

PMF를 이용한 수도권지역 VOCs의 배출원 추정

Preliminary Source Apportionment of Ambient VOCs Measured in Seoul Metropolitan Area by Positive Matrix Factorization

한진석 · 문광주* · 김록호 · 신선아 · 홍유덕 · 정일록

인천시 서구 경서동 종합환경연구단지 내 국립환경연구원 환경진단연구부 대기환경과
(2005년 11월 22일 접수, 2005년 12월 19일 채택)

J.S. Han, K.J. Moon*, R.H. Kim, S.A. Shin, Y.D. Hong and I.R. Jung

Department of Air Quality Research, National Institute of Environmental Research

(Received 22 November 2005, accepted 19 December 2005)

Abstract

The PAMS data collected at four sites in Seoul metropolitan area in 2004 were analyzed using the positive matrix factorization (PMF) technique, in order to identify the possible sources and estimate their contributions to ambient VOCs. Ten sources were then resolved at Jeongdong, Bulgwang, Yangpyeong, and Seokmo, including vehicle exhaust, LPG vehicle, petroleum evaporation, coating, solvent, asphalt, LNG, Industry & heating, open burning, and biogenic source. The PMF analysis results showed that vehicle exhaust commonly contributed the largest portion of the predicted total VOCs mass concentration, more than 30% at four sites. The contribution of other resolved sources were significantly different according to the characteristics of site location. In the case of Jeongdong and bulgwang located in urban area, various anthropogenic sources such as coating, solvent, asphalt, residual LPG, and petroleum evaporation contributed about 40% of total VOCs mass. On the other hand, at yangpyeong and Seokmo located in rural and remote area, the portion of these anthropogenic sources was reduced to less than 30% and the contribution of natural sources including open burning and biogenic source clearly observed. These results were considerably corresponding to the emission inventory investigated in this region.

Key words : PAMS, VOCs, Source estimation, Seoul metropolitan area

1. 서 론

서울을 포함한 수도권 지역은 높은 인구밀도와 교통량 집중으로 인해 오존이나 미세먼지 등에 의한 대기오염이 심각한 실정이다. 특히 다양한 오염원으

로부터 배출되는 다량의 탄화수소는 광화학 반응에 의해 2차 에어로솔을 생성할 뿐만 아니라 도심지역 오존 농도를 증가시켜 매년 이 지역에서의 고농도 오존 사례와 오존주의보 발령일수가 증가하는 추세에 있다(국립환경과학원, 2005a). 대부분의 지표상의 오존은 질소산화물(NO_x)과 휘발성유기화합물(VOCs)의 광화학반응에 의해 생성된다. 따라서 오존 농도 감소를 위한 효과적인 정책을 수립하기 위해서

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)32-560-7103, E-mail : iamian@me.go.kr

는 오존생성의 전구체로 알려져 있는 물질들에 대한 지속적인 감시가 필요하며, 이를 위해 환경부에서는 2002년 5월부터 수도권지역을 중심으로 광화학평가 측정망(PAMS, Photochemical Assessment Monitoring Stations)을 설치하여 대기 중 VOCs 농도에 대한 지속적인 모니터링을 수행하고 있다.

최근 들어 대기 중 오존농도 저감과 관련하여 대기 중 VOCs 농도를 효과적으로 제어할 수 있는 방안 마련에 대한 관심이 고조됨에 따라 미국 EPA를 중심으로 수용 모델을 이용하여 VOCs에 대한 배출원별 기여도를 추정하는 연구가 활발히 수행되고 있다 (Abu-Allaban *et al.*, 2002; Watson *et al.*, 2001; Vega *et al.*, 2000; Mukund *et al.*, 1996; Fujita *et al.*, 1995; Wadden *et al.*, 1994). 또한 국내에서도 나광삼 (2000), Hwang *et al.* (2001), 봉춘근 등 (2003), 한진석 등 (2005)에 의해 서울과 수도권을 중심으로 대기 중 VOCs 농도에 대한 자동차 배출가스, 가스연료, 유기용매 등과 같은 오염원들의 기여도를 정량적으로 추정하는 연구가 수행되었다. 이러한 연구들은 대부분 CMB (Chemical mass balance) 모델을 사용하였는데, 이 경우 적용 대상 지역 내의 다양한 오염원에 대한 정확한 분류표 (source profile)가 개발되어 있지 않으면 산출결과에 대한 정확도 및 신뢰도가 크게 떨어지는 문제점이 있다. PMF 모델은 기존의 수용모델이 가지는 이러한 여러 문제점들을 보완하도록 개발되었다 (Paatero and Tapper, 1994). 이 모델은 측정값이 가지는 측정오차를 고려한 weighting scheme을 도입하였고, 결측값과 검출한계 이하 값에 의한 오차값을 예상할 수 있다. 또한 기존의 CMB 모델은 분류표가 개발된 오염원 외의 다른 오염원들의 영향을 파악하기가 힘들고 분류표의 정확도가 결과에 큰 영향을 미치는 반면, PMF 모델은 측정 자료만으로 오염원 분류표와 각 오염원별 기여도를 산출할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 2004년도 광화학평가측정망 자료를 PMF (Positive Matrix Factorization) 모델에 적용하여 수도권 지역 대기 중 VOCs 농도에 영향을 미치는 배출원들을 파악하고 각 배출원별 기여도를 산출하였다. 또한 각 배출원에서의 VOCs 오염원 분류표를 산출하여 기존에 개발된 오염원 분류표와 비교 검토하였고, 1시간 간격으로 연속 산출되는 기여도로부터 각 배출원들이 시간별 및 계절별로 대기 중

VOCs 농도에 어떻게 기여하고 있는지를 살펴보았다.

2. 측정 및 분석

현재 광화학측정망은 측정소를 크게 4가지 유형으로 나누어 관리하고 있으며, 본 연구에서는 제1형 측정소인 강화 석모와 제2형과 제3형인 서울시 불광과 정동, 제4형에 해당하는 경기도 양평 측정소의 자료를 사용하여 각 측정소에서의 배출원별 기여도 차이를 살펴보고자 하였다. 측정소의 위치는 그림 1에서와 같이 수도권 내 VOCs 배출량이 가장 많은 지점인 불광동과 정동을 중심으로 수도권 외곽의 강화 석모와 양평이 거의 일직선상에 위치하고 있다. 측정

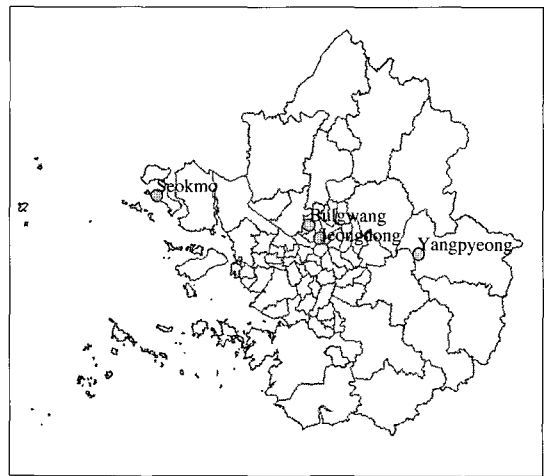


Fig. 1. Selected four PAMS in Seoul metropolitan area.

Table 1. Quality control methods for VOCs measurement in PAMS.

Item	Method (EPA TAD*)
System blank analysis	used humidified N ₂ gas 10 ppbc per each column
Multiple point cal. linearity test	R ₂ ≥ 0.995 at least three points
MDL test (Method Detection Limit)	2ppbc as propane, benzene
Precision test	within ± 25% RPD (two times with 5ppbv)

*Technical assistance documents for sampling and analysis of ozone precursors

Table 2. List of VOCs compound measured in PAMS.

