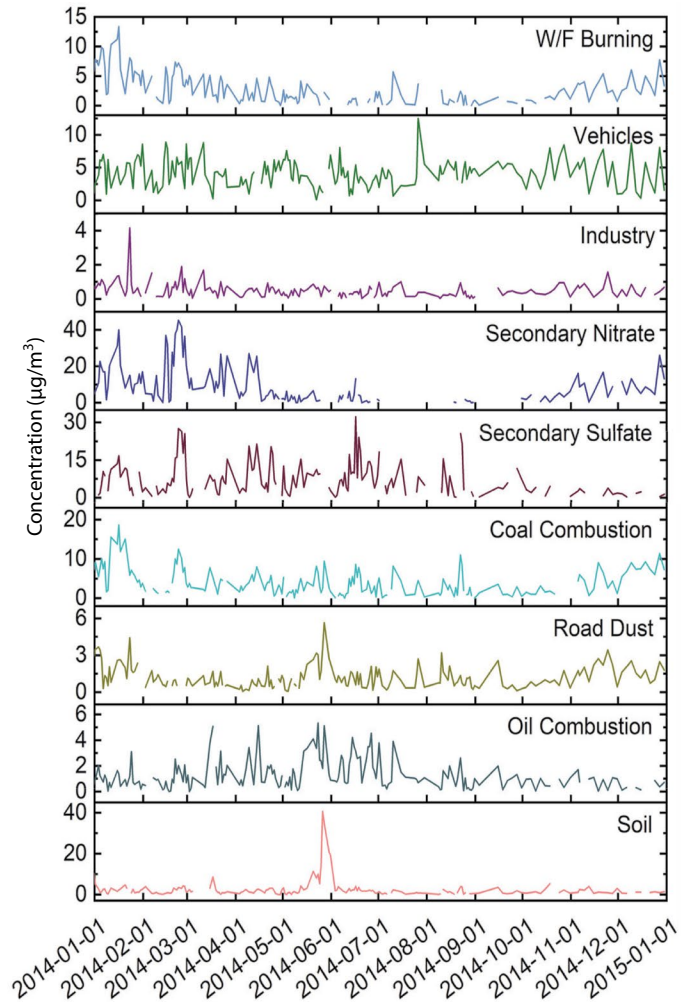
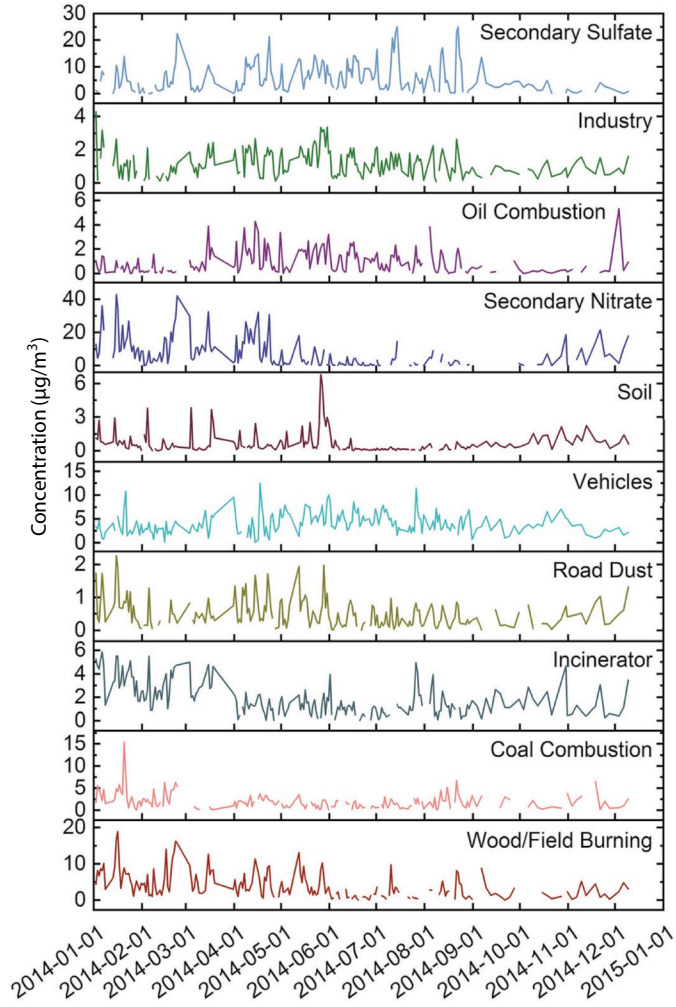


Fig. 3. Temporal variation of source contribution for the Seoul supersite (left) and central region supersite (right).

