

PMF 방법론을 이용한 수원지역 PM-10의 오염원 확인

Source Identification of PM-10 in Suwon Using the Method of Positive Matrix Factorization

황인조* · 김태오¹⁾ · 김동술

경희대학교 환경응용화학부 대기오염연구실 및 산학협력기술연구원

¹⁾금오공과대학교 토목, 환경 및 건축공학부

(2000년 11월 24일 접수, 2001년 2월 9일 채택)

In-Jo Hwang*, Tae-Oh Kim and Dong-Sool Kim

*Air Pollution Lab., School of Environment & Applied Chemistry and
Industrial Liaison Research Institute, Kyung Hee University*

¹⁾*Technology School of Civil, Environmental and Architectural, Kumoh National University*

(Received 24 November 2000; accepted 9 February 2001)

Abstract

The receptor modeling is one of the statistical methods to achieve reasonable air pollution strategies. The purpose of this study was to survey the concentration variability of inorganic elements and ionic species in the PM-10 particles, to qualitatively characterize emission sources by an advanced algorithm called positive matrix factorization (PMF) as a receptor model that can strictly provide results in every loading matrix.

A total of 254 samples was collected by a PM-10 high volume air sampler from Mar. 1997 to Feb. 1998 in Kyung Hee University at Suwon Campus. Fourteen chemical species (Zn, Cu, Fe, Pb, Al, Mn, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, and Cl⁻) were determined by AAS and IC methods. The study results showed that the average monthly concentration of PM-10 particles were 86.3 µg/m³ in March (maximum) and 28.5 µg/m³ in August (minimum), respectively. The concentrations of Na⁺, NH₄⁺, K⁺, and Cl⁻ in winter, Mg²⁺, Ca²⁺, and NO₃⁻ in spring, and SO₄²⁻ in summer showed the largest peak concentrations for the respective season. Through an application of a PMF program on PM-10 concentration data of Suwon, 9 sources were qualitatively identified, such as incineration source, oil burning source, soil related source, open burning source, automobile related source, coal burning source, marine related source, secondary sulfate related source, and secondary nitrate related source.

Key words : PM-10 particle, receptor modeling, PMF program, Suwon

1. 서 론

대기질의 평가와 관리는 보통 분산모델 (dispersion model)과 수용방법론 (receptor methods)을 이용하고

* Corresponding author

Tel : +82-(0)31-201-2466, E-mail : ijhwang@cvs2.khu.ac.kr

있다. 분산모델은 특정오염원의 배출속도와 기상정보, 오염원 정보 등을 입력자료로 하여 수용체(receptor) 위치에서의 영향을 계산하는 방법론으로, 배출자료의 오차, 확산변수의 불확실도, 기지의 오염원만을 대상으로 한다는 점, 배출자료의 부족 등에 의해 제약을 받는다(Budiansky, 1980; Cooper and John, 1980). 이와 같은 한계성을 보완하기 위해 수용체에서 오염물질의 특성을 분석한 후, 오염원의 기여도를 평가하는 수용방법론이 개발되어 왔다. 수용방법론은 분석장비와 시료 채취장비의 질적·양적인 발전과 컴퓨터의 보급과 확산으로 인하여 방대한 양의 자료 처리와 통계분석이 가능해짐에 따라 그 활용영역이 점차 확대되고 있는 실정이다(김동술과 이태정, 1993). 수용방법론은 각종 응용통계학을 기반으로 한 계량화학적 분석기술로서, 일반대기 중 수용체에서 가스상·입자상 오염물질의 물리·화학적 특성을 분석한 후 대기질에 영향을 미치는 오염원을 확인하고 기여도를 정량적으로 파악하여 합리적인 대기오염 관리를 수행할 수 있는 통계적 방법이다.

수용방법론은 크게 이화학적 분석분야와 여기서 도출된 자료에 입각하여 결과를 해석하는 응용통계학적 분석분야로 나눌 수 있다. 수용방법론 초기에는 농축계수법이나 시계열분석법 등이 많이 사용되었으나 최근에는 화학질량수지법(chemical mass balance; CMB)과 인자분석법(factor analysis) 등의 다변량 통계분석이 널리 사용되고 있다. Miller *et al.* (1972)과 Friedlander (1973)에 의해 처음으로 정립된 CMB법은 오염원의 기여도를 정량적으로 추정하기 위해서 가장 보편적으로 폭 넓게 사용되는 방법이다. CMB 방법은 그 지역 고유의 오염원 분류표(source profile)를 필요로 하지만 우리나라의 경우는 기초연구의 부족으로 오염원 분류표가 마련되어 있지 않아 CMB 방법을 사용할 때 주의를 요한다. 이러한 이유로 인자분석, 다중회귀분석, 군집분석 등의 다변량 분석법이 많이 사용되고 있으며 가장 보편적으로 사용되는 다변량 통계분석은 인자분석으로서, Blifford and Meeker (1967)에 의해 처음으로 대기분야에 적용되었다.

인자분석법은 복잡하고 방대한 환경자료에 대한 해석에 주로 사용되며, 오염원의 기여도를 정량적으로 추정할 수 없다는 단점에도 불구하고 주로 오염원 분류표의 부재시 오염원의 추정에 이용되는 통

계 기법으로서, 국내·외에서 보편적으로 사용되고 있다(황인조와 김동술, 1998; 조하만 등, 1998; 최만식 등, 1995; 허문영 등, 1990; Huang *et al.*, 1999; Hien *et al.*, 1999; Simcik *et al.*, 1999; Poissant *et al.*, 1996). 그러나 인자분석시 발생하는 음수의 인자부하량 발생, 불충분한 정보 제공 등의 문제점으로 인하여 Paatero and Tapper (1994)에 의해서 인자분석보다 더 향상된 수학적 알고리즘을 가진 PMF(positive matrix factorization) 모델이 개발되었다. PMF 모델은 데이터에 대한 오차 평가(error estimate)에 기초하여 개개의 데이터에 대하여 가중치를 주게 되는 알고리즘에 의존하여 인자부하량이 항상 양의 값을 갖게 되어 오염원 분류 작업시 인자분석에 비하여 정확한 자료를 제공한다.

본 연구의 목적은 PM-10 high-volume air sampler로 채취된 분진 중 무기원소와 이온성분의 농도분포 현황을 파악하고자 하였다. 또한 수용방법론의 한 가지 방법인 변수들 간의 공분산 및 상관중심의 통계기법인 인자분석과 비교하여 진보된 수학적 알고리즘을 가진 PMF 모델을 이용하여 PM-10의 오염원을 확인하고자 하였다.

2. 연구내용 및 방법

2.1 시료의 채취

시료의 채취기간은 1997년 3월 1일부터 1998년 2월 28일까지 매일 채취하여 총 254개의 시료를 채취하였다. 시료의 채취는 경기도 용인시에 위치한 경희대학교 자연과학대학 옥상(5층)에서 수행되었다. 본 지역은 수원시와 용인시의 경계지역에 위치하고 있으며 인구의 증가, 자동차의 증가, 소비의 증가 등 도시의 질적, 양적 증가로 여러 가지 환경문제에 직면하고 있다. 구체적으로 채취장소는 수원시에서 동측으로 약 10 km, 경부고속도로 신갈기점에서 서측으로 약 4 km에 위치하고 있으며, 인근에 저수면적 231 ha의 신갈호수가 있으며 신갈호 지천유역에 중소 산업시설이 산재되어 있다. 또한 고속도로와 크고 작은 산업도로들이 잘 발달되어 있어 교통량이 상당히 많은 편이다. 채취기간 동안에 채취장소 앞쪽에서 대규모의 영통지구 택지개발 공사가 있었으며 현재는 공사가 완료되어 많은 유동인구와 차량의 운행이 빈번한 상태이다.