No.	VOC species	No.	VOC species
1	ethane	22	benzene
2	ethylene	23	cyclohexane
3	propane	24	2-methylhexane
4	propylene	25	3-methylhexane
5	isobutane	26	2, 2, 4-trimethylpentane
6	n-butane	27	n-heptane
7	acetylene	28	methylcyclohexane
8	trans-2-butene	29	toluene
9	1-butene	30	2-methylheptane
10	cis-2-butene	31	n-octane
11	cyclopentane	32	ethylbenzene
12	isopentane	33	m, p-xylene
13	n-pentane	34	styrene
14	trans-2-pentene	35	o-xylene
15	1-pentene	36	n-nonane
16	2-methylpentane	37	m-ethyltoluene
17	3-methylpentane	38	o-ethyltoluene
18	isoprene	39	1, 2, 4-trimethylbenzene
19	1-hexene	40	n-decane
20	n-hexane	41	1, 2, 3-trimethylbenzene
21	methylcyclopentane	42	n-undecane

자료는 2004년 1월부터 12월까지 1년 동안의 측정 결과를 사용하였다.

VOCs 모니터링은 총 55개 항목에 대하여 on-line GC-FID를 사용하여 1시간 간격으로 수행되었고, 측정장비의 정도관리는 주기적으로 표 1에 요약된 QA/QC 프로그램 절차에 따라 실시하였다. 본 연구에서는 총 55종의 VOCs 중 검출한계인 0.001 ppbv 이상의 값을 가지는 모니터링 자료의 개수가 전체 자료수의 20% 이상인 42개 항목에 대한 자료를 선별하여 사용하였고, 해당 성분은 표 2와 같다.

3. PMF 모델

PMF 모델은 기존에 오염원의 추정과 입자 중 화학성분의 존재형태 파악을 위해 광범위하게 사용되어 온 인자분석의 단점을 보완하도록 Paatero(Paatero and Tapper, 1994)에 의해 개발된 수용모델이다. 기존의 인자분석은 음수의 인자부하량이 산출되어 물리적으로 인자를 완전히 해석하는 것이 불가능한 문제점이 있었으나, PMF는 인자부하량이 항상 양의 값으로 계산될 뿐만 아니라 이러한 인자들로부터 계산된 값과 실제 측정값 사이에 차이값을 최소화방법으

Table 3. Mean concentrations of ten highest VOC species. (Unit: ppbV)

Order	Jeongdong	Bulgwang	Yangpyeong	Seokmo
1	propane (7.37)	ethane (5.89)	propane (3.05)	ethane (1.95)
2	toluene (6.04)	toluene (4.52)	toluene (2.87)	ethylene (0.86)
3	ethane (5.90)	propane (4.42)	ethane (2.16)	propane (0.84)
4	ethylene (4.29)	n-butane (2.72)	ethylene (1.29)	toluene (0.69)
5	n-butane (3.51)	ethylene (2.22)	n-butane (1.05)	acetylene (0.66)
6	acetylene (2.57)	acetylene (1.51)	acetylene (0.74)	n-butane (0.34)
7	isobutane (2.01)	isobutane (1.49)	m, p-xylene (0.66)	isopentane (0.32)
8	m, p-xylene (1.58)	m, p-xylene (1.19)	isobutane (0.61)	benzene (0.27)
9	isopentane (1.22)	isopentane (1.18)	benzene (0.51)	isoprene (0.23)
10	n-hexane (1.02)	n-pentane (0.73)	isopentane (0.47)	isobutane (0.16)
Total	46.4	31.6	16.3	7.10

로 최소화 시키는 알고리즘을 통해 추정결과에 대한 오차 추정이 가능한 장점이 있다.

PMF 모델의 기본식은 다음과 같다.

$$\mathbf{X} = \mathbf{G}\mathbf{F} + \mathbf{E} \tag{1}$$

이때 행렬 \mathbf{X} 는 시료의 수와 분석된 화학종의 수가 각각 n, m 개인 모든 측정데이터를 포함하는 차원이 $n \times m$ 인 자료행렬을 의미하며, \mathbf{X} 행렬의 각 행은 하나의 시료에 대해 분석된 화학종들의 농도로 구성된다. \mathbf{G} 와 \mathbf{F} 행렬은 각각 오염원의 기여도와 오염원 분류표를 나타내며, $n \times p, p \times m$ 차원으로 이때 p 는 추출된 인자의 수를 나타낸다. \mathbf{F} 행렬의 행은 특정 오염원에 대한 오염원 분류표를 나타내며 이에 상응하는 \mathbf{G} 행렬의 열은 시료 중 특정 오염원의 강도(source intensity)를 의미한다. 행렬 \mathbf{F} 와 \mathbf{G} 의 모든 값들은 항상 양의 값을 가지며, 이때 행렬 \mathbf{E} 는 잔차행렬(residual matrix)를 의미한다. PMF는 결과적으로 각 측정값이 가지는 오차를 고려하여 식(2)로 정의되는 Q 함수값을 최소화하는 해를 PMF2(two way PMF) 알고리즘을 사용하여 산출한다(Paatero, 1998).

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2 \tag{2}$$

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}(s_{ij}; \text{데이터 } x_{ij} \text{의 측정오차}) \quad (3)$$

PMF2는 결측자료나 검출한계 이하의 값에 대한 다양한 대체방법을 사용하는데, 본 연구에서는 검출한계 이하의 측정값을 검출한계의 1/2의 값으로 대체하는 방법을 사용하였다. 또한 측정값 중 이상치(outlier)는 결과를 왜곡시킬 수 있으므로 robust mode를 사용하여 식(5)와 같은 펄터 함수 h_{ij} 를 Q 함수 계산에 도입하였고, 이때 이상치 거리(outlier distance) α 는 2로 하였다. 계산 결과의 표준편차를 계산하기 위한 오차 모델은 측정값과 계산값을 기본으로 표준편차를 계산하도록 $EM = -14$ 를 사용하였다. 또한 계산결과의 회전불확실성을 줄이고 좀더 현실적인 결과를 얻기 위해 F_{peak} 값을 사용하였는데,

F_{peak} 를 사용한 인자회전은 행렬 G 로 계산되는 오염원별 기여도가 독립적인 변화 경향을 나타내고 Q 값이 이상치에 가까운 값을 얻을 수 있도록 적용하였다.

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{h_{ij} s_{ij}} \right)^2 \quad (4)$$

$$h_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{if } |e_{ij}/s_{ij}| \leq \alpha, \\ |e_{ij}/s_{ij}|/\alpha & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (5)$$