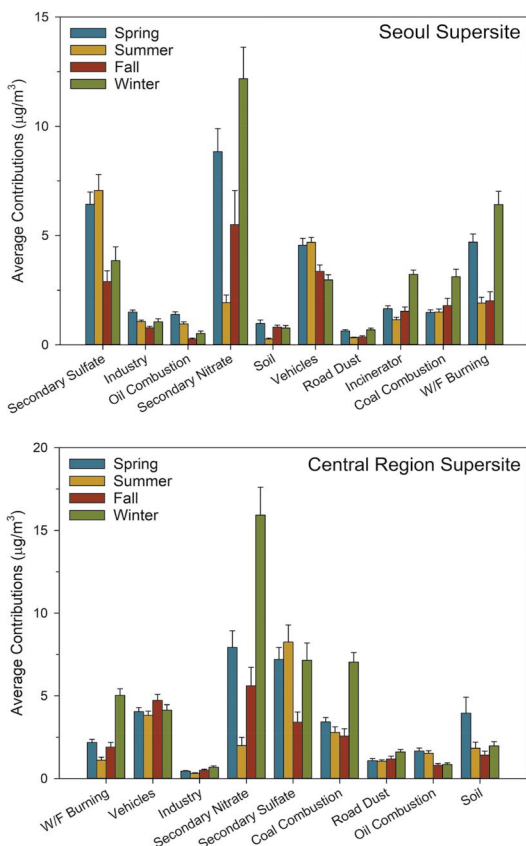


Fig. 4. Average seasonal source contributions at each sampling site.

로 조사되어 2차 황산염 (secondary sulfate) 오염원으로 분류하였다. 시료채취 기간 동안의 수도권 및 중부권의 평균 기여도는 각각  $5.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $7.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (20.8%, 20.7%)로 계산되어 오염원 중 두 번째로 높은 기여도를 나타내었다. 특히 여름철에 각각  $7.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $7.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (37.4%, 36.1%)로 계산되어 가장 높은 기여도를 나타내었다. 2차 황산염 오염원의 주요 추적자는  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ 로 알려져 있으며, 대기 중으로 배출된  $\text{SO}_2$ 가 산화되고,  $\text{NH}_3$ 와 결합하여  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 와 같은 형태로 존재한다 (Hwang and Hopke, 2007). 또한 가스상  $\text{SO}_2$ 가 입자상으로 변환되는 변환율은 시간당 1% 정도이며 (US EPA, 1999), 변환율에 영향을 미치는 인자들은 온도, 일조량, 상대습

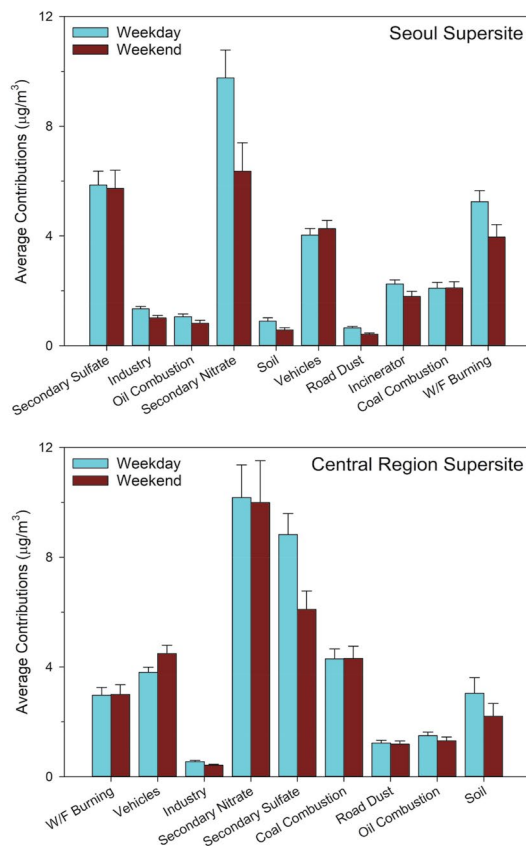


Fig. 5. Average source contributions for weekdays and weekend days at each sampling site.