PM-10의 채취는 high-volume air sampler (U.S.A., General Metal Works, Model IP10)를 사용하여 평균 1.13 m³/min의 유량으로 평균 24시간동안 매일 채취하였다. 여지는 수정섬유여지(quartz microfibre filter, QM-A, 8"×10", Whatman)를 사용하였다. 시료채취 전후로 3일간 항온, 항습상태의 전자테시게이터(Sanplatec Corp., Model Oyin 09678BN) 내에 보관하여 항량시킨 후 0.01 mg의 감도를 갖는 전자저울(A&D Co., Model HM-202)로 칭량하여 분진농도를 계산하였다.

2.2 시료의 전처리

채취된 PM-10 입자의 무기원소 분석을 위한 전처리법은 미국 EPA가 1992년 10월 13일에 고시한 CWA (Clean Water Act)의 microwave 전처리법을 준용하여 Questron (Questron사, Model Q-15 MicroPrep)을 이용한 질산-염산 전처리방법을 사용하였다. 채취된 시료는 직경 38 mm의 스테인레스 펀처를 이용하여 일정한 크기로 절취하여 PFA liner에 넣은 후 질산 7 ml와 염산 3 ml를 가한 후 power 8, 6, 5에서 각각 5분씩 가온하여 무기원소 성분을 추출하였다.

또한, PM-10의 수용성 이온성분을 분석하기 위한 전처리법은 여지를 초순수에 침적시켜 초음파 추출기로 추출하는 방법을 이용하였다. 여지를 100 ml 비이커에 넣은 후 초순수 30 ml를 가하였으며, 비이커를 초음파 추출기에 넣어 30분간 추출하였다. 그 다음 직경 47 mm, pore size 0.45 μm의 sterile 막여지(Whatman사)에 여과하고 그 여액을 폴리에틸렌 재질의 60 ml narrow mouth battle (USA, Nalgene사)에 넣어 분석전까지 4°C에서 보관하였다. 구체적 절차는 문헌을 참고할 수 있다(황인조와 김동술, 1998).

2.3 시료의 분석

전처리가 끝난 시료는 원자흡광광도계(AAS, Atomic Absorption Spectrophotometer, Hitachi, Model Z-8100)를 사용하여 Zn, Cu, Fe, Pb, Al, Mn 등 6개 항목에 대해 분석하였다. 본 연구에서 standard burner를 사용하여 air-acetylene flame법으로 Zn, Cu, Fe, Pb, Mn을 측정하였으며, high temperature 방법인 N₂O-C₂H₂ flame법으로 Al을 측정하였다.

한편, 수용성 이온성분의 농도를 분석하기 위해 이온 크로마토그래피(Dionex사, Model DX-400)를

사용하였다. 양이온의 경우 IonPac CS12 컬럼을 사용하여 Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 등 5개 항목을, 음이온의 경우 IonPac AS12A 컬럼을 사용하여 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 등 3개 항목을 분석하였다. IC 분석 시 시료는 1 ml를 주입하였으며 용리액(eluent)은 헬륨(He)가스로 탈가스시켰다.

2.4 PMF (Positive Matrix Factorization)

인자분석은 상관행렬의 구조에 관한 통계적 모형을 구축하고 그와 같은 구조를 생성시키는 소수의 인자를 유도하여 이들을 해석하는 변수들 간의 공분산 또는 상관관계를 파악하는 통계기법이다(김기영과 전명식, 1997; Gorsuch, 1983). 대기연구분야에서 인자분석은 오염원의 추정, 입자 중 화학성분의 존재형태의 파악 등에 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 인자분석은 공분산 행렬에만 의존하여 불충분한 정보의 제공, 음수의 인자부하량 출현, 인자의 회전시에 발생하는 모호성(물리적으로 완벽한 인자 해석의 불가능) 등의 단점을 내포하고 있다. 이와 같은 인자분석의 단점을 극복하기 위하여 인자분석보다 진보된 PMF 방법론이 개발되었다(Paatero and Tapper, 1994). PMF는 측정 데이터 값의 표준편차를 고려하여 인자부하량이 항상 양의 값으로 계산되는 인자분석의 한 종류이다(Paterson *et al.*, 1999). 인자분석과 PMF 분석의 주된 차이점으로 PMF의 경우는 인자부하량이 항상 양의 값으로 계산되며, 상관행렬의 정보에 의존하는 것이 아니라 개개 자료의 최소 자승값이 최소가 되게 하는(least-squares minimization) 알고리즘 즉, 개개 자료에 대한 오차 추정(error estimate) 정보에 의존한다. 또한, 인자분석법에서 취급할 수 없었던 검출한계 이하의 자료 및 missing 자료를 분석할 때 오차 평가에 입각하여 그와 상응하는 값을 추정할 수 있다.

PMF 접근방식은 보통 2차원 행렬과 3차원 행렬로 가능하다. 예를 들어, 2차원 PMF 모델식은 식(1)과 같다.

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

여기서 행렬 X는 차원이 n×m인 자료 행렬로서 n은 시료의 수, m은 분석 화학종을 나타낸다. 즉, X 행렬의 행(row)은 하나의 시료에 대한 화학종들의 농도로 구성되며 열(column)은 각 채취 시료들로

구성된다. G 행렬은 $n \times p$ 차원, F 행렬은 $p \times m$ 차원으로 표시되며 여기서 p는 추출될 인자의 수를 나타낸다. F 행렬의 행 (row)은 특정 오염원에 대한 오염원 분류표 (source profile)를 나타내며 이에 대응하는 G 행렬의 열 (column)은 특정오염원에 대한 배출량 즉, 각 측정기간에 대한 오염원의 강도(strength)를 의미한다. 행렬 G와 F의 값들은 항상 양의 값을 가지게 되며, 또한 행렬 E는 잔차 행렬을 의미하며 식 (2)와 같이 표시할 수 있다 (Lee *et al.*, 1999; Paatero, 1998). PMF 분석의 목적은 Q값을 최소화하는 것인데, 이것은 식 (3)과 같이 표현할 수 있다. 여기서 σ_{ij} 는 X_{ij} 의 표준편차를 나타낸다. 식 (3)의 해는 반복적 최소화 (iterative minimization) 알고리즘에 의해 구해진다.

$$E_{ij} = X_{ij} - \sum_{h=1}^p G_{ih} F_{hj} \quad (2)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (E_{ij}^2 / \sigma_{ij}^2) \quad (3)$$

PMF 분석 결과에서 중요한 변수는 EV값 (explained variation value)으로서, 이 값은 각 오염원에 대한 각 화학원소의 기여도를 측정한 값을 의미하며 EV 분류표 (EV profile)는 오염원의 초기 정성적 분류에 이용될 수 있다. EV값은 무차원 값으로서, k번째 인자에서 j번째 화학원소에 대한 EV값은 식 (4)에 의해 계산된다.

$$EV_{kj} = \frac{\sum_{i=1}^n |G_{ik} F_{kj}| / S_{ij}}{\sum_{i=1}^n (\sum_{h=1}^p |G_{ih} F_{hj}| + |E_{ij}|) / S_{ij}} \quad (4)$$

여기서, $k = 1, \dots, p$ 이며, S_{ij} 는 j번째 시료 중 i번째 원소 (X_{ij})의 표준편차를 의미한다. EV값은 0~1 사이의 값을 취하게 되는데, EV_{kj} 의 값이 1에 접근할수록 X 행렬의 j번째 화학원소가 k번째 인자 (오염원)를 완전하게 설명하는 것을 의미한다. 반면, EV_{kj} 의 값이 0에 접근할수록 오염원의 확인작업이 미흡하다는 것을 의미한다 (Lee *et al.*, 1999; Paterson *et al.*, 1999; Anttila *et al.*, 1995; Junnto and Paatero, 1994).

