

PMF를 응용한 구미시 PM-10 오염원의 정량적 기여도 추정연구

Quantitative Estimation of PM-10 Source Contribution in Gumi City by the Positive Matrix Factorization Model

황인조¹⁾ · 조영혁 · 최우건 · 이혜문²⁾ · 김태오*
금오공과대학교 환경공학과, ¹⁾대구대학교 환경공학과
²⁾한국기계연구원 부설 재료연구소 분말재료연구부
(2007년 12월 31일 접수, 2008년 1월 21일 채택)

InJo Hwang¹⁾, Young Hyuck Cho, Woo Gun Choi,
Hye Moon Lee²⁾ and Tae Oh Kim*

Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology

¹⁾*Department of Environmental Engineering, Daegu University*

²⁾*Department of Powder Materials, Korea Institute of Materials Science*

(Received 31 December 2007, accepted 21 January 2008)

Abstract

The objective of this study was to quantitatively estimate PM-10 source contribution in Gumi City, Korea. Ambient PM-10 samples were collected by a high volume air sampler, which operated for 84 different days with a 24-h sampling basis, from June 14, 2001 though May 19, 2003. The filter samples were analyzed for determining 13 inorganic elements, 3 anions, and a total carbon. The study has intensively applied a receptor model, the PMF (Positive Matrix Factorization) model.

The results from PMF modeling indicated that a total of seven sources were independently identified and each source was contributed to the ambient Gumi City from secondary sulfate (34%), motor vehicle (26%), soil relation (5%), field burning (3%), industrial relation (3%), secondary nitrate (22%), and incineration (7%) in terms of PM-10 mass, respectively.

Key words : Gumi City, PMF, PM-10, Source appointment, Receptor modeling

1. 서 론

1960년대부터 경제성장을 우선 과제로 추진해 온 우리나라는, 지속적인 도시의 인구집중, 경제 산업활

동으로 인한 에너지 소비와 급격한 차량의 증가 등으로 각종 환경문제에 직면하고 있다. 특히 광화학스모그, 산성침적(acidic deposition)에 따른 산성비, 악취 등과 같은 오염현상과 중국으로부터의 오염물질의 장거리 이동은 심각한 대기오염문제를 유발시키고 있다.

현재 우리나라는 대기오염도를 다양한 장비를 이

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)54-478-7634, E-mail : tokim@kumoh.ac.kr

용해 실측 평가하고 있지만, 대기오염 관리를 효율적으로 수행하기 위해서는 오염 배출원의 대기환경 중 기여도를 정확히 추정하는 것이 더욱 중요하다. 선진국의 경우, 다양한 연구를 통해 PM-10 뿐만 아니라 PM-2.5에 대한 저감대책을 수립하고 있으며, 오염원 규명과 오염원의 정량적인 기여도 평가를 통한 대책을 마련하고 있다. 그러나 우리나라는 PM-10에 대해서만 기준항목으로 설정하여 관리하고 있다. 또한 오염원 규명에 대한 연구는 일부지역에서만 이루어질 뿐, 지속적인 연구를 통한 자료 축적이 미비한 실정이며, 각 오염원에 대한 배출원목록(source inventory)도 확보되지 않은 실정이다.

본 연구에서는 구미시를 연구대상지역으로 PM-10 high volume air sampler를 이용하여 시료를 채취하고 분진농도, 무기원소, 이온성분 및 탄소성분을 분석하였다. 이러한 자료를 바탕으로 오염원 분류표(source profile)가 부재 시에도 적용할 수 있는 PMF 모델을 적용하여 구미시의 분진 오염원을 확인하였으며 최종적으로 정량적 기여도를 추정하였다.

2. 연구 방법

2.1 시료채취 지점 및 측정기간

본 연구를 위해 2001년 6월부터 2003년 5월까지 신평동 구 금오공과대학교 본관 옥상(5층)에서 총 84개의 PM-10 분진시료를 맑은 날에 월 3~9회의

주기로 채취하였다. 이 지역은 구미시의 산업단지와 주거지역의 경계지역에 위치하고 있어 구미시의 대기질을 대표할 수 있는 위치라고 판단된다. 그림 1에 시료채취지점을 도식하였다. 본 연구지역인 경상북도 서남부에 위치한 구미시는 우리나라 최대의 내륙공업단지(720만평)를 보유하고 있다. 구미시에 위치한 산업단지는 1, 2, 3단지와 입주 중인 4단지 등으로 구성되어 있으며, 약 700개의 기업체가 입주해 있다.

