

## PS29(DR27) 수용모델을 이용한 수원시 PM-10의 오염원 기여도 추정 Estimation of Source Contribution for PM-10 Using Two Different Receptor Models in Suwon Area

김관수·황인조·김동술

경희대학교 환경학과 대기오염연구실 및 환경연구소

### 1. 서론

환경연구자들은 대기환경의 개선과 환경기준의 목표달성과 최적 제어기술을 개발하기 위해 각종 모델을 이용하고 있다. 초기 단계에서는 각종 오염원의 배출자료와 기상자료를 이용하여 대기 중 분진의 농도를 추정하는 분산모델 (dispersion model)이 오랜 기간동안 활발하게 이용되어 왔다. 그러나 분산모델은 배출자료의 오차, 수직·수평적 분산변수의 불확실도, 복잡한 모델 개발에 따른 시간과 비용 등의 문제점을 가지고 있으며, 모델에 포함된 변수에 의해 특성화된 오염원에 대해서만 농도의 추정이 가능하다는 제약점이 있다. 이러한 분산모델의 한계성 및 제약점 때문에, 대기오염물질의 환경기준목표 달성을 위한 새로운 전략차원에서 수용모델 (receptor model)이 개발되어져 발전하였다.

오염원을 확인하고 기여도를 평가하는 수용모델은 1967년 Blifford와 Meeker에 의해 대기오염 문제에 처음 적용하였으며, 1970년대에는 대기오염 분야에 광범위하게 적용되었다 (Cooper and John, 1980). 오염물질의 배출원 확인을 위하여 풍하지역의 수용체 위치에서 측정된 가스상 및 입자상 오염물질의 물리·화학적 특성을 분석한 후 영향을 미친 오염원을 확인하고 기여도를 정량적으로 추정하기 위해 사용되는 응용통계학을 기반으로 한 일종의 계량화학적 분석기술이다. 이와 같이 분산모델과 수용모델은 서로 독립적으로 발전하였으나 Conner 등 (1993)은 두가지 모델을 결합하여 분진오염원의 기여도를 추정하였다. 최근에는 수용모델의 문제점을 상호 보완하기 위하여 인공지능과 결합된 변형된 수용모델법이 개발되었다 (Song and Hopke, 1996).

본 연구에서는 대기오염에 영향을 미칠 수 있는 오염원에 대한 정보가 없는 우리나라 실정에 적합한 다변량 통계분석법인 목표변환 인자분석법 (target transformation factor analysis; TTFA)을 이용하여 수원지역 대기 중의 PM-10에 포함되어 있는 무기원소와 이온성분을 분석하여 오염원을 추정하였다. 전통적으로 사용되었던 무기원소에 의한 수용모델과는 달리 무기원소와 이온성분을 동시에 적용함으로써 다양한 오염원의 기여도를 설명하기에 매우 효율적이다. 그리고 TTFA에 의해 추정된 오염원의 기여도를 비교·보완하기 위하여 화학질량수지법 (chemical mass balance; CMB)을 병행하여 수행하였다.

### 2. TTFA

수용모델은 수용체 (receptor)에서 측정된 대기 분진의 화학적 조성의 합이 오염원 (source)의 전체 기여질량의 합과 같다는 가정에서 최소자승법 (least square method) 등의 방법으로 오염원의 기여도 (source contribution)를 산출한다 (Gorden, 1988; Waston, 1984).

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p a_{ik} f_{kj} \quad (2.1)$$

여기서,  $i$ 는 화학원소 또는 화합물의 종류 ( $i=1, 2, \dots, n$ ),  $j$ 는 분진 시료 ( $j=1, 2, \dots, m$ ),  $k$ 는 오염 발생원 ( $k=1, 2, \dots, p$ ),  $X_{ij}$ 는  $j$ 번째 분진 시료 중  $i$ 번째 화학원소 또는 화합물의 질량농도,  $a_{ik}$ 는  $k$ 번째 오염 발생원으로부터 배출된  $i$ 번째 화학원소 또는 화합물의 중량농도,  $f_{kj}$ 는  $j$ 번째 분진 시료 중  $k$ 번째 오염 발생원에서 대기 중으로 배출된 분진의 질량농도 즉, 질량 기여도 (mass contribution)이다.

$$X = A F \quad (2.2)$$

여기서,  $X$ 는 ( $n \times m$ ) 행렬로서 대기분진 중 화학원소 또는 화합물의 질량분율 (mass fraction)이며,  $A$ 는 ( $n \times p$ ) 행렬로서 오염 발생원에 관한 정보를 나타내므로 오염원 분류표 (source profile)라고 한다.  $F$ 는 ( $p \times m$ ) 행렬로서 대기 중 배출된 분진의 질량농도를 나타내므로 오염원이 수용체에 미치는 기여도 (source contribution)라고 한다.