3. 결과 및 고찰

3.1 PM-10의 농도분포와 기상자료

1997년 3월 1일부터 1998년 2월 28일까지 채취된 PM-10의 월평균 분진농도와 표준편차, 최대, 최소값, 그리고 월평균 기상자료를 표 1에 나타내었으며, 그림 1에 측정기간동안의 분진농도경향을 24시간 PM-10 기준치와 비교하여 나타내었다. 분진농도의 월평균은 3월에 $86.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 최고농도를 나타내었으며 8월에 $28.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 최저농도를 나타내었다. 전체 시료에 대한 농도 범위는 $7.1 \sim 304.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지의 범위로 매우 광범위하게 조사되었다. 월별 분진농도경향은 봄철인 3, 4, 5월에 고농도를 나타내다가 여름철인 6, 7, 8월에 감소하는 경향을, 9, 10, 11월에 다시 증가하여 겨울철인 12, 1, 2월에 봄철과 비슷한 수준의 농도를 나타내는 전형적인 분진오염패턴을 보이고 있다. 이러한 농도의 변화는 봄철의 경우 비산먼지의 영향으로, 겨울철의 경우는 노천소각, 난방용 화석연료의 사용량 증가 등에 의해 상승하는 것으로 사료되며, 여름철의 경우 강우에 의한 세정효과에 의해 감소하는 것으로 사료된다.

시료 채취기간 중 PM-10의 24시간 기준치를 초과한 횟수는 총 8회로, 연구대상지역의 대기질은 비교적 양호한 것으로 조사되었으며 초과 건수는 봄

Table 1. A statistical summary of PM-10 concentration and meteorological data during the sampling periods.

| | | PM-10 Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | | Meteorological data | | | |
|------|------|--|------|-------|-------|------------------------------|----------|------------|-----|
| | | Avg. | S.D. | Max. | Min. | Temp. ($^{\circ}\text{C}$) | R.H. (%) | W.S. (m/s) | |
| 1997 | Mar. | 86.3 | 50.8 | 304.8 | 25.5 | 6.0 | 61.6 | 1.9 | |
| | Apr. | 82.7 | 31.6 | 179.1 | 40.9 | 12.0 | 57.0 | 2.0 | |
| | May | 61.3 | 34.3 | 150.2 | 23.7 | 16.9 | 66.8 | 1.8 | |
| | Jun. | 70.5 | 29.0 | 133.7 | 12.7 | 22.5 | 68.2 | 1.6 | |
| | Jul. | 48.2 | 23.5 | 86.3 | 10.0 | 26.0 | 80.6 | 1.7 | |
| | Aug. | 28.5 | 15.9 | 53.0 | 9.6 | 26.8 | 75.9 | 2.1 | |
| | Sep. | 40.7 | 14.1 | 55.4 | 9.9 | 23.3 | 73.1 | 1.5 | |
| | Oct. | 52.2 | 26.7 | 110.0 | 19.5 | 11.5 | 63.9 | 2.0 | |
| | Nov. | 72.5 | 41.5 | 179.9 | 7.1 | 8.3 | 71.3 | 1.4 | |
| | Dec. | 82.1 | 40.1 | 170.7 | 30.5 | 1.4 | 68.1 | 1.6 | |
| | 1998 | Jan. | 57.3 | 30.5 | 153.6 | 12.4 | -1.5 | 59.5 | 2.1 |
| | | Feb. | 72.7 | 32.7 | 164.1 | 14.7 | 2.6 | 61.3 | 1.9 |

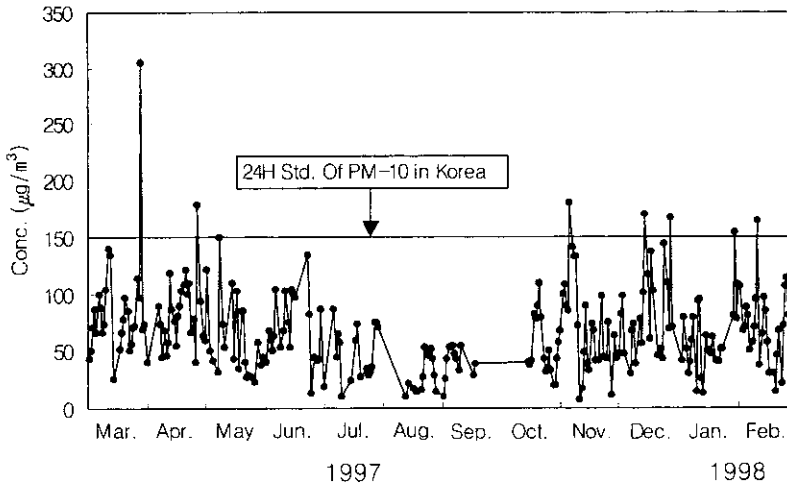


Fig. 1. The trend of PM-10 concentration during the study period.

Table 2. Average seasonal concentrations of inorganic elements and ionic components in the PM-10 particles during study period. (Unit : ng/m³)

| | Spring | Summer | Fall | Winter | Min. | Max. |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|--------|---------|
| | Mean ± S.D. (Ratio)* | Mean ± S.D. (Ratio) | Mean ± S.D. (Ratio) | Mean ± S.D. (Ratio) | | |
| Zn | 552.9 ± 705.0 (0.72) | 364.9 ± 397.8 (0.74) | 269.4 ± 197.1 (0.49) | 284.2 ± 216.7 (0.40) | 25.0 | 3759.7 |
| Cu | 55.1 ± 32.7 (0.07) | 43.7 ± 24.3 (0.09) | 39.8 ± 27.8 (0.07) | 42.9 ± 28.4 (0.06) | 0.7 | 149.5 |
| Fe | 1061.7 ± 886.7 (1.38) | 812.9 ± 539.6 (1.66) | 1263.2 ± 565.5 (2.29) | 1438.2 ± 723.2 (2.03) | 100.8 | 6927.1 |
| Pb | 198.8 ± 141.3 (0.26) | 152.3 ± 90.1 (0.31) | 208.6 ± 99.9 (0.38) | 185.2 ± 125.7 (0.26) | 6.8 | 792.1 |
| Al | 1710.4 ± 920.7 (2.23) | 1184.7 ± 561.7 (2.41) | 846.0 ± 385.1 (1.53) | 1154.6 ± 631.4 (1.63) | 572.7 | 6967.5 |
| Mn | 31.3 ± 32.9 (0.04) | 22.3 ± 17.5 (0.05) | 37.7 ± 21.1 (0.07) | 66.3 ± 71.2 (0.09) | N.D | 198.2 |
| Na ⁺ | 816.2 ± 499.8 (1.06) | 128.6 ± 246.9 (0.26) | 436.6 ± 498.7 (0.79) | 780.0 ± 514.9 (1.10) | 15.4 | 2183.6 |
| NH ₄ ⁺ | 6939.1 ± 3234.2 (9.04) | 6286.2 ± 3945.5 (12.81) | 5228.6 ± 3350.8 (9.48) | 7442.1 ± 4779.0 (10.52) | 586.7 | 15154.0 |
| K ⁺ | 659.1 ± 392.5 (0.86) | 372.2 ± 310.0 (0.76) | 691.0 ± 484.2 (1.25) | 795.3 ± 908.9 (1.12) | 121.2 | 2428.4 |
| Mg ²⁺ | 268.2 ± 100.2 (0.35) | 60.6 ± 65.3 (0.12) | 139.6 ± 73.3 (0.25) | 183.8 ± 166.8 (0.26) | 94.6 | 488.1 |
| Ca ²⁺ | 2376.6 ± 960.1 (3.10) | 1038.8 ± 570.3 (2.12) | 1341.4 ± 655.8 (2.43) | 1096.2 ± 796.0 (1.55) | 768.9 | 4713.2 |
| Cl ⁻ | 3443.9 ± 2411.1 (4.49) | 683.1 ± 891.7 (1.39) | 3232.4 ± 3032.5 (5.86) | 4530.4 ± 3149.9 (6.41) | 263.2 | 10772.0 |
| NO ₃ ⁻ | 10344.3 ± 6444.0 (13.48) | 7067.5 ± 8170.2 (14.40) | 7277.3 ± 8096.7 (13.20) | 7212.3 ± 5062.9 (10.20) | 1097.3 | 33056.8 |
| SO ₄ ²⁻ | 11714.1 ± 6431.7 (15.26) | 13345.3 ± 8198.8 (27.19) | 7098.5 ± 4146.2 (50.99) | 8807.7 ± 5916.9 (12.46) | 2206.4 | 32766.6 |

* (ratio) in the box denotes : (inorganic element or ionic species concentration/PM-10 concentration) × 100(%)

철인 3, 4, 5월에 3회 발생하였으며 겨울철인 12, 1, 2월에 4회, 11월에 1회 발생하여 봄철과 겨울철에 기준치 초과 건수가 집중되어 있는 경향을 나타내었다. 특히, 3월 29일의 경우는 304.8 µg/m³으로 최고 농도를 보였는데, 이 기간 중 황사현상이 발생하였기 때문에 사료된다.