도 등이다. 이러한 변환은 겨울철보다는 여름철에, 밤 시간보다는 낮 시간대에, 습도가 낮은 상태보다는 습도가 높은 상태에서 더 잘 발생하는 것으로, 또한 일반적으로 기체상 및 액체상 메커니즘에 의해  $\text{SO}_2$ 가  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 산화되는 속도는 여름철에는 비슷하지만 겨울철에는 액체상 메커니즘이 더 지배적인 것으로 알려져 있어 (Hwang, 2009; US EPA, 1999), 본 연구결과와 잘 일치하였다. 주중, 주말의 평균 기여도의 경우는 두 장소 모두 주중의 기여도가 더 높은 것으로 조사되어 (그림 5), 2차 황산염 오염원의 특성을 잘 나타내고 있는 것으로 판단된다.

수도권 측정망의 두 번째, 중부권 측정망의 세 번째 오염원은 Mn, Fe, Cu 등이 높게 나타나 산업



(industry) 오염원으로 결정하였다. 시료채취 기간 동안의 수도권 및 중부권의 평균 기여도는 각각  $1.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (4.2%, 1.6%)로 조사되어 수도권은 중부권에 비해 높은 기여도를 나타내었다. 산업 관련 오염원은 계절에 관계없이 낮은 기여도지만 꾸준히 영향을 미치는 곳으로 생각된다.

수도권 측정망의 세 번째, 중부권 측정망의 여덟 번째 오염원은 기름연소(oil combustion) 오염원으로 분류하였다. 주로 기여하는 항목은 Ni과 V로 조사되었으며, OC와 EC의 경우도 일정 부분 기여하는 것으로 조사되었다. 수도권 및 중부권의 평균 기여도는 각각  $0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (3.4%, 4.4%)로 계산되었다.

수도권, 중부권 측정망의 네 번째 오염원은  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{NH}_4^+$ 가 높은 기여를 하는 것으로 조사되어 2차 질산염(secondary nitrate) 오염원으로 분류하였다. 2차 질산염은 낮은 온도와 높은 습도 상태에서 생성이 잘 되기 때문에 겨울철과 봄철에 기여도가 높은 것으로 알려져 있으며, 대기 중  $\text{NO}_x$ 는  $\text{HNO}_3$ 로 산화되고  $\text{NH}_3$ 와 결합하여  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 와 같은 형태로 존재한다(Belis *et al.*, 2013). 시료채취 기간 동안의 수도권 및 중부권의 평균 기여도는 각각  $7.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $9.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (24.3%, 25.3%)로 나타나 오염원 중 가장 높은 기여도를 나타내었다. 특히 겨울철에 각각  $12.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $15.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (36.3%, 37.2%)로 계산되어 다른 계절에 비해 높은 기여도를 나타내었다. 주중, 주말의 평균 기여도의 경우, 중부권 측정망의 경우는 주중과 주말의 기여도 차이가 거의 없는 것으로 조사되었지만, 서울 측정망의 경우는 주중의 기여도가 훨씬 큰 것으로 조사되었다.