4. 결과 및 고찰

4.1 수도권 대기 중 VOCs의 농도

2004년 한 해 동안 각 사이트별 총 VOCs 농도의 합은 정동이 46.4 ppbv로 가장 높았고, 다음으로 불

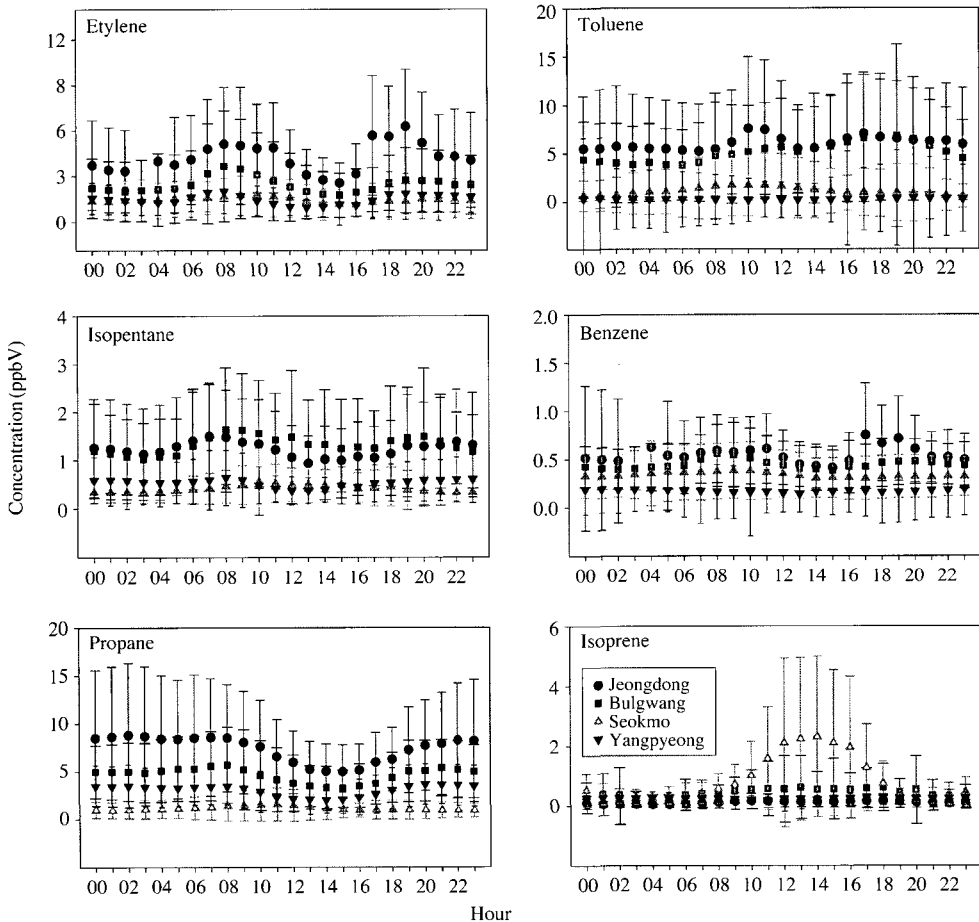


Fig. 2. Diurnal variations of six representative VOCs at Jeongdong, Bulgwang, Yangpyeong, and Seokmo in 2004.

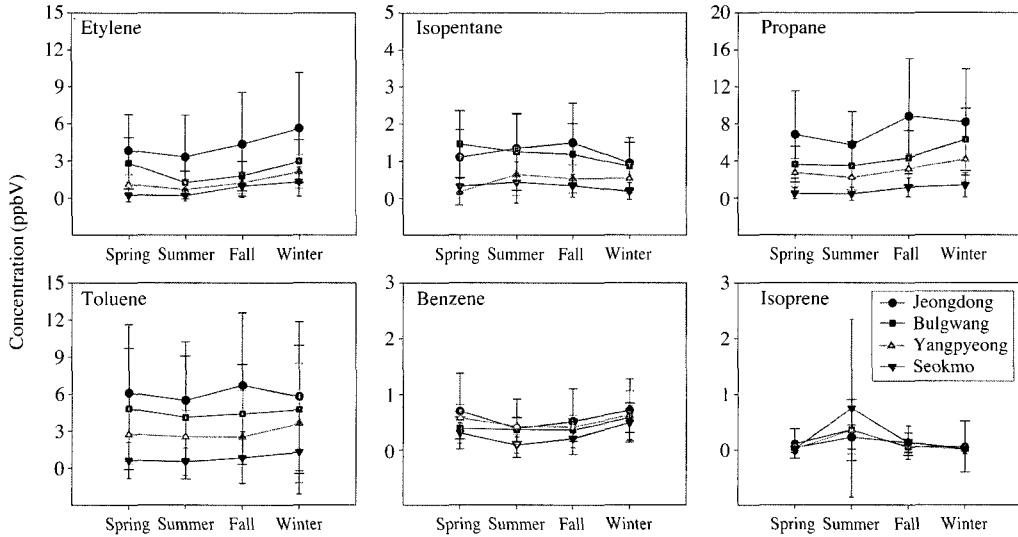


Fig. 3. Seasonal variations of six representative VOCs at Jeongdong, Bulgwang, Yangpyeong, and Seokmo in 2004.

광 31.6 ppbv, 양평 16.3 ppbv, 석모 7.1 ppbv의 순으로 높은 농도를 나타내었다. 이때 각 측정지점별로 대기 중 농도가 가장 높은 주요 VOC의 종류와 개별 VOC 성분들의 농도 수준은 표 3에서와 같이 차이를 보이는데, 전반적으로 4개 측정소의 평균 개별 VOCs 농도는 ethane이 3.97 ppbv로 가장 높았고, 그 외 propane 3.93 ppbv, toluene 3.57 ppbv, ethylene 2.21 ppbv, n-butane 1.90 ppbv, acetylene 1.36 ppbv, isobutane 1.07 ppbv, m, p-xylene 0.88 ppbv, isopentane 0.80 ppbv propylene 0.53 ppbv의 순서로 나타났다.

전체 성분들 중 오존 생성 기여도가 높은 ethylene과 toluene, 주로 자동차의 배출가와 연료 주유 중 배출되는 증발가스에 다량 포함되어있는 것으로 알려진 isopentane, 자동차 LPG 연료의 주성분인 propane, 식물체의 신진대사과정에서 주로 배출되는 것으로 알려진 isoprene, 다양한 유기용제 및 자동차 배출원에서 배출되는 benzene에 대한 일변화 경향을 살펴보았다. 일중 시간대별 평균값의 변화는 그림 2에서와 같이 전반적으로 ethylene과 isopentane, propane, benzene은 아침과 저녁으로 교통량이 많은 출퇴근 시간대에 농도가 크게 증가하는 것으로 나타났고, toluene의 경우 이들 네 성분과는 약간의 차이를 보이며 낮은 오전에 농도가 증가하는 패턴을 보였다. 이 성분들은 공통적으로 낮시간 동안에 농도가 감소

하는 경향을 나타냈는데, 이는 낮 동안 활발한 대기 혼합작용과 광화학 반응의 영향으로 대기 중 VOCs가 감소하기 때문으로 판단된다. 다른 성분들과는 달리 isoprene은 식물체의 생체 대사가 가장 활발히 일어나는 낮 시간대에 가장 높은 농도를 나타냈으며, 이러한 일변화 경향은 청정지역인 석모에서 가장 뚜렷이 나타났다.

각 성분들의 계절별 농도변화는 그림 3과 같이 성분별, 지역별로 약간의 차이가 있지만 대부분의 경우 가을과 겨울철에 높고, 여름철에 낮은 농도분포를 보였다. 단 isoprene의 경우에만 여름철에 최고 농도를 나타냈다.

대기 중 각 VOCs 성분의 농도는 다양한 오염원에서의 VOCs 배출에 의해 영향을 받는다. 정동 측정자료 중 자동차 배출가스의 지표성분으로 알려져 있는 toluene과 isopentane, LPG 연소 및 상업용 프로판가스의 지표성분인 n-butane과 propane, 그 외 benzene과 acetylene간의 농도비를 총 VOCs 농도 및 기상조건이 크게 다른 1월과 8월에 오전 6시와 12시 측정자료로 각각 계산한 결과, 그림 4와 같이 각 경우에 나타나는 지표성분비는 뚜렷한 차이를 보였다. 이러한 결과는 특정 오염원의 지표성분일지라도 세부 기간별로 서로 다른 배출원의 영향을 받을 수 있음을 잘 보여준다.