3. 2 무기원소 및 이온성분의 농도분포

AAS 및 IC를 사용하여 Zn, Cu, Fe, Pb, Al, Mn,

Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 등 14개 항목에 대하여 농도를 분석하였다. 각 무기원소와 이온성분의 계절별 산술평균, 표준편차, 그리고 분진농도에 대하여 각 항목의 농도가 차지하는 비율을 표 2에 나타내었다. 계절별 분율의 합을 보면, 봄철이 52.3%, 여름철이 64.3%, 가을철이 50.1%, 겨울철이 48.1%로서 14개 측정 항목의 농도 합은 분진농도에 대하여 평균 53.9% 정도를 설명하고 있다. 탄소성분과 측정 항목의 수가 더 늘어나면 비율

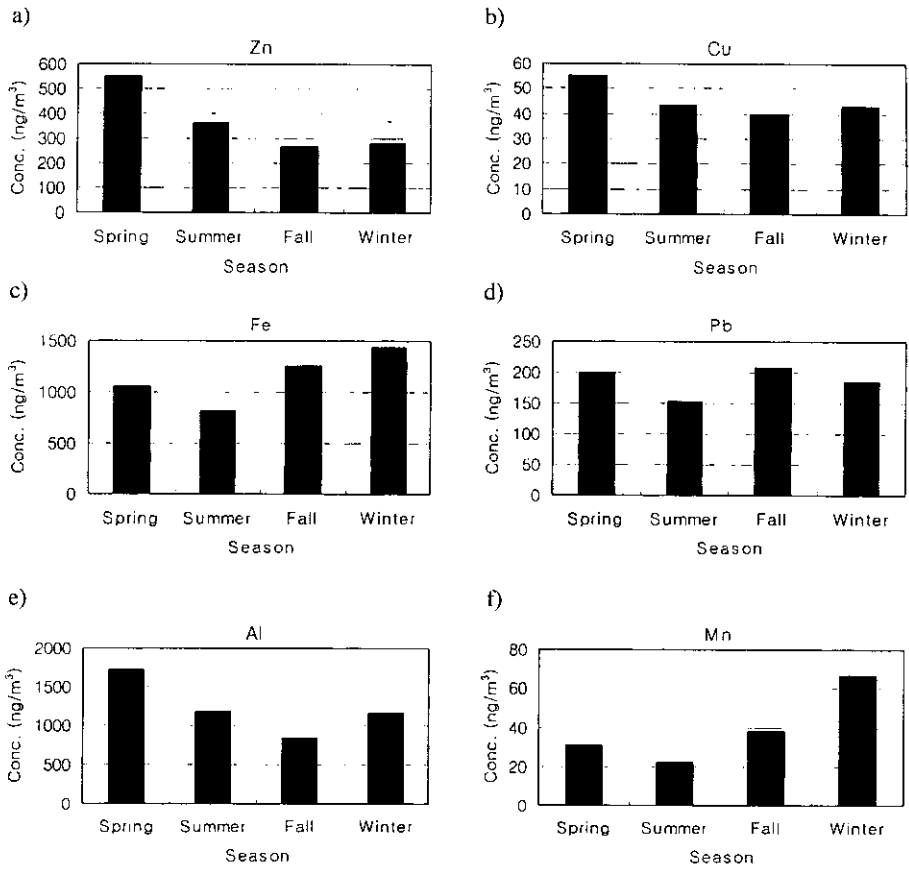


Fig. 2. Seasonal average concentration of inorganic elements during Mar. 1997 ~ Feb. 1998.

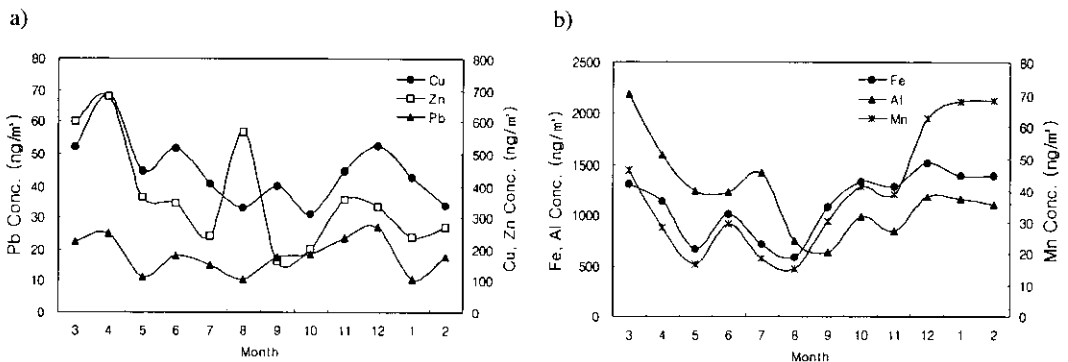


Fig. 3. Monthly trends of inorganic species concentration in the study area.

이 증가할 것으로 사료되며, Al과 Fe이 각 계절에 대하여 비교적 높은 분율을 차지하고 있었으며 Cu

와 Mn이 매우 낮은 분율을 나타내는 것으로 조사 되었다.

그림 2에는 각 무기원소에 대한 계절별 평균농도를 나타내었다. 그림 2의 (a)~(f)에서 보듯이 계절별 최고 농도는 Zn의 경우, 봄철에 552.9 ng/m³, Cu는 봄철에 55.1 ng/m³, Fe는 겨울철에 1,438.2 ng/m³, Pb의 경우는 가을철에 208.6 ng/m³, Al은 봄철에 1,710.4 ng/m³, Mn은 겨울철에 66.3 ng/m³으로 가장 높은 농도를 나타내었다. 그림 3(a)와 (b)는 월별 농

도의 경향과 수준이 비슷한 항목을 각각 분류하여 그림으로 나타낸 것이다. Cu, Zn, Pb의 경우는 거의 유사한 농도분포패턴을 보이고 있으며 Fe, Al, Mn 역시 월별 농도분포패턴이 유사한 형태를 나타내는 것으로 조사되었다. 이러한 결과는 유사한 농도분포패턴을 보이고 있는 무기원소들이 동일한 오염원에서 배출되었을 가능성이 높은 것으로 생각되며 연