수도권 측정망의 다섯 번째, 중부권 측정망의 아홉 번째 오염원은 Si, Ti, Ca, K 그리고 Fe 등이 주로 기여하는 것으로 조사되어 토양(soil) 오염원으로 추정하였다. 전체 시료채취기간 동안의 토양오염원의 기여도는 매우 낮고 일정한 것으로 조사되었다(그림 3). 그러나 2014년 5월 27일의 경우는 황사기간 동안에 중국에서 발생한 토양 먼지가 장거리 이동에 의해 수

도권 및 중부권에 많은 영향을 주어 높은 기여도를 나타내었다. 참고로 그림 6에 나타낸 것처럼 2014년 5월 26일부터 5월 29일까지 고비/내몽골에서 발원한 황사가 요동반도를 거쳐 우리나라 전역에 아주 심한 영향을 주었다(NIER, 2015). 계절별 평균 기여도에서 중부권의 경우 봄철( $3.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 12.8%)의 기여도가 다른 계절에 비해 높은 것으로 조사되었지만 수도권의 경우는 가을철( $0.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 5.0%)이 가장 높은 기여도를 나타내었다. 토양 오염원의 경우도 두 장소 모두 주중의 기여도가 주말의 기여도에 비해 높은 것으로 조사되었다.

수도권 측정망의 여섯 번째, 중부권 측정망의 두 번째 오염원은 OC, EC,  $\text{Cl}^-$  등이 주로 기여하는 것으로 조사되어 자동차 오염원(휘발유 및 경유 자동차)으로 추정하였다. 본 연구에서는 휘발유 자동차와 경유 자동차를 분류하지 못하였지만 수도권 및 중부권 측정망의 특성상 경유 자동차의 영향보다는 휘발유 자동차의 기여도가 더 클 것으로 판단되는데, 휘발유 자동차의 비율이 경유 자동차보다 훨씬 높으며(2016년 서울 기준 각각 51.8%, 35.9%, Seoul Metropolitan Government, 2019) 미국의 주요 도시에서 추정된 두 개 오염원의 기여도를 살펴보면 경유 자동차의 기여도보다 휘발유 자동차의 기여도가 더 높은 것 보고된 바 있다(Milando *et al.*, 2016). 시료채취 기간 동안의 수도권 및 중부권의 평균 기여도는 각각  $4.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $4.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (15.7%, 14.1%)로 나타나 도시지역의 주요 오염원 중 하나인 것으로 조사되었다. 수도권의 경우, 여름철( $4.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 24.8%)이 가장 높은 기여도를 나타내었으며, 중부권의 경우는 가을철( $4.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 24.7%)이 가장 높은 기여도를 나타내는 것으로 조사되었다. 자동차 오염원의 경우는 두 곳 모두 주중 기여도보다는 주말의 기여도가 약간 더 높은 것으로 나타났다.

수도권 측정망과 중부권 측정망의 일곱 번째 오염원은  $\text{Cl}^-$ , Zn, Pb 등이 주로 기여하여 도로먼지(road dust) 오염원으로 결정하였다. 수도권 측정망의 평균 기여도는  $0.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (1.8%)로 조사되었으며, 중부권

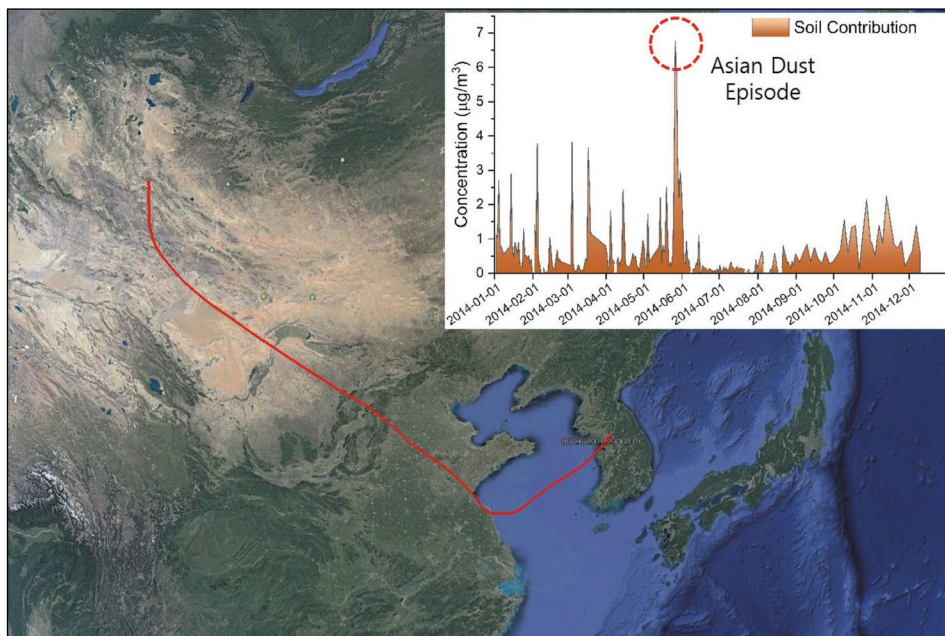


Fig. 6. Long range transport pathway of air mass 3-days backward trajectories arriving at Seoul supersite using the HYSPLIT model for highest soil source contribution in 27 May 2014.