따라서, 질량분율  $X$ 와 오염원 분류표  $A$ 는 기지수이므로 미지의 수인 오염원 기여도  $F$ 를 최소자승법 등과 같은 수리 통계학적 계산을 통해 추정할 수 있다. 하지만  $X$ 만이 기지수이고  $A$ 가 미지수이면  $F$ 를 추정할 수가 없다

TTFA는 시료의 수가 클 경우 즉,  $m$ 의 값이 크다면  $X$ 로부터 독립된 오염원의 수  $p$ 를 결정할 수 있고 이들 오염원에서 발생된 분진의 오염원 분류표  $A$ 를 추정하여 오염원 기여도  $F$ 를 정량적으로 구할 수 있다. 단순 인자분석의 경우 오염원의 수와 성분을 대략적으로 파악할 수 있으나 오염원 분류표  $A$ 의 작성은 어렵다.

### 3. FANTASIA

분석된 분진의 금속원소 및 이온성분의 자료를 통계분석하기 위하여, Hopke 등 (1982)이 개발한 FORTRAN 프로그램인 FANTASIA (factor analysis to apportion sources in aerosols)를 이용하였다. FANTASIA는 주 실행 file과 일련의 보조 실행 file로 구성되어 있으며, TTFA의 응용을 위해서 여러 단계의 반복작업이 필요하다. 첫번째 단계는 인자 분석을 위한 상관행렬을 구성하기 위하여 각 시료와 원점에 대한 상관 (correlation)을 이용한 Q-mode 분석법으로 측정자료의 가중치 계산과 대각화 과정을 실시한 후 고유값 (Eigenvalue), RMS, Chi-Square, Exner 함수등을 산출하여 적합한 인자의 수를 결정한다 (Hopke, 1988). 두번째 단계는 대각화에 의해 생성된 임의의 오염원 분류표에 대한 의미 있는 오염원 분류표 형성작업을 위한 기하학적인 조정 작업으로써 인자의 축과 임의의 오염원 성분표가 겹치게 하기 위하여 인자의 축을 회전 (rotation)시키는 목표변환 회전과정으로 반복적 작업에 의해 오염원 성분 vector를 구하게 된다. 세 번째 단계는 정규화 (normalization) 과정으로써 본 자료를 재생하기 위해 인자수에 맞게 정규화된 vector를 분류시키는 과정으로 군집분석법 (cluster analysis)이 이용된다. 마지막 단계로 vector의 최종 선택이 끝난 후, 이들을 완성된 오염원 성분표로 scaling한 후, 회귀분석법에 의하여 질량기여도를 산출하게 된다. 위 과정에서 기여도와 scaling factor 값이 (-)값이 나오면 test vector의 조합이나 factor 수의 결정에 문제가 있는 것이므로 위의 과정을 반복하여 실행한다.

### 4. 시료 채집 및 분석방법

시료 채집은 1997년 2월부터 1999년 2월까지 25개월 동안 수행되었으며, 채집장소는 수원시 및 영동 대규모 주거단지가 근접해 있는 경희대학교 수원캠퍼스 자연과학대학 옥상 (5층)에서 PM-10 High Volume Air Sampler (U.S.A., Graseby Andersen, Model GMW-IP-10)를 사용하여 평균 1.13 m<sup>3</sup>/min의 유량으로 24시간을 기준으로 채집하였다. 사용된 여지는 수정섬유여지 (Quartz Microfiber Filter, Whatman, QM-A, 8"×10")를 사용하였으며 시료채취를 전후로 하여 3일간 항온, 항습상태의 전자 데시케이터 (Auto-Desicator, Sanplatec Corp., Model Oyin 09678BN) 내에 보관하여 항량시킨 후 0.01 mg의 감도 (sensitivity)를 가진 전자저울 (A&D Co., Model HM-202)로 칭량하여 분진농도를 산출하였다.

무기원소 분석을 위하여 microwave를 이용한 질산-염산법으로 전처리한 후 AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer, Japan, Hitachi, Model Z-6100)를 사용하여 Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Zn, Al 등 총 8개의 무기원소 성분을 분석하였으며, 이온성분은 초음파 추출법으로 전처리한 후 IC (Ion Chromatography, U.S.A., Dionex Co., Model DX-400)를 사용하여 Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등 총 9개의 이온성분을 분석하였다.