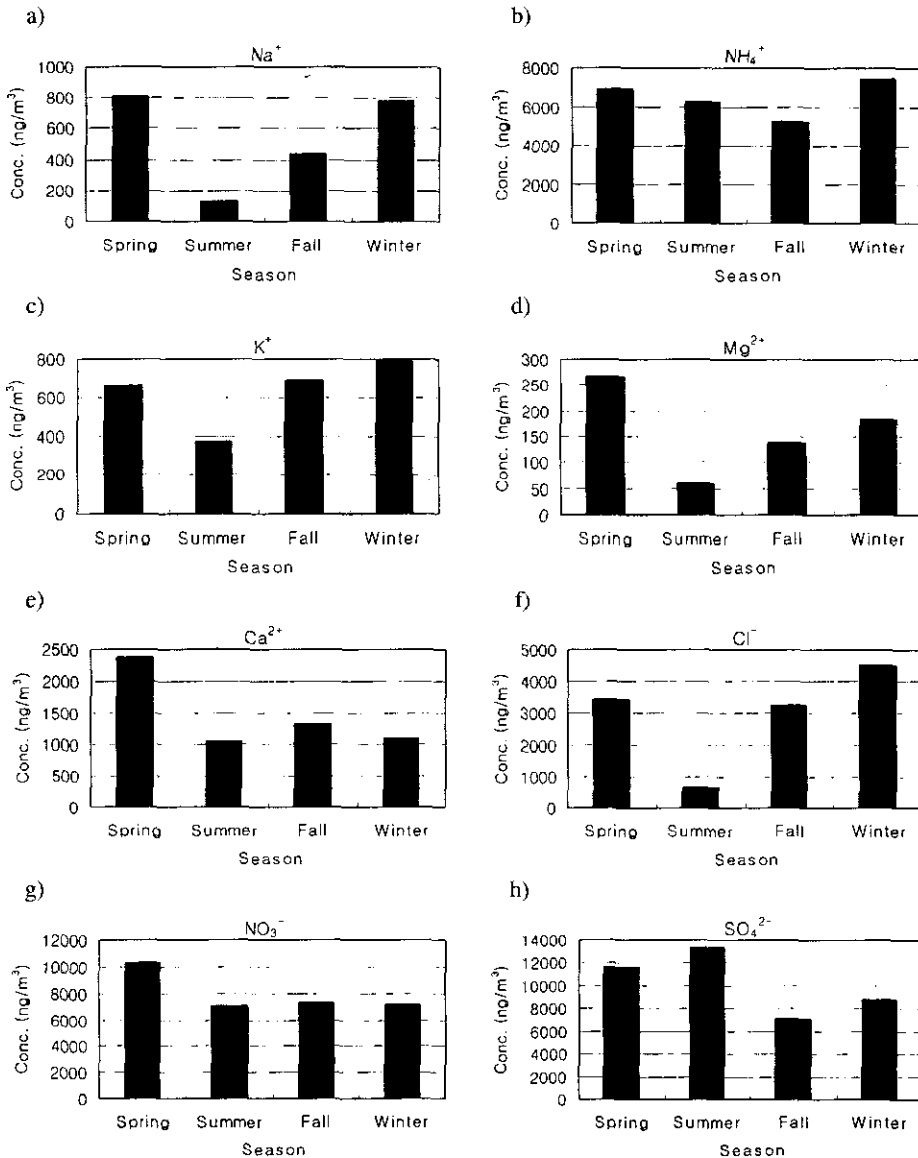


Fig. 4. Seasonal average concentration of ionic components during Mar. 1997~Feb. 1998.

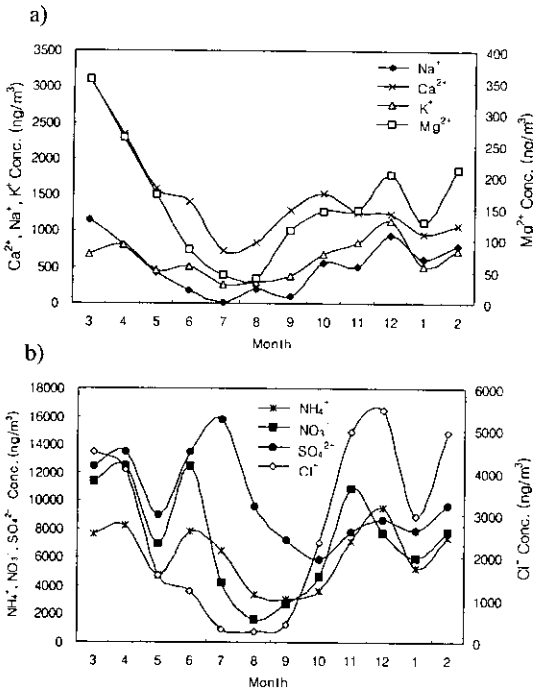


Fig. 5. Monthly trends of ionic components concentration in the study area.

구지역 주변의 오염원에 대한 정확한 조사가 필요할 것으로 사료된다.

그림 4의 (a)~(h)에 각 이온성분에 대한 계절별 평균농도를 나타내었으며, 그림 5는 월별 농도의 경향과 수준이 비슷한 항목을 각각 분류하여 그림으로 나타낸 것이다. 양이온 성분 중 Na⁺와 NH₄⁺는 겨울철과 봄철에 높은 농도를 보이고 있다. K⁺의 경우는 여름철을 제외한 다른 계절에는 비슷한 농도분포를 나타내는 것으로 조사되었다. Mg²⁺, Ca²⁺는 봄철에 각각 268.2 ng/m³, 2,376.6 ng/m³으로서 다른 계절에 비해 월등히 높은 농도값을 보이고 있다.

Cl⁻는 겨울철에 4,530.4 ng/m³으로 가장 높은 농도를 보였으며 여름철에 가장 낮은 농도를 나타내었다. Cl⁻는 여름철에는 가스상으로 많이 존재하고 겨울철에는 입자상으로 존재하기 때문에 여름철에 비해 겨울철의 Cl⁻ 농도가 높은 것으로 사료된다. 또한 Cl⁻는 연소과정에서 HCl 형태로 대기 중에 방출되어 NH₃와 반응을 하여 NH₄Cl 입자를 형성한다(황인조와 김동술, 1998). NO₃⁻는 봄철에 10,344.3

ng/m³으로 최고 농도를 나타내었으며 다른 계절은 전반적으로 비슷한 수준을 보이는 것으로 조사되었다. NO₃⁻의 농도는 화석연료의 연소량이 증가하는 겨울철과 봄철에 높은 값을 보이는데, 본 연구에서는 겨울철의 농도값이 여름, 가을의 농도 수준과 비슷하게 나타나 이에 대한 정확한 조사가 이루어져야 할 것으로 사료된다. SO₄²⁻의 경우는 여름철에 13,345.3 ng/m³으로 최고농도를 나타내었다. SO₄²⁻의 도시지역 평균농도는 10~30 μg/m³으로 알려져 있는데 본 연구지역의 SO₄²⁻ 계절 평균농도값이 7.1~13.3 μg/m³으로 전형적인 도시지역 농도수준을 나타내고 있다.

3.3 PMF 모델링 결과

3.3.1 오염원의 수 결정

본 연구에서는 원자료(raw data)에 대하여 먼저 PMF 모델링을 수행하였다. 그러나 원자료 중에는 각 항목별로 검출되지 않은 값이 일정량 존재하여 좋은 결과를 얻을 수 없었다. 그래서 원자료에 대한 자료변환을 수행하여 PMF 모델링을 수행하였다. 즉, 원자료를 그대로 사용한 결과, 원자료 중 0값이 포함된 행(row)을 모두 제외하고 모델링을 수행한 결과, 각 항목의 0값을 각 항목 중 최소값의 1/2로 대체하여 수행한 결과를 비교하였다. 그 중 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었던 자료변환 방법은 마지막 방법으로서, 이 방법을 선택하여 인자의 수를 변화시켜 가면서 모델링을 수행하였다.