의 경우는  $1.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (4.0%)로 조사되었다. 수도권 및 중부권 측정망 모두에서 겨울철에 각각  $0.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (2.0%),  $1.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (3.3%)로 가장 높은 기여도를 나타내어 도로 제설제의 영향으로 판단된다.

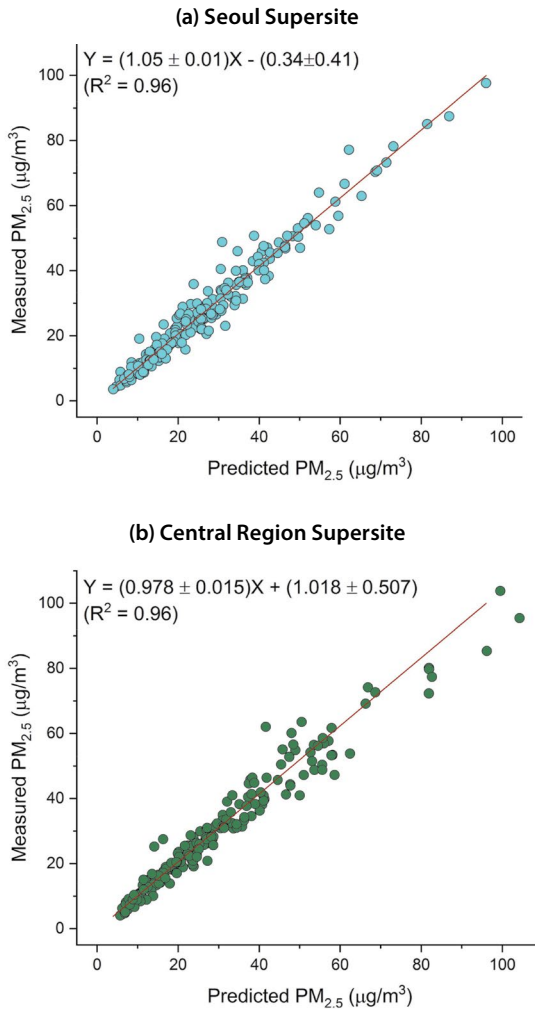
수도권 측정망의 여덟 번째 오염원은 EC와 Cl<sup>-</sup>가 높은 기여를 하는 것으로 조사되어 소각(incinerator) 관련 오염원으로 분류하였다(Chow, 1995). 소각 관련 오염원은 겨울철 ( $3.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 9.6%)이 다른 계절에 비해 높게 기여하는 것으로 나타났다.

수도권 측정망의 아홉 번째, 중부권 측정망의 여섯 번째 오염원은 석탄연소(coal combustion) 오염원으로 분류하였다. As, K, Mn, Pb 등이 주로 기여하는 것으로 조사되었으며(Belis *et al.*, 2013), 시료채취 기간 동안의 수도권 및 중부권의 평균 기여도는 각각  $1.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $4.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (6.7%, 13.4%)로 나타나 중부권 측정망의 기여도가 수도권에 비해 2배 높은 기여도를 나타내었다. 계절별 평균 기여도는 겨울철에 각각  $3.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $6.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (9.3%, 15.5%)로 계산되어 다른 계절에 비해 높은 기여도를 나타내어 일반적인 경

향을 나타내었다. 석탄연소 오염원의 주중, 주말 기여도는 거의 유사한 것으로 조사되었다.