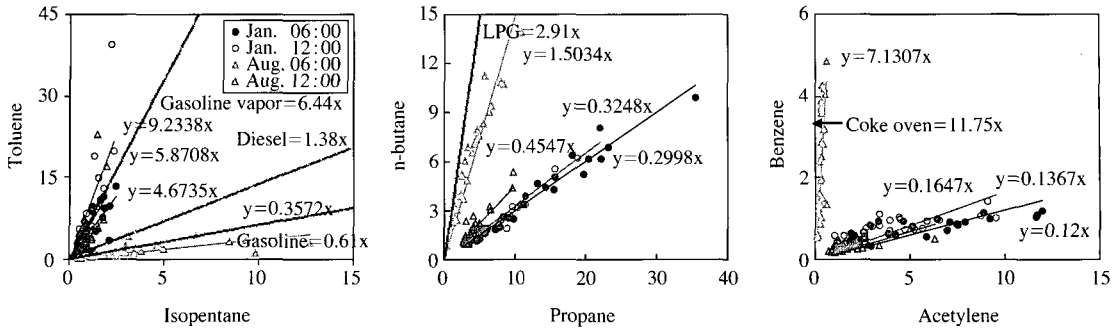


Fig. 4. Ratios of several index VOCs at Jeongdong.

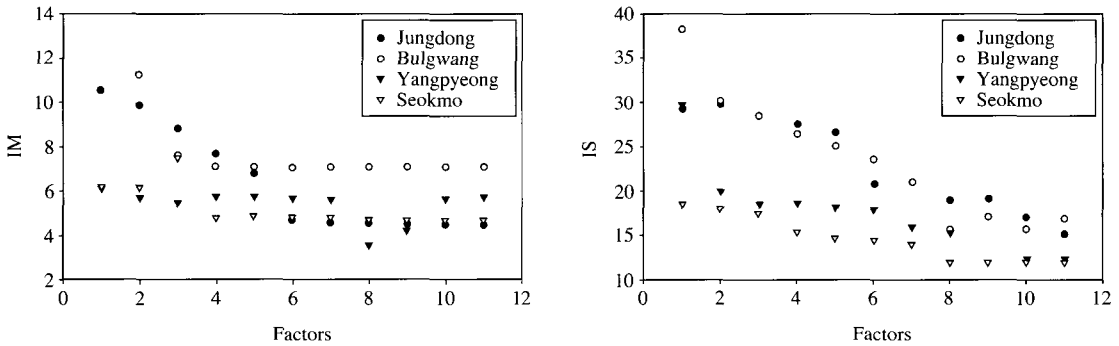


Fig. 5. Determination of the number of factors in eight size ranges by (a) maximum individual column mean (*IM*) and (b) standard deviation (*IS*) of standardized residuals.

4. 2 PMF 분석을 통한 최적인자 산출

인자수를 결정하는 것은 PMF 분석 중 가장 중요한 단계이다. 본 연구에서는 *Q* 함수값과 가중된 잔차 행렬 (scaled residual matrix, **R**)을 사용하여 인자수를 결정하였다. 여러 인자수에 대해 행렬 $R(r_{ij}=e_{ij}/s_{ij})$ 로부터 식 (6)과 식 (7)으로 두 변수 *IM* (maximum individual column mean)과 *IS* (maximum individual column standard deviation)값을 계산하였다 (Lee et al., 1999).

$$IM = \max_{j=1 \dots m} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_{ij} \right) \tag{6}$$

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

그 결과 그림 5와 같이 인자수가 임계값 이상 증

가할 때 *IM*과 *IS*값이 급격히 감소하였다. 임계 인자수 이상이 범위 내에서 각 인자수에 대한 *F* 행렬 내 오염원 확인작업을 수행한 결과, 최적의 인자수는 각 측정지점에서 8~9개 사이로 나타났고, 이보다 작은 인자수에 대해서는 서로 다른 오염원이 분리되지 않고 혼합된 형태의 인자가 도출되었다.

다음으로 선택된 인자수에서 *F* 행렬에 대한 오염원 분류가 모호할 경우, *F_{peak}* 값을 사용하여 인자를 회전시켰다. 이때 그림 6과 같이 *F_{peak}* 값을 0을 기준으로 0.1씩 변화시키면서 *Q* 함수값이 비교적 일정하게 유지되는 범위에서 최적의 회전도를 결정하였다 (Kim et al., 2003; Song et al., 2001). 이때 양의 *F_{peak}* 값은 인자의 성분조성을 왜곡하는 경향이 있으므로 음의 *F_{peak}* 값을 선택하였다. *Q* 값과 함께 회전행렬 **Rotmat**도 회전도 결정에 사용되는데, 일반적으로 행렬 **Rotmat**은 인자의 회전 자유도를 나타내고 이 행

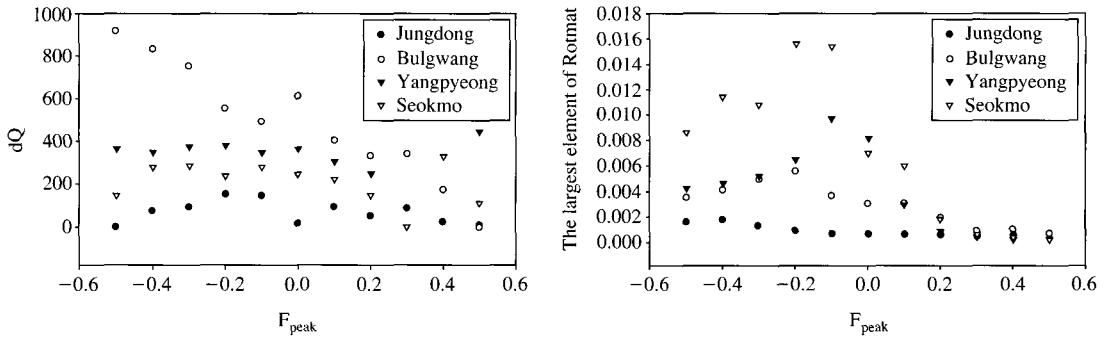


Fig. 6. Determination of the rotational freedom in eight size ranges by (a) Q and (b) largest element in the rotational matrix.

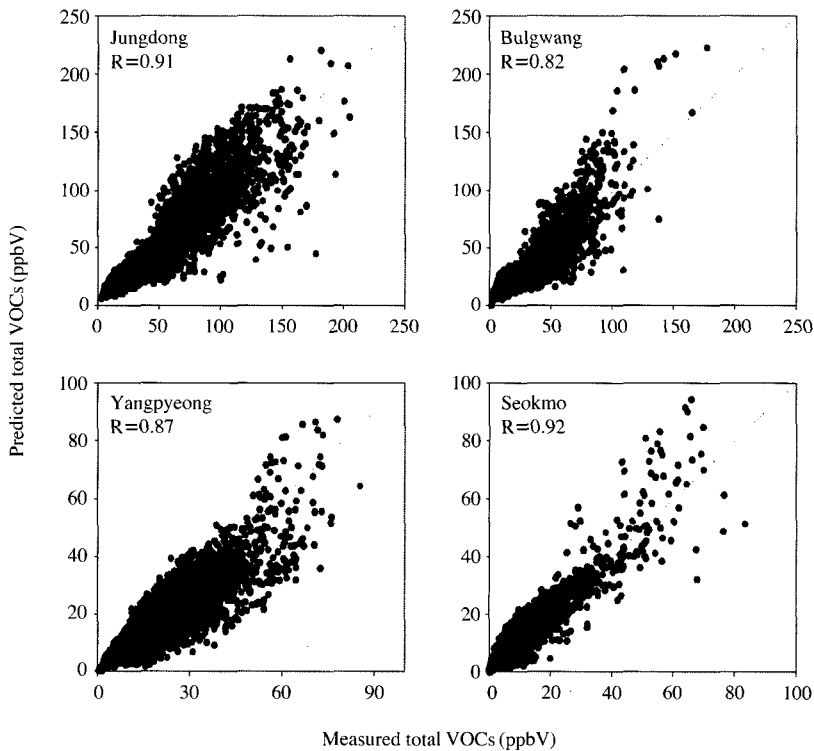


Fig. 7. Comparison of the predicted primary PM mass from PMF analysis with the measured one.

렬 중 최대값은 회전 불확실도를 나타내는 척도로 사용된다. 따라서 이 값을 가능한 작게 유지할 수 있는 범위에서 F_{peak} 값 (-0.2~0)을 선택하였다.