PMF 모델링 수행시 가장 중요한 단계는 인자의 수(오염원의 수)를 결정하는 단계이다. 인자의 수가 너무 작은 경우는 여러 개의 오염원이 중복 출현될 것이고, 반대로 인자의 수가 너무 많은 경우는 실제 존재하지 않는 오염원이 출현할 가능성이 있다. 인자분석의 경우 인자의 수를 결정할 때 가장 보편적으로 사용하는 방법이 Kaiser 규칙(Kaiser, 1960)으로 알려져 있는 고유치(eigenvalue)를 이용하여 인자의 수를 결정하는 방법, 그리고 Cattell(1966)에 의해 제안된 scree test를 이용하는 방법 등이 보편적으로 사용된다. PMF 모델에서는 scaled residual 행렬 R을 이용하여 오염원의 수를 결정할 수 있다(Lee et al., 1999). 행렬 R은 다음과 같이 표현할 수 있다.

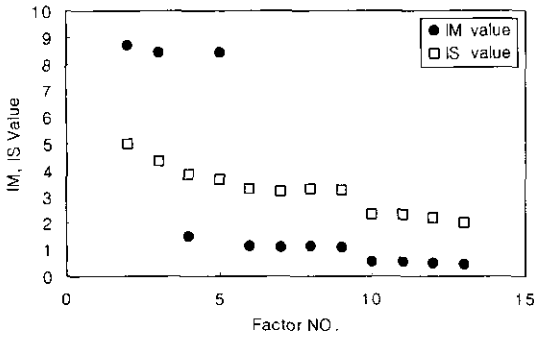


Fig. 6. Determination of the number of factors according to IM value and IS value.

Table 3. Comparison of eigenvalue, chi-square value, IM value, and IS value (eigenvalue in factor analysis, chi-square value, IM value, and IS value in PMF model).

| Factor | Eigenvalue | | Chi-square | IM value | IS value |
|--------|------------|----------------|------------|----------|----------|
| | Raw data | Data transpose | | | |
| 2 | 1.919 | 1.919 | 4.339E+04 | 8.733 | 5.011 |
| 3 | 1.520 | 1.520 | 3.674E+04 | 8.424 | 4.345 |
| 4 | 1.178 | 1.178 | 2.407E+04 | 1.512 | 3.849 |
| 5 | 0.937 | 0.937 | 2.455E+04 | 8.454 | 3.652 |
| 6 | 0.830 | 0.831 | 1.584E+04 | 1.151 | 3.289 |
| 7 | 0.479 | 0.479 | 1.327E+04 | 1.089 | 3.230 |
| 8 | 0.473 | 0.473 | 1.095E+04 | 1.130 | 3.293 |
| 9 | 0.376 | 0.376 | 8.498E+03 | 1.107 | 3.248 |
| 10 | 0.315 | 0.315 | 6.144E+03 | 0.558 | 2.343 |
| 11 | 0.241 | 0.241 | 4.265E+03 | 0.552 | 2.321 |
| 12 | 0.175 | 0.175 | 2.314E+03 | 0.505 | 2.185 |
| 13 | 0.128 | 0.128 | 1.541E+03 | 0.439 | 2.032 |

$$R_{ij} = \frac{E_{ij}}{S_{ij}} \tag{5}$$

이때, 행렬 R로부터 2개의 변수 IM (maximum individual column mean)값과 IS (maximum individual column standard deviation)값을 얻을 수 있는데 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$IM = \max_{j=1..m} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_{ij} \right] \tag{6}$$

$$IS = \max_{j=1..m} \left[\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (r_{ij} - \bar{r}_j)^2} \right] \tag{7}$$

인자의 수가 임계값으로 증가할 때 IM값과 IS값이 현저하게 감소한다. 그림 6과 같이 IM값은 인자 수가 3~4개 사이에, 5~6개 사이에, 9~10개 사이에 현저하게 감소되는 것으로 나타났으며, IS값은 9~10개 사이에 현저하게 감소되는 것으로 조사되었다. 또한, 표 3에 인자 수의 변화에 따른 원자료의 고유치 변화, 변환한 자료에 대한 고유치 변화, 그리고 인자 수의 변화에 따른 PMF 모델링 결과에서 chi-square값의 변화, IM, IS값의 변화 등을 나타내었는데, 인자의 수가 변함에 따라 각 값의 동락이 큰 곳을 인자의 수로 결정하는 방법을 사용하여 오염원의 수를 결정하였다. 이러한 결과를 바탕으로 인자의 수는 4~9개 사이에 존재할 것으로 판단하고 인자의 수를 변화시켜 가면서 PMF 모델링을 수행한 결과 최적 오염원 수를 9개로 결정하였다.

3. 3. 2 각 오염원에 대한 고찰

PMF 모델링 수행 결과로 오염원의 수를 9개로 결정하였으며, 결정된 여러 오염원의 정성적 분류에는 EV값 (explained variation value)을 이용하였으며, 이를 그림 7에 나타내었다. 본 연구에서는 무기원소와 이온성분 등의 14개 항목에 대해서만 분석을 실시하였으며, 그 외에 중요한 오염원 추적자(marker)에 대한 분석을 수행하지 못하였으며 국내 자료의 부족으로 많은 어려움이 있었다. 하지만 좀 더 객관성 있는 오염원을 추정하기 위하여 각종 참고문헌을 참고하여 본 연구대상지역에 존재하는 9개 오염원을 분리·확인하였다.

첫 번째 오염원은 Cu, Pb, Zn, NH₄⁺ 등이 주로 기여하였으며 소각에 의한 오염원으로 추정할 수 있었다 (Chow, 1995; 최금찬 등, 1994). 본 연구의 시료 채취장소 인근에 소형 소각로가 가동되고 있는데, 이 소각로에서 주로 배출된 것으로 사료된다.

두 번째 오염원의 경우는 Cu, Ca²⁺, Al, SO₄²⁻, Zn, Fe 등이 주로 기여하는 것으로 조사되었으며, 이는 기름의 연소에 의한 오염원으로 추정하였다. Hopke (1985)와 Chueinta *et al.* (2000)에 의하면 이러한 원소들은 특히 경유나 B-C유 등의 연소에 의해 주로 배출되는 것으로 알려져 있다. 본 연구대상지역 주변에는 대규모 제조공장과 중소공장들이 산재되어 있으며 이러한 오염원에서 사용되는 기름의 연소에 의해 발생된 것으로 사료된다.