수도권 측정망의 마지막, 중부권 측정망의 첫 번째 오염원은 불법/생체량 소각(wood/biomass burning) 오염원으로 분류하였으며, 주요 추적자는 K, Cl<sup>-</sup> 등으로 알려져 있다(Harrison *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2010). Cl<sup>-</sup>의 경우 폐기물의 연소과정과 농업관련 식물성 소각과정에서 배출되며, 목재를 연소할 때는 다량의 OC와 K이 배출된다. 계절별 기여도의 경우 겨울철에 각각  $6.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $4.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (19.1%, 11.7%)로 계산되어 가장 높은 기여도를 나타내었다.

실제 측정된 PM<sub>2.5</sub> 농도 값과 모델링된 PM<sub>2.5</sub> 농도 값에 대한 산포도(scatter plot)와 모델링 값이 얼마나 실제 농도 값을 설명하는가를 나타내는 결정계수(R<sup>2</sup>)값은 수도권 및 중부권 모두 0.96(실제 농도 값의 변이가 PMF 모델에 의해 모델링된 값의 약 96% 설명)으로 계산되어, 모델링된 결과가 아주 양호한 결과를 나타내는 것으로 사료된다(그림 7).



**Fig. 7.** Comparison of predicted  $PM_{2.5}$  mass concentrations from the PMF modeling with measured  $PM_{2.5}$  mass concentrations for each sampling site.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 수도권 및 중부권 대기오염 집중측정망에서 2014년에 채취된 24시간  $PM_{2.5}$  자료를 이용하여 두 장소의 오염원을 확인하고 각 오염원의 기여도를 추정하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

두 장소에서 24시간 기준으로  $PM_{2.5}$  시료를 채취하여 각 화학성분들을 분석하였으며 각 오염원의 기여

도를 추정하기 위하여 EPA-PMF 모델을 이용하여 모델링을 수행하였다. 수도권 측정망의 경우, 2차 황산염, 산업관련, 기름연소, 2차 질산염, 토양, 자동차, 도로먼지, 소각, 석탄연소, 불법/생체소각 오염원 등 총 10개의 오염원이 대기질에 영향을 미치는 것으로 조사되었다. 2차 질산염 오염원이 24.3% ( $7.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )로 수도권 지역  $PM_{2.5}$  농도에 가장 많은 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 다음으로는 2차 황산염 20.8% ( $5.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 자동차 15.7% ( $4.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 등의 순으로 조사되었다. 중부권 측정망의 경우는 불법/생체소각, 자동차, 산업, 2차 질산염, 2차 황산염, 석탄연소, 도로먼지, 기름연소, 토양 오염원 등과 같은 9개 오염원이 확인되었다. 수도권 측정망과 마찬가지로 2차 질산염이 25.3% ( $9.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )로 가장 높은 기여도를 나타내었다. 또한 2차 황산염 20.7% ( $7.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 자동차 14.1% ( $4.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 오염원 등이 높은 기여도를 나타내는 것으로 조사되었다.

두 곳의 집중 측정망에서 2차 질산염과 2차 황산염이 가장 높은 기여도를 나타내었는데, 자동차 또는 산업시설 등에서 배출되는  $NO_x$  및  $SO_x$ 와 같은 가스상 오염물질의 2차 생성에 의한 것으로 판단되며 이러한 1차 가스상 오염물질도 엄격하게 동시에 관리해야  $PM_{2.5}$ 의 발생을 줄일 수 있을 것으로 사료된다. 또한 상기의 결론에서 고농도의  $PM_{2.5}$  발생을 방지하기 위해서는 2차 질산염과 2차 황산염 오염원을 집중적으로 관리하는 것이 필요할 것으로 판단된다.