### 5. 결 과

그림 1에 PM-10 월별 평균농도와 분진농도에 대한 무기원소와 이온성분의 분율을 나타내었다. 분진 농도는 평균 66.3 μg/m<sup>3</sup>, 최고 115.2 μg/m<sup>3</sup> (99년 1월), 최저 29.7 μg/m<sup>3</sup> (97년 8월)을 나타내었으며 주로 난방 연료를 많이 사용하는 겨울철에 높은 농도를 보였다. 무기원소의 경우 Fe > Al > Zn > Pb > Cu > Mn > Cr > Cd 순으로, 이온성분의 경우 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > F<sup>-</sup> 순으로 나타났다. 분진에 대한 무기원소의 질량분율은 평균 5.3 %, 최대 10.1 % (98년 8월), 최소 3.4 % (98년 12월)로 나타났다. 양이온의 질량분율은 평균 16.6 %, 최대 24.4 % (98년 7월), 최소 11.2

% (98년 5월)로 나타났으며 음이온의 경우 평균 33.0 %, 최대 44.5 % (98년 7월), 최소 25.0 % (99년 1월)로 나타났다. 특히 이온성분의 경우 평균 49.6 %로 분진의 절반 정도가 이온성분인 것으로 조사되었으며  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  등의 성분들이 분진농도에 주요한 영향을 미치는 것으로 나타났다.

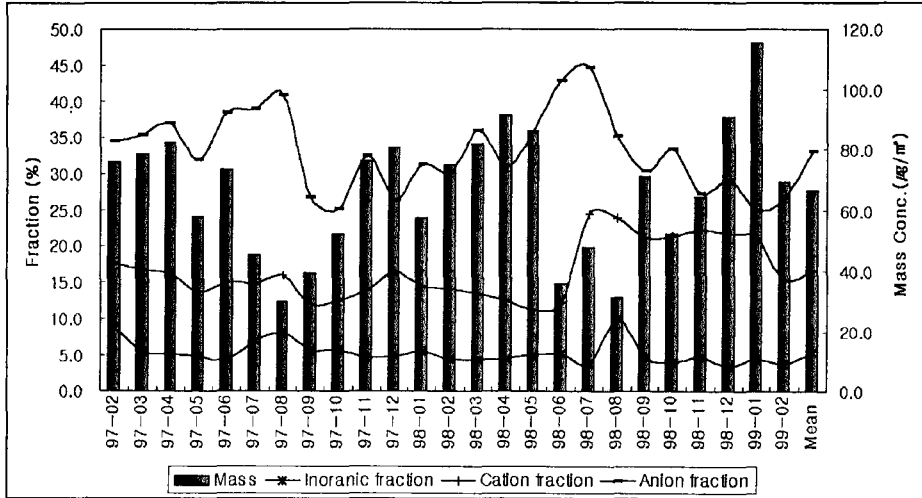


Fig. 1. Distribution of monthly average mass concentration and fractions of chemical species.

### 참 고 문 헌

- Blifford I.H. and G.O. Meeker (1967) A factor analysis model large scale pollution, Atmospheric Environment, 1, 147-157.
- Conner T.L., J.L. Miller, R.D. Wills, R.B. Kellogg and T.F. Dann (1993) Source apportionment of fine and coarse particle in Southern Ontario, Canada, In proceeding of 86th Annual Meeting of Air & Waste Management Association, paper 93-TP-58.05, Air & Waste Management Association, Pittsburgh, PA.
- Cooper J.A. and G.W. John (1980) Receptor oriented methods of air particulate source apportionment, J. Air Pollution Control Association, 30(10), 1116-1125.
- Gordon, G.E. (1988) Receptor models, Environmental Science & Technology, 22(10), 1132-1142.
- Hopke, P.K., D.J. Alper and B.A. Roscore (1982) FANTASIA Program for Target Transformation Factor Analysis to Apportion Source in Environmental Samples, Computers & Chemistry 7:3: 149-155.
- Hopke, P.K. (1988) Target Transformation Factor Analysis as an Aerosol Mass Apportionment Method, A Review and Sensitive Study, Atmospheric Environment, 9: 1777-1792.
- Song X.H. and P.K. Hopke (1996) Solving the chemical mass balance problem using an artificial neural network, Environmental Science & Technology, 30, 531-535.
- Waston J.G. (1984) Overview of Receptor Model Principles, J. Air Pollution Control Association, 34, 619-623.