세 번째 오염원은 토양 오염원으로 간주하였으며, Al, Fe, Mn 등이 주로 기여하는 것으로 나타났

다. 본 연구에서는 Si 성분에 대한 분석이 이루어지지 않아 토양 오염원을 판단하는데 어려움이 있었

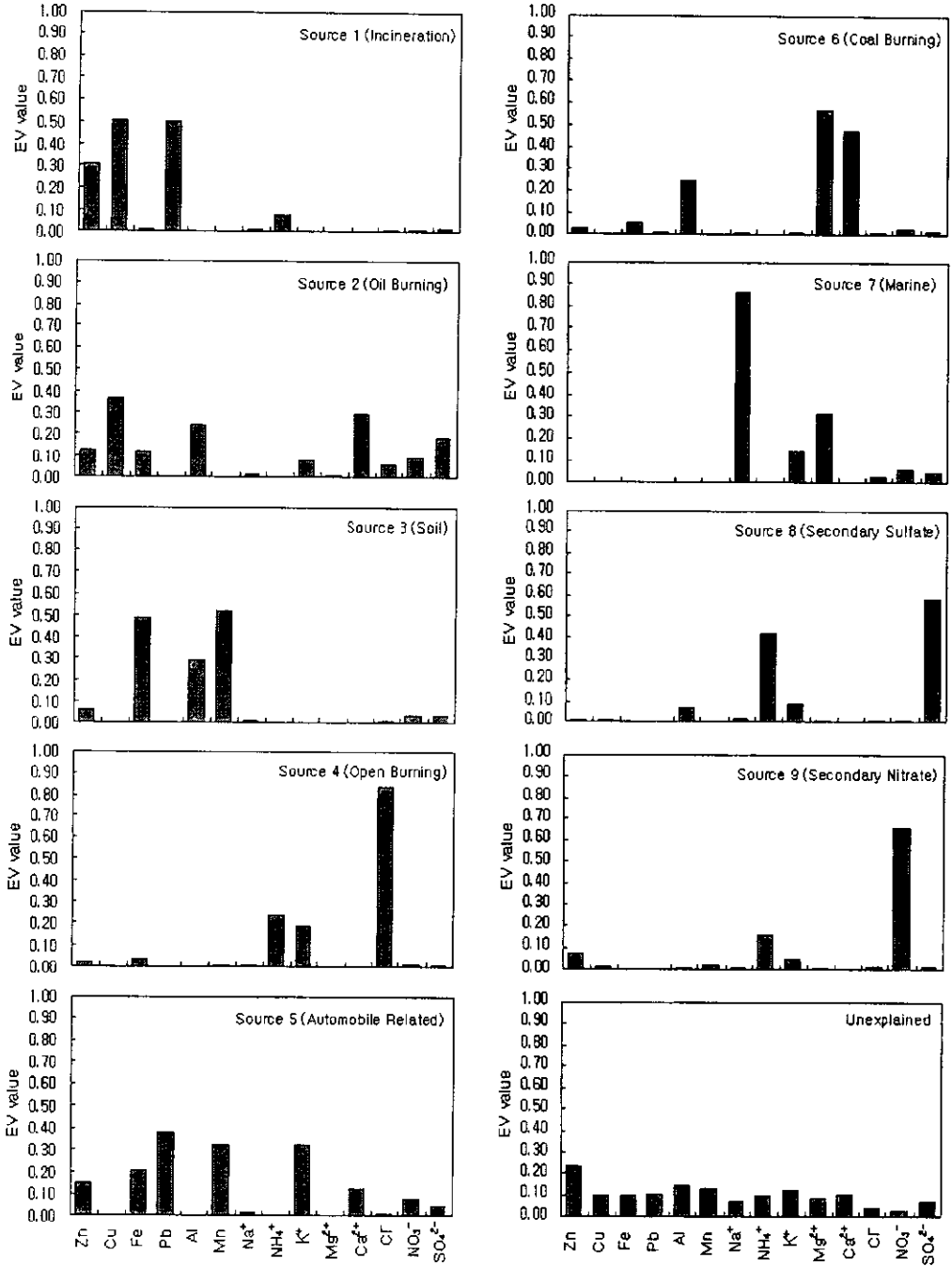


Fig. 7. EV values of 9 sources in the study area.

지만, 토양 오염원의 주성분이 Si, Al, Fe, Ca²⁺, Mn 등으로 이루어져 있다는 연구결과(Chueinta *et al.*, 2000; Chow *et al.*, 1992; Hopke, 1985)에 비추어 토양 오염원으로 추정하였다.

네 번째 오염원은 폐기물, 목재, 농업관련 식물성 소각 등을 포함한 노천소각(open burning) 오염원으로 사료된다. 주로 기여하는 원소는 Cl⁻, NH₄⁺, K⁺, Fe, Zn 등이다. Cl⁻는 폐기물의 연소과정과 농업관련 식물성 소각과정에서 특히 배출되는 것으로 알려져 있으며, 다양한 연소과정에서 가스상 HCl 형태로 대기 중에 방출된 후 NH₃와 반응하여 NH₄Cl 입자를 형성한다(황인조와 김동술, 1998; Chow, 1995). 또한 목재의 연소과정에서 다량의 Cl⁻, K⁺, Fe 등과 같은 원소가 배출되는 것으로 알려져 있다(Hopke, 1985). 본 연구대상지역 주변의 특성상 봄철에 노천소각이 빈번하며, 주변의 크고 작은 공사장에서 폐자재 소각 등으로 인한 영향으로 사료된다.

다섯 번째 오염원은 Pb, Mn, K⁺, Fe, Zn, Ca²⁺, NO₃⁻ 등의 원소가 주로 기여하는 것으로 조사되어 자동차 관련 오염원으로 사료된다. 시료 채취장소 앞쪽은 현재 영통택지 개발사업이 마무리되어 유동 인구나 차량의 통행이 빈번한 상태이다. 특히, 연구대상지역 정문 앞은 왕복 8차선으로 도로가 확장된 후 차량의 통행이 급속하게 증가되었으며 주풍향이 도로에서 채취장소 방향으로 불어 자동차 관련 오염원의 영향을 많이 받을 것으로 사료된다. 또한 본 연구의 채취장소는 경부고속도로에 근접해 있어 자동차 관련 오염원의 영향이 비교적 클 것으로 판단된다. Pb의 경우는 무연휘발유로 대체 후 배출되는 양이 현저하게 감소했지만 무연휘발유에서도 일정한 양이 지속적으로 배출되는 것으로 알려져 있으며, Zn의 경우는 타이어 마모에 의해 상당한 양이 배출되는 것으로 알려져 있다. 또한 Fe, Ca²⁺는 브레이크 라이닝 마모시에 다량 배출되는 것으로 보고되고 있다(Hopke, 1985). NO₃⁻와 Mn은 연료가 연소될 때 주로 배출되는 것으로 알려져 있다(U.S. EPA, 1999).

여섯 번째 오염원은 Ca²⁺, Al, NO₃⁻, Mg²⁺, SO₄²⁻ 등의 원소가 주로 기여하는 것으로 조사되었다. 이는 석탄의 연소에 의해 발생된 것으로 사료된다(Hopke, 1985). 참고로 연구지역의 석탄 소비량은 90년대 초반부터 급격히 감소하는 경향을 보이고

있다. 그러나 97년도 수원지역의 석탄 소비량은 약 10만 톤으로서 무시할 수 없는 양이 사용되고 있는 실정이다. 화석연료의 연소 시에 Ca²⁺, Al, Mg²⁺ 등이 배출되며, 연소시에 발생한 NO_x와 SO₂가 SO₄²⁻ NO₃⁻로 변환된 것으로 사료된다.

일곱 번째 오염원은 Na⁺, Mg²⁺, K⁺ 등이 주요 성분으로 조사되어 해염관련 오염원으로 사료된다. Cl⁻은 해염의 주성분이지만 상관분석 결과 Na⁺와의 상관성이 낮게 조사되었으며 Cu, Pb, NH₄⁺, K⁺ 등의 인위적 오염원과 상관성이 높은 것으로 조사되어 해염관련 오염원에 충분히 기여하지 않은 것으로 생각된다.

여덟 번째 오염원과 아홉 번째 오염원은 각각 ammonium-sulfate 관련 오염원과 ammonium-nitrate 관련 오염원으로 분류하였다. NH₄⁺과 SO₄²⁻, NO₃⁻는 모두 강한 상관성을 보이는 것으로 조사되어 대기 중에서 균일, 비균일 반응에 의해 (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₃H(SO₄)₂ 등과 같은 황산염 형태의 2차 오염물질로 존재할 것으로 사료되며, nitrate는 암모늄 이온과 강하게 결합하여, 그리고 광화학 반응으로 생성된 가스상 HNO₃와 암모늄 이온의 균일 반응에 의해 NH₄NO₃와 같은 질산염 형태의 2차 오염물질로 존재할 것으로 사료된다.