PMF 분석 결과의 적합성을 평가하기 위해 측정된 총 VOCs 농도와 모델결과의 다중회귀 분석을 통해

최종적으로 계산된 농도 값을 비교하였다. 그 결과 그림 7과 같이 두 값 사이의 상관계수가 네 측정지점에서 모두 0.82 이상의 높은 값을 나타내어 산출원 인자들이 VOCs 측정농도 값의 변화를 잘 설명하고 있음을 보여준다.

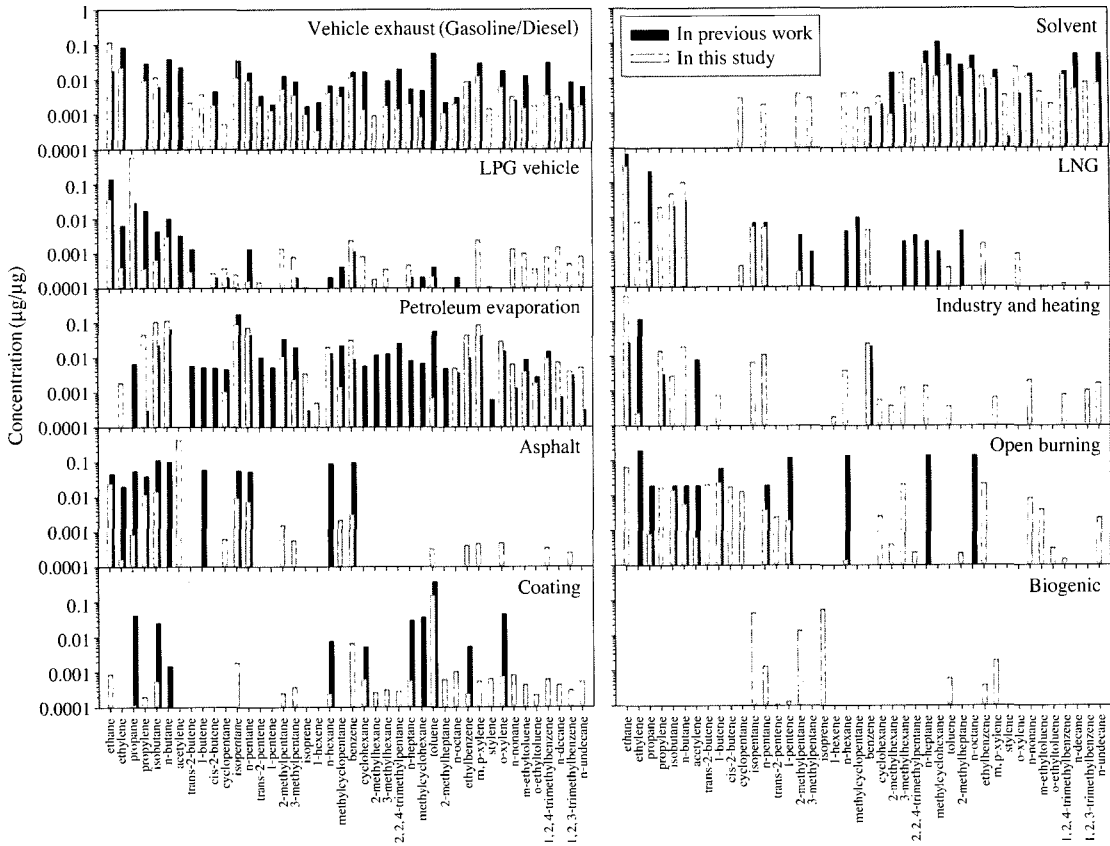


Fig. 8. Average source profiles resolved from PMF.

4.3 오염원 분류표 및 시계열 분석

PMF 분석으로부터 도출된 인자들의 F 행렬값을 미국 EPA의 Speciate 3.2 (Fujita and Campbell, 2003) 프로그램에서 제공하는 560여개의 오염원 분류표와 비교, 대조하여 각 인자에 해당하는 VOCs 발생원을 정성적으로 확인하였다. 이때 네 지점에서 같은 오염원으로 추정된 인자의 성분조성이 유사하게 나타나 PMF 분석을 통한 정성적인 오염원 추정결과에 신뢰도를 높여 주었다. 총 10종의 발생원이 수도권 지역 대기 중 VOCs 농도에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 발생원으로는 가솔린/디젤 자동차와 LPG 자동차와 같은 자동차 배출가스 뿐만 아니라, 석유연료 증발, 도장시설, 유기용제의 사용, 산업연소 및 난방, LNG 연료 사용, 아스팔트, 생체연소 (open burning), Biogenic VOCs가 추정되었다. 이 중 자동차 배출원

이나, 다양한 유기용제의 사용, 산업용 및 주거용 연료 사용과 같은 인위적인 오염원들은 주로 서울지역 도심에 위치한 정동과 불광동에서의 기여농도가 외곽지역인 석모나 양평보다 2.5~8.4배까지 높게 나타난 반면, 생체연소나 식물체의 생체대사에서 배출되는 자연발생원의 영향은 수도권 외곽지역에 위치한 석모에서만 뚜렷이 관찰되었다. 10종의 VOCs 발생원들의 네 지점 평균 오염원 분류표는 그림 8과 같이 나타났다. 도출된 각 오염원별 분류표는 해당 오염원에 대한 기존의 오염원 분류표와 상당히 유사한 조성을 나타내었다: 도장시설 (EPA profile 2433), 유기용제 (EPA profile 2439), 산업연소 및 난방 (EPA profile 11, 2555), 자동차 배출가스 (EPA profile 1203, 2526), LPG 자동차 배출가스 (EPA profile 1001), 가솔린 증기 (EPA profile 2454), LNG 연소 (EPA profile