수용모델 중 PMF 모델은 많은 장점을 가지고 있지만 입력자료의 수가 많아야 한다는 점(일반적으로 100개 이상), 사용자의 주관적인 판단이 개입된다는 점, 오염원분류표 또는 오염원에 대한 사전지식이 필요하다는 등의 여러 단점도 존재한다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 현재 PMF 모델링의 모든 진행 절차에 대한 표준화 작업이 진행되고 있어 충분한 입력자료만 확보된다면 모든 연구자들이 표준화된 절차에 따라 정확한 오염원의 기여도를 추정할 수 있을 것으로 판단된다. PMF 모델링에 있어서 가장 중요한 자료는 농도자료보다는 불확실도 자료이다. 신뢰성이

확보된 측정자료들은 수용 모델링 결과의 신뢰도를 좌우하는 아주 중요한 요소이다. 최근에는 PM<sub>2.5</sub> 채취장비와 여러 성분들의 분석장비가 질적·양적으로 비약적인 발전을 하여, 시료의 채취 및 분석에 대한 철저한 QA/QC를 통하여 신뢰성이 확보된 자료를 제공한다면 수용 모델링을 통한 각 오염원의 정량적 기여도를 정확하게 계산할 수 있을 것이다. 또한 이러한 결과들은 각 오염원에 대한 효율적인 관리, 대기질 개선을 위한 정책의 수립과 실행에 이용할 수 있을 것으로 판단된다.

### 감사의 글

이 논문은 2018년 대구대학교 학술연구비 지원(과제번호: 20180058)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### References

- Belis, C.A., Karagulian, F., Larsen, B.R., Hopke, P.K. (2013) Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe, *Atmospheric Environment*, 69, 94-108. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.009>
- Buset, K.C., Evans, G.J., Leaitch, W.R., Brook, J.R., Toom-Sauntry, D. (2006) Use of advanced receptor modeling for analysis of an intensive 5-week aerosol sampling campaign, *Atmospheric Environment*, 40, S482-S499. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.074>
- Chow, J.C. (1995) Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, *Journal of Air & Waste Management Association*, 45, 320-382. <https://doi.org/10.1080/10473289.1995.10467369>
- Eberly, S.I. (2005) EPA PMF 1.1 User's guide, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- Harrison, R.M., Beddows, D.C.S., Hu, L., Yin, J. (2012) Comparison of methods for evaluation of wood smoke and estimation of UK ambient concentrations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(17), 8271-8283. <https://doi.org/10.5194/acp-12-8271-2012>
- Heo, J., Kim, C., Min, Y., Kim, H., Sung, Y., Kim, J., Lee, K., Heo, J. (2018) Source Apportionment of PM<sub>10</sub> at Pyeongtaek Area Using Positive Matrix Factorization (PMF) Model, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(6), 849-864, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.6.849>
- Hopke, P.K. (1985) *Receptor modeling in Environmental chemistry*, John Wiley & Sons.
- Hwang, I.J. (2009) Estimation of source apportionment for semi-continuous PM<sub>2.5</sub> and identification of location for local point sources at the St. Louis Super-site, USA, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 25(2), 154-166, (in Korean with English abstract).
- Hwang, I.J., Hopke, P.K. (2007) Estimation of source apportionment and potential source locations of PM<sub>2.5</sub> at a west coastal IMPROVE site, *Atmospheric Environment*, 41(3), 506-518. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.08.043>
- Hwang, I.J., Hopke, P.K. (2011) Comparison of source apportionment of PM<sub>2.5</sub> using PMF2 and EPA PMF version 2, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 5(2), 86-96. <https://doi.org/10.5572/ajae.2011.5.2.086>
- Hwang, I.J., Kim, D.S. (2013) Research Trends of Receptor Models in Korea and Foreign Countries and Improvement Directions for Air Quality Management, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29(4), 459-476, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2013.29.4.459>
- Hwang, I.J., Kim, T.O. (2019) Chemical characteristics of ambient PM<sub>2.5</sub> at industrial complex in Gyeongbuk area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 35(3), 336-345, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2019.35.3.336>
- Jeon, H., Park, J., Kim, H., Sung, M., Choi, J., Hong, Y., Hong, J. (2015) The Characteristics of PM<sub>2.5</sub> Concentration and Chemical Composition of Seoul Metropolitan and Inflow Background area in Korea Peninsula, *Journal of the Korean Society of Urban Environment*, 15(3), 261-271, (in Korean with English abstract).
- Jeong, Y.J., Hwang, I.J. (2015) Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Gyeongsan using the PMF model, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(6), 508-519, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2015.31.6.508>