이상과 같이 시료 채취장소 주변의 대기오염 배출업소와 기상자료, 그리고 참고문헌 등을 이용하여 연구대상지역에 존재할 것으로 예상되는 오염원을 추정하였다. 이러한 오염원 추정 작업은 전술한 바와 같이 중요한 오염원 추적자(marker)에 대한 분석을 수행하지 못한 점, 자료의 미비 등과 같은 이유로 정성적인 추정을 할 수밖에 없었지만 오염원에서 방출된 분진성분의 생성특성을 반영하는 것으로 특정 오염원의 영향 및 기상조건에 의한 영향 등을 대변할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 더 정확하게 오염원을 추정하기 위해서는 오염원에 대한 좀 더 많은 자료의 확보와 오염원에 대한 전반적인 연구가 이루어져야 할 것이며, 오염원 분류표(source profile)의 확보를 통해 정량적인 오염원 기여도 산출 작업이 수행되어야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

경희대학교 수원캠퍼스에서 1997년 3월 1일부터

1998년 2월 28일까지 high-volume air sampler를 이용하여 채취된 PM-10의 분진농도와 무기원소 및 이온성분을 분석하여 월별, 계절별 농도경향을 파악하였으며, 인자분석보다 향상된 수학적 알고리즘을 가진 PMF를 이용하여 연구대상지역에 존재하는 오염원을 정성적으로 파악하였다.

우선, PM-10의 월별 평균농도는 3월에 86.3 µg/m³으로 최고농도를 나타내었으며 8월에 28.5 µg/m³으로 최저농도를 나타내었다. 계절별 농도경향은 봄철인 3, 4, 5월에 고농도를 나타내다가 (76.7 µg/m³) 여름철인 6, 7, 8월에 감소하는 경향(49.1 µg/m³)을 보였으며 9, 10, 11월에 다시 증가하여 (55.1 µg/m³) 겨울철인 12, 1, 2월에 봄철과 비슷한 수준의 농도 (70.7 µg/m³)를 나타내는 전형적인 계절별 분진오염패턴을 보이는 것으로 조사되었다.

무기원소의 계절별 농도경향은 Zn의 경우, 봄철에 552.9 ng/m³, Cu는 봄철에 55.1 ng/m³, Fe는 겨울철에 1,438.2 ng/m³, Pb의 경우는 가을철에 208.6 ng/m³, Al은 봄철에 1,710.4 ng/m³, Mn은 겨울철에 66.3 ng/m³으로 가장 높은 농도를 나타내는 경향을 보였다. 또한 양이온 성분 중 Na⁺와 NH₄⁺는 겨울철과 봄철에 최고 농도를, K⁺의 경우는 여름철을 제외한 다른 계절에는 비슷한 농도분포를 나타내는 것으로 조사되었으며, Mg²⁺, Ca²⁺는 봄철에 각각 268.2 ng/m³, 2,376.6 ng/m³으로서 다른 계절에 비해 월등히 높은 농도값을 보이는 것으로 조사되었다. Cl⁻는 겨울철에 4,530.4 ng/m³, NO₃⁻는 봄철에 10,344.3 ng/m³, 그리고, SO₄²⁻의 경우는 여름철에 13,345.3 ng/m³으로 최고농도를 나타내었다.

본 연구에서는 인자분석에 비하여 향상된 수학적 알고리즘을 가진 PMF 모델을 이용하여 연구대상지역의 PM-10 오염원을 정성적으로 추정하였다. 그 결과 9개의 오염원을 분리 및 확인할 수 있었다. 추정된 오염원은 소각 관련 오염원, 기름연소 관련 오염원, 토양 기원 오염원, 노천소각 관련 오염원, 자동차 관련 오염원, 석탄연소 관련 오염원, 해염 관련 오염원, ammonium-sulfate 관련 오염원, ammonium-nitrate 관련 오염원 등이었다.

사 사

본 연구의 일부는 1999년 한국학술진흥재단 대학

부설연구소 지원과제 (과제번호: 99-005-E00025)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 김기영, 전명식 (1997) 다변량 통계자료분석, 자유아카데미, p.145-188.
- 김동술, 이태정 (1993) 입경분류에 입각하여 목표변환 인자 분석법을 이용한 수원지역 분진 오염원의 정량적 기여도 추정, 한국대기보전학회지, 9(1), 44-50.
- 조하만, 최재천, 김지영, 전영신, 김 산 (1998) 1994~1997년 중부지방에 내린 강수의 화학적 특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(6), 589-598.
- 최금찬, 박정호, 임경택 (1994) 대기 에어로졸 중 음이온 성분에 대한 입경분포의 변화 특성, 한국대기보전학회지, 10(2), 124-129.
- 최만식, 이선기, 최재천, 이민영 (1995) 소백산 대기 중 입자상 물질의 화학적 특성에 관한 연구(II), 한국대기보전학회지, 11(2), 191-198.
- 허문영, 유기선, 김경호, 손동헌 (1990) 대기부유분진중 미량유해물질들의 통계적 오염 해석, 한국대기보전학회지, 6(2), 155-160.
- 황인조, 김동술 (1998) Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1), 11-23.
- Anttila, P., P. Paatero, U. Tapper, and Järvinen (1995) Source identification of bulk wet deposition in Finland by positive matrix factorization, Atmospheric Environment, 29(14), 1705-1718.
- Blifford, I.H. and G.O. Meeker (1967) A factor analysis model of large scale pollution, Atmospheric Environment, 1, 147-157.
- Budiansky, S. (1980) Dispersion modeling, Environ. Sci. & Technol., 14, 370-374.
- Cattell, R.B. (1966) The scree test for the number of factors, Multivariate Behavioral Research, 1, 245-276.
- Chow, J.C. (1995) Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particle, Journal of Air & Waste Management Association, 45, 320-382.
- Chow, J.C., J.G. Watson, D.H. Lowenthal, P.A. Solomom, K. Magliano, S. Ziman, and L.W. Richards (1992) PM10 source apportionment in California's San Joaquin Valley, Atmospheric Environment, 26A, 3335-3354.
- Chueinta, W., P.K. Hopke, and P. Paatero (2000) Investiga-

- tion of source of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization, *Atmospheric Environment*, 34(20), 3319-3329.
- Cooper, J.A. and G.W. John (1980) Receptor oriented methods of air particulate source apportionment, *JAPCA*, 30(10), 1116-1125.
- Friedlander, S.K. (1973) Chemical element balances and identification of air pollution sources, *Environ. Sci. & Technol.*, 7, 235-240.
- Hien, P.D., N.T. Binh, Y. Truong, and N.T. Ngo (1999) 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), 3133-3142.
- Hopke, P.K. (1985) *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*, Wiley Interscience, New York.
- Huang, S., K.A. Rahn, and R. Arimoto (1999) Testing and optimizing two factor-analysis techniques on aerosol at Narragansett Rhode Island, *Atmospheric Environment*, 33(14), 2169-2185.
- Junto, S. and P. Paatero (1994) Analysis of daily precipitation data by positive matrix factorization, *Environmetrics*, 5, 127-144.
- Kaiser, H.F. (1960) The application of electronic computers to factor analysis, *Educational and Psychological Measurement*, 20, 141-151.
- Lee, E., C.K. Chan, and P. Paatero (1999) Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 33(19), 3201-3212.
- Miller, M.S., S.K. Friedlander, and G.M. Hindy (1972) A chemical element balance for the Pasadena aerosol, *J. Colloid and Inter. Science*, 39(1), 165-176.
- Paatero, P. (1998) *User's guide for positive matrix factorization program PMF2 and PMF3*, part 1: tutorial, University of Helsinki.
- Paatero, P. and U. Tapper (1994) Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5, 111-126.
- Paterson, K.G., J.L. Sagady, D.L. Hooper, S.T. Bertman, M.A. Carroll, and P.B. Shepson (1999) Analysis of air quality data using positive matrix factorization, *Environ. Sci. & Technol.*, 33(4), 635-641.
- Poissant, L., J.W. Bottenheim, P. Roussel, N.W. Reid, and H. Niki (1996) Multivariate analysis of a 1992 SONTOS data subset, *Atmospheric Environment*, 30(12), 2133-2144.
- Simcik, M.F., S.J. Eisenreich, and P.J. Liroy (1999) Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan, *Atmospheric Environment*, 33(30), 5071-5079.
- U.S. EPA (1999) Air quality criteria for particulate matter, Volume I, EPA/600/P-99/002a.