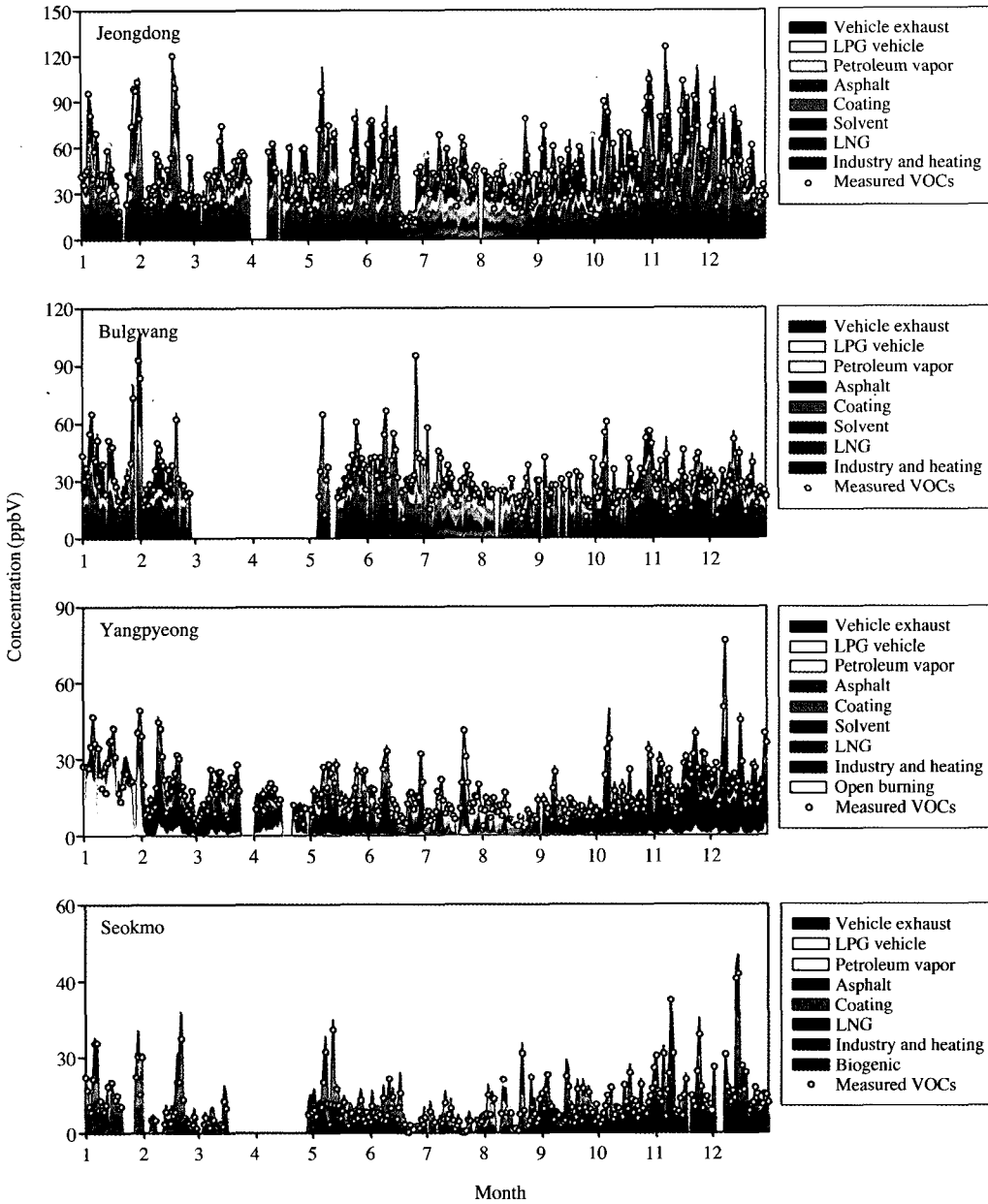


Fig. 9. Temporal variation of the resolved source intensity in 2004.

2443), 생체연소 (EPA profile 121), 아스팔트 (EPA profile 24). 이때 계산된 오염원 분류표는 기존의 것과는 미량성분 조성에서 약간의 차이가 나타내는데, 이는 같은 오염원으로 분류되어도 대상 지역마다 세부 발생원이 다르기 때문인 것으로 판단된다.

추정된 발생원별 특성을 살펴보면, 자동차 배기가스의 경우 자동차 배출가스에 대한 지표성분인 butane, pentane 등의 alkane 계열 성분이 52%로 높게 나타났다. 이러한 경향은 EPA profile 뿐만 아니라, 기존의 수도권 지역 VOCs 오염원 분류표 개발에

관한 연구결과들과 비교적 잘 일치하고 있다(한진석 등, 2005; 봉춘근 등, 2003). 석유연료 증발의 오염원 분류표에서는 aromatic 계열과 alkane 계열의 성분비가 각각 29.9, 60.7%로 나타나 alkane 계열이 80% 이상을 차지한 가솔린 증기(Mukund *et al.*, 1996)와 두 성분비가 각각 47.86, 47.65%로 비슷하게 나타난 디젤 증기(봉춘근 등, 2003)의 중간적인 형태로 나타났다. 이러한 결과는 디젤과 가솔린에서 증발되는 VOCs는 도로이동 배출원과 연관되어 거의 함께 배출되는 특성이 가지기 때문에 PMF로 완전히 분리해 내지 못한 것으로 판단된다. 가스연료 연소시의 배출 물질 구성비는 그 원료성분에 따라 뚜렷한 차이를 보이는데, LPG 자동차의 배출가스에는 propane의 비율이 90.9%로 가장 높았고, 도시가스에서는 butane과 ethane의 구성비가 20.7, 60.2%로 높게 나타났는데, 이러한 조성은 propane의 함량이 많은 자동차용 LPG 연료와 ethane의 비율이 높은 도시가스의 원래 구성성분과 유사한 결과이다. 건물 도장용 페인트에서 주로 배출되는 유기용매의 경우 Toluene의 비율이 88.3%로 가장 높은 반면, 기타 각종 유기용매 사용시설에서는 nonane과 1, 2, 4-trimethylbenzene 등의 고분자 물질들이 50% 이상의 높은 비율을 차지하여, 기존의 연구결과와 유사한 조성비를 나타내었다(Vega *et al.*, 2000; Scheff *et al.*, 1996). Biogenic VOCs의 경우, 정확한 배출성분조성에 대한 연구가 아직 이루어지지 않은 상태이나 isoprene이 자연발생원의 지표성분으로 알려져 있으므로 이를 기준으로 오염원을 판정하였다. 그림 9는 네 지점에서의 총 VOCs 농도와 추정된 오염원별 기여농도의 일변화를 나타내는데, 측정된 VOCs 농도변화의 대부분이 추정된 오염원들의 기여농도로 잘 설명되고 있음을 확인할 수 있다. 오염원별 기여농도의 연중 변화경향은 오염원 특성에 따라 뚜렷한 차이를 보였다. 석유연료 증발이나 도장 및 유기용매로부터의 VOCs 배출은 휘발성분의 증발이 용이한 온도가 높은 여름철에 증가하는 경향을 나타낸 반면, 산업 및 난방 연소 배출원은 겨울철에 현저히 증가하였다. 또한 Biogenic VOCs는 식물의 생체대사가 가장 활발한 여름철에 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다.

4. 4 오염원 기여도 산정

PMF 모델의 수행결과 4개 지점에서 측정된 총

VOCs 농도와 추정된 오염원의 평균 기여도는 표 4와 같았다. 전반적으로 유기용제와 자동차 배기가스, 에너지 연소의 기여율이 다른 오염원들에 비해 상당히 높게 나타났다. 도장이나 유기용제 사용에 의해 배출되는 VOCs의 기여율은 네 지역에서 24~35%로 가장 높게 나타났고, 자동차 배기가스의 기여율은 21~35%로 유기용제의 기여율과 비슷하게 나타났다. 이러한 결과는 서울, 경기, 인천 지역에서의 2003년 배출량 조사값(국립환경과학원, 2005b; 국립환경과학원, 2003)과 비교했을 때 자동차 배출원은 비교적 유사한 수준이었고, Fujita *et al.* (1995)가 제시한 도시지역 자동차 배출가스의 기여도 범위인 35~70% 내의 값을 나타냈다. 반면, 유기용제사용에 의한 영향은 배출량 기여도에 비해 과소평가되었으나, 기존의 서울지역을 대상으로 한 VOCs 배출원 추정 결과들(한진석 등, 2005; 봉춘근 등, 2003; 나광삼, 2000)에서 보다는 배출량 조사 자료에 근접한 값을 나타내었다. 연료연소의 경우, 산업용 및 난방용 연소의 기여도가 네 지역에서 13~32% 사이의 값을 나타냈는데, 이는 서울과 경기지역에서의 배출량 조사 결과인 0.16%과 3.3%보다는 매우 높고 산업배출원이 많은 인천지역의 배출량 기여도 26.7%에 가까운 높은 값이었다. 이러한 결과는 수도권 내에서 오염물질의 이동에 의해 VOCs 축적이 발생하여 발생원 기여도의 지역별 특성을 둔화시켰기 때문으로 판단된다(Mukund *et al.*, 1996). 그 외 비교적 기여도가 낮은 오염원들의 영향은 측정지점의 위치적 특성에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 상업용 LNG와 석유연료 증발, 아스팔트에서 배출되는 VOCs의 기여도는 주거 및 상업지역이면서 도심지에 위치하여 주변 교통량이 많은 정동과 불광에서 가장 높게 나타났고, 생체연소, Biogenic VOCs와 같은 자연발생원의 영향은 수도권 외곽지역에 위치한 양평과 석모에서만 뚜렷이 관찰되었다. 이는 자연에서 방출되는 VOCs는 대기 중 반응성이 높고 다른 인위적 오염원에 비해 그 기여율이 매우 작기 때문에 도심지역의 PMF 분석결과에서는 나타나지 않은 것으로 사료된다. 양평의 경우 같은 외곽지역인 석모에 비해 인위적 오염원들의 영향을 크게 받는 것으로 나타났는데, 이러한 결과는 이 지점이 수도권 도심지역 유출기류의 풍하측에 위치하여 상당부분 도심지역 배출물질의 영향을 받았기 때문으로 추정된다.