- org/10.5572/KOSAE.2015.31.6.508
- Khanna, I., Khare, M., Gargava, P., Khan, A.A. (2018) Effect of PM<sub>2.5</sub> chemical constituents on atmospheric visibility impairment, *Journal of Air & Waste Management Association*, 68(5), 430-437. <https://doi.org/10.1080/10962247.2018.1425772>
- Malm, W.C., Sisler, J.F., Huffman, D., Eldred, R.A., Cahill, T.A. (1994) Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States, *Journal of Geophysical Research*, 99(D1), 1347-1370. <https://doi.org/10.1029/93jd02916>
- Manousakas, M., Papaefthymiou, H., Diapouli, E., Migliori, A., Karydas, A.G., Bogdanovic-radovic, I., Eleftheriadis, K. (2017) Assessment of PM<sub>2.5</sub> sources and their corresponding level of uncertainty in a coastal urban area using EPA PMF 5.0 enhanced diagnost, *Science of the Total Environment*, 574, 155-164. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.047>
- Milando, C., Huang, L., Batterman, S. (2016) Trends in PM<sub>2.5</sub> emissions, concentrations and apportionments in Detroit and Chicago, *Atmospheric Environment*, 129, 197-209. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.01.012>
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2015) Annual report of air quality in Korea 2014, NIER-GP2015-087.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2016) 2015 annual report of intensive air quality monitoring station, NIER-GP2016-160.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2017) An estimate of internal and external sources contributing to ambient particulate matter and a guideline on the application of air quality receptor models (II), NIER-SP2016-422.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2019) Guideline for installation and operation of intensive air quality monitoring station, NIER-GP2019-004.
- Ogulei, D., Hopke, P.K., Zhou, L., Paatero, P., Park, S.S., Ondov, J.M. (2005) Receptor modeling for multiple time resolved species: The Baltimore supersite, *Atmospheric Environment*, 39, 3751-3762. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.03.012>
- Paatero, P. (1997) Least squares formulation of robust nonnegative factor analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37, 23-35. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(96\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(96)00044-5)
- Paatero, P. (1999) The multilinear engine-a table-driven least squares program for solving multilinear problems, including the n-way parallel factor analysis model, *Journal of Computational Graphical Statistics*, 8, 854-888. <https://doi.org/10.2307/1390831>
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F. (1998) Atmospheric aerosol over Alaska 2. Elemental composition and sources, *Journal of Geophysical Research*, 103(D15), 19045-19057. <https://doi.org/10.1029/98jd01212>
- Pope III, C.A., Dockery, D.W. (2006) Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(6), 709-742. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464485>
- Russell, A.G., Brunekreef, B. (2009) A focus on particulate matter and health, *Environmental Science and Technology*, 43, 4620-4625. <https://doi.org/10.1021/es9005459>
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.H. (2016) *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, John Wiley & Sons, New Jersey, USA.
- Seoul Metropolitan Government (2019) <https://data.seoul.go.kr/dataList/10860/A/2/datasetView.do>
- Tian, Y., Zhang, Y., Liang, Y., Niu, Z., Xue, Q., Feng, Y. (2020) PM<sub>2.5</sub> source apportionment during severe haze episodes in a Chinese megacity based on a 5-month period by using hourly species measurements: Explore how to better conduct PMF during haze episodes, *Atmospheric Environment*, 224, 117364. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117364>
- United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) (1999) *Particulate Matter (PM<sub>2.5</sub>) Speciation Guidance (Final Draft)*, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- World Health Organization (WHO) (2013) [https://www.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/07/pr221\\_E.pdf](https://www.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/07/pr221_E.pdf)
- Zhang, X., Hecobian, A., Zheng, M., Frank, N.H., Weber, R.J. (2010) Biomass burning impact on PM<sub>2.5</sub> over the southeastern US during 2007: integrating chemically speciated FRM filter measurements, MODIS fire counts and PMF analysis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(14), 6839-6853. <https://doi.org/10.5194/acp-10-6839-2010>

## Authors Information

황인조 (대구대학교 환경공학과 교수)  
 이승목 (서울대학교 보건대학원 교수)  
 박진수 (국립환경과학원 대기환경연구과 연구관)