Table 4. Source contributions of VOCs at four monitoring sites.

Contribution (%)	This study				Emission inventory ^a			Na (2000) ^b		Bong (2003) ^c	Han (2005) ^d	
	Seokmo μg/m ³ (%)	Jeongdong μg/m ³ (%)	Bulgwang μg/m ³ (%)	Yangpyeong μg/m ³ (%)	Incheon	Seoul	Gyeonggi	Seoul	Seoul	Others	Seoul	Others
Vehicle exhaust	1.82 (21.7)	15.3 (34.9)	9.35 (29.8)	3.81 (21.2)	13.29	34.3	15.3	55.8	50.3	53.5	35.9	30.9
Gasoline vehicle	1.60 (19.1)	13.0 (29.7)	7.80 (24.9)	3.44 (19.1)	6.44	8.98	7.28	51.3	48.0	51.1	28.5	26.6
Diesel vehicle	-	-	-	-	5.40	20.7	7.15	-	-	-	3.53	2.18
LPG vehicle	0.22 (2.6)	2.28 (5.2)	1.55 (4.9)	0.37 (2.1)	1.45	4.59	0.83	4.50	2.30	2.40	3.85	2.19
Petroleum vapor	0.23 (2.7)	3.10 (7.1)	2.83 (9.0)	1.91 (10.6)	2.76	4.14	-	7.20	15.2	11.1	2.69	2.24
Asphalt	0.16 (2.0)	2.81 (6.4)	2.31 (7.4)	0.26 (1.4)	-	-	3.72	-	-	-	-	-
Solvent usage	1.98 (23.7)	13.8 (31.6)	10.9 (34.6)	5.96 (33.1)	38.29	51.8	44.9	35.6	17.3	21.0	21.8	27.4
Coating	1.98 (23.7)	8.44 (19.3)	6.18 (19.7)	3.70 (20.5)	31.90	35.7	37.3	-	17.3	21.0	21.8	27.4
Dry cleaning	-	-	-	-	2.02	5.52	2.42	-	-	-	-	-
Solvent	-	5.36 (12.3)	4.68 (14.9)	2.27 (12.6)	4.37	10.6	5.21	35.6	-	-	-	-
Energy consumption	2.87 (34.3)	8.72 (20.0)	6.00 (19.2)	3.65 (20.2)	26.95	1.04	3.59	1.40	15.1	12.5	17.0	21.7
Residual LPG	-	-	-	-	0.02	0.04	0.03	-	6.90	6.00	3.85	2.19
LNG	0.23 (2.8)	2.97 (6.8)	1.91 (6.1)	0.33 (1.8)	0.25	0.85	0.26	1.40	8.20	6.50	6.01	8.33
Industry & heating	2.64 (31.5)	5.74 (13.2)	4.09 (13.1)	3.32 (18.4)	26.69	0.16	3.31	-	-	-	7.12	11.2
Open burning	-	-	-	2.42 (13.41)	-	-	-	-	-	-	-	-
Biogenic	1.32 (15.7)	-	-	-	3.28	0.78	17.76	-	-	-	0.43	0.63

^aClean air policy support system (CAPSS), 2003

^bNa (2000); ambient data were averaged for all day of summer season of Seoul.

^cBong (2003); ambient samples were collected at 09:00-11:00 in the middle of summer in Seoul.

^dHan (2005); ambient data were averaged for all day from June 2002 to March 2003 at 7 sites of PAMS in Seoul metropolitan area.

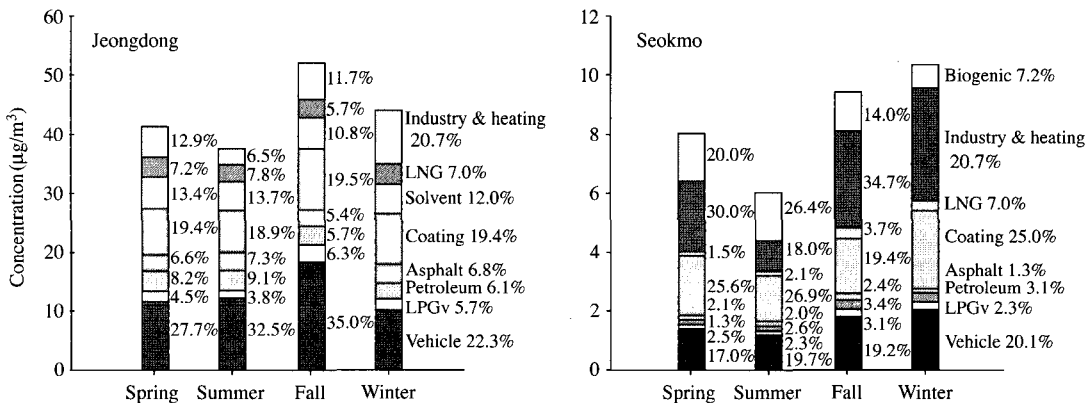


Fig. 10. Seasonal variation of source contribution at Jeongdong and Seokmo.

도심지역에 위치한 정동과 외곽지역인 석모에 대한 계절별 오염원 기여도는 그림 10과 같았다. 두 지점에서 유기용제의 기여율은 상대적으로 기온이 높은 여름과 가을에 31.4%와 23.2%로 봄, 겨울에 비해

높은 기여도를 보였고, 이러한 경향은 온도가 배출량에 영향을 미치는 석유연료 증발과 아스팔트의 기여도에서도 관찰된다. 이외는 달리 산업 및 난방용 연소 배출원의 기여도는 난방연료의 사용량이 많은 겨울

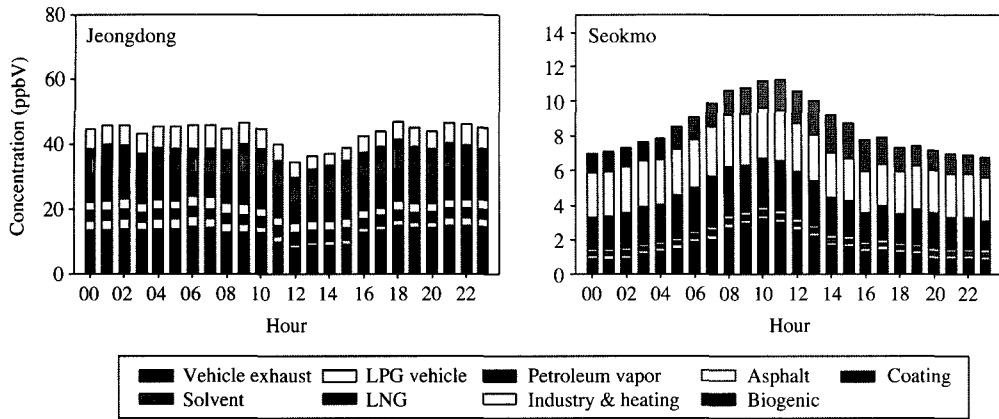


Fig. 11. Diurnal variation of source contribution at Jeongdong and Seokmo.

울철에 각각 20.7, 37.9%로 가장 높았다. 그림 11은 두 지점에서의 평균적인 시간대별 오염원 기여도변화를 나타내는데 정동의 경우 낮시간에 VOCs의 농도가 감소하는 반면, 석모에서는 낮 10~11시 사이에 최고 농도를 나타내고 있다. 이러한 상반된 결과는 배출원 및 측정지점의 위치 차이에 의해 발생한 것으로 판단된다. 도심지역인 정동에서는 다양한 오염원에서 배출되는 다량의 VOCs가 낮시간 동안 혼합고 상승에 따른 활발한 대기혼합작용으로 주변지역으로 확산되면서 농도가 감소하는 전형적인 일차오염물질의 일변화 특성을 나타내는 반면, 석모에서는 8~12시 경에 자동차 배기가스의 기여도가 크게 증가하면서 대기 중 VOCs 농도가 증가하는 경향을 보이는데 이는 수도권의 외곽지역으로 섬에 위치하여 교통량이 많지 않은 측정지점의 특성을 고려할 때 낮시간 동안 주변 도심지역으로부터 수도권 외곽지역까지 확산·이동되는 VOCs에 의해 대기 중 VOCs 농도가 증가한 것으로 추정된다. 정동의 경우 출퇴근 시간대인 오전 6~9시 사이와 오후 6~9시 사이에 자동차 배기가스에 의한 기여농도가 다른 시간대에 비해 증가하는 경향을 확인할 수 있었고, Biogenic VOCs는 낮시간대인 오전 12시부터 오후 5시 사이에 최고농도를 나타냈다.

5. 결 론

수도권 지역에서 다양한 오염원들로부터 배출된

성분들이 이 지역 대기 중 VOCs 농도에 미치는 영향을 살펴보기 위해 위치적 특성이 다른 석모, 정동, 불광, 양평 4개 지점에서의 광화학측정망 자료를 사용하여 PMF 분석을 수행하였다. 그 결과 측정지점별 위치특성에 따라 약간의 차이를 나타냈지만 자동차 배기가스, 각종 유기용제의 사용, 에너지 연소, 석유연료 증발, 아스팔트, 생체연소, Biogenic VOCs와 같은 총 10종의 VOCs 오염원이 수도권 대기 중 VOCs 농도에 주로 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이 중 유기용제 사용에 의한 기여도가 네 지점에서 평균 32.2%로 가장 높게 나타났고, 자동차 배기가스의 기여도는 평균 25.5%로 높게 나타났다. 다음으로 에너지 연소 배출원 중 산업용 및 난방용 연소 오염원의 기여도가 15.6%로 높았는데, 이는 수도권 지역 VOCs 배출량 조사결과와 비교했을 때 인천지역 산업오염 배출량 기여도에 가까운 값으로 수도권 지역 내에서 오염물질의 이동에 의해 대기 중 VOCs 축적이 발생하는 것으로 추정되었다. Biogenic VOCs와 같은 자연발생원의 영향은 해당 성분들의 높은 대기 중 반응성과 상대적으로 미미한 기여도로 인해 도심지역에서는 전혀 관찰되지 않았고, 외곽지역인 석모에서만 기여도를 나타냈다. 추정된 각 오염원들은 그 배출 특성에 따라 뚜렷한 계절별 기여도 차이를 나타냈는데, 유기용제와 석유연료 증발과 같은 오염원들은 여름철동안 겨울철에 비해 약 1.2배 증가하였고, 산업 및 난방용 연소의 기여도는 겨울철에 3.9배 증가하였다. 시간대별로는 출퇴근 시간으로 교통량이

가장 많은 오전 6~9시, 오후 6~9시 사이에 자동차 배기가스의 기여농도가 다른 시간대의 약 1.5배 가량 증가하였고, Biogenic VOCs는 낮 12시부터 저녁 5시 사이의 기여농도가 나머지 시간대에서 보다 1.5배 가량 증가하는 것으로 나타났다.

본 연구에서는 수도권 지역 대기 중 VOCs의 농도는 1차 배출원의 영향을 주로 받고 있다는 가정 하에 측정된 대기 중 VOCs 농도만을 사용하여 배출원을 추정하였다. 그러나 일반적으로 대기 중 VOCs는 광화학 반응에 의해 빠르게 소모되며 그 소모량이 상당한 것으로 알려져 있다. 따라서 앞으로 좀더 정확하게 VOCs에 대한 배출원별 기여도를 산정하기 위해서는 이러한 광화학 반응을 고려한 배출원 추정에 관한 연구가 수행될 필요가 있다.

참 고 문 헌

- 국립환경과학원 (2003) 대기보전 정책수립 지원 시스템 (III), 최종보고서, 환경부.
- 국립환경과학원 (2005a) 대기환경연보 (2004), 환경부.
- 국립환경과학원 (2005b) 오존 및 스모그 오염개선기술-대기 Inventory 작성과 배출계수 개발 및 오염배출량 산정연구, 환경부.
- 나광삼 (2000) Characteristic of atmospheric volatile organic compound in Seoul, measurement and chemical mass balance receptor modeling, 연세대학교 박사 학위 청구논문.
- 봉춘근, 윤중섭, 황인조, 김창년, 김동술 (2003) 서울지역에서의 VOCs 오염원 기여도 추정에 관한 연구, 한국 대기환경학회지, 19(4), 387-396.
- 한진석, 홍유덕, 신선아, 이상욱, 이석조 (2005) 수용모델 (CMB)을 이용한 수도권 VOCs의 배출원별 기여율 추정, 환경영향평가지, 14(4), 47-53.
- Abu-Allaban, M., A.W. Gertler, and D.H. Lowenthal (2002) A preliminary apportionment of the sources of ambient PM10, PM2.5, and VOCs in Ca ro, Atmospheric Environment, 36, 5519-5557.
- Fujita, E.M., J.G. Watson, and C.C. Judith (1995) Receptor model and emissions inventory source apportionments of nonmethane organic gas in California's San joaquin valley and San francisco bay area, Atmospheric Environment, 29(21), 3019-3035.
- Fujita, E.M. and D.E. Campbell (2003) Validation and application protocol for source apportionment of photochemical assessment monitoring stations (PAMS) ambient volatile organic compound (VOC) data, US EPA, Washington, DC.
- Hwang, I.F., C.K. Bong, J.S. Yun, and D.S. Kim (2001) Source identification and quantification of VOCs in Seoul metropolitan area during the winter time, Proceeding of 12nd World Clean Air & Environment Congress and Exhibition (IUAPPA 2001), Seoul, Korea.
- Kim, E., T.V. Larson, P.K. Hopke, C. Slaughter, L.E. Sheppard, and C. Claiborn (2003) Source identification of PM2.5 in an arid Northwest US city by positive matrix factorization, Atmospheric Environment, 66, 291-305.
- 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, 3201-3212.
- Mukund, R., J.T. Kelly, and W.S. Chester (1996) Source attribution of ambient air toxic and other VOCs in Columbus, Ohio, Atmospheric Environment, 30 (20), 3457-3470.
- Paatero, P. and U. Tapper (1994) Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, Environmentalmetrics, 5, 111-126.
- Paatero, P. (1998) User's Guide for Positive Matrix Factorization Program PMF2 and PMF3, part 1: Tutorial, University of Helsinki.
- Scheff, P.A., R.A. Wadden, D.M. Kenski, and J. Chung (1996) Receptor model evaluation of the Southeast Michigan ozone study ambient NMOC measurements, J. Air Waste Manage, Assoc., 46, 1048-1057.
- Song, X.H., A.V. Pollissar, and P.K. Hopke (2001) Sources of fine particle composition in the northeastern US, Atmospheric Environment, 35, 5277-5286.
- Vega, E., V. Mugica, R. Carmona, and E. Valencia (2000) Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the chemical mass balance receptor model, Atmospheric Environment, 34, 4121-4129.
- Watson, J.G., J.C. Chow, and E.M. Fujita (2001) Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance receptor model, Atmospheric Environment, 35(6), 1567-1584.
- Wadden, R.A. and P.A. Scheff (1994) Receptor modeling of VOCs-II. Development of VOC control functions for ambient ozone, Atmospheric Environment, 28 (15), 2507-2521.