2.2 시료채취 방법

본 연구에서 시료는 고용량 부유분진 채취 장치인 high volume air sampler (Tisch Environmental, US/TE-6070)를 사용하여 평균 1.13 m³/min의 유량으로 24 시간동안 채취하였다. 시료의 채취에 사용된 여지는 수정섬유여지(quartz microfiber filter, QM-A, 8"×10", Whatman)이며, 칭량 전후의 무게차를 유량으로 나누어 분진농도를 계산하였다.

2.3 시료의 전처리 및 분석방법

본 연구지역에서 채취한 PM-10 시료의 무기원소 및 이온성분의 분석을 위하여 여지를 펀처(stainless steel puncher, 직경 38 mm)를 이용하여 일정부분 절취한 후 전처리를 수행하였다.

PM-10의 무기원소 분석을 위한 전처리 방법은 Questron을 이용한 질산-염산 전처리 방법을 사용하였다. 이를 위하여 펀처로 절취된 시료를 PEA liner에 넣고 질산과 염산을 가한 후 power 4와 3에서 각

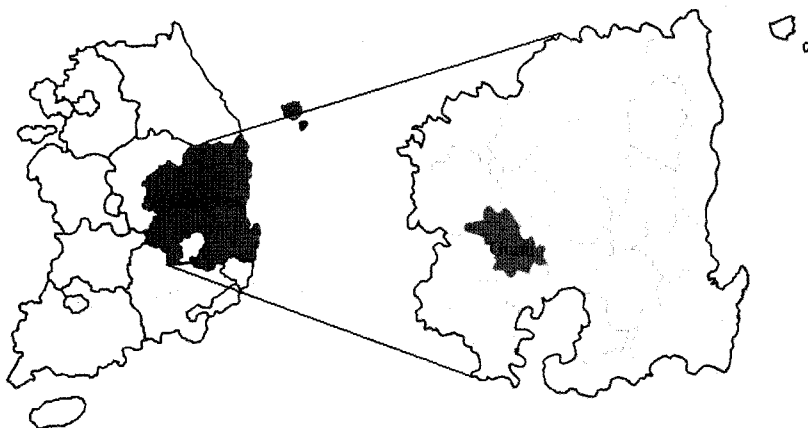


Fig. 1. Location of the sampling site.

각 가운데서 무기원소 성분을 추출한 후, 여과하였다.

또한, 수용성 이온성분을 분석하기 위하여 절취한 여지를 초순수에 넣은 후 초음파 추출기로 30분간 추출하였다(김관수 등, 2001). IC (ion chromatography) 분석시 컬럼의 막현상을 방지하기 위하여, 직경 47 mm, pore size 0.45 μm의 막여지(membrane filter, Whatman사)를 이용하여 전처리된 시료를 여과하였다.

PM-10 시료 중 전처리가 끝난 시료는 무기원소 분석을 위해 ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; Thermo Jarrell-Ash ARIS-AP) 분석법을 이용하여 Al, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, Mn, Pb, Si, Na 등 총 13개 항목을 분석하였다. ICP-AES의 검출한계는 시료의 채취에 사용된 여지의 바탕시험(blank test)에 대한 3σ 방법으로 산출하였다.

한편, 이온성분의 농도를 분석하기 위하여 IC(Waters 717 Auto Sampler)를 이용하였으며, column은 Shodex SI-90를 사용하였다. IC의 분석시료는 1 mL를 주입하였으며, 각 이온의 표준용액을 이용하여 0.5~5 mg/L, 5~20 mg/L의 범위에서 검량선을 작성하여 시료 내 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻의 농도를 분석하였다.

시료 중에 포함되어 있는 탄소성분은 원소분석기(EA 1108, Italy, packed column, TCD Detector)를 이용하여 oven 온도 62°C, He와 O₂의 유속은 각각 130 mL/min, 40 mL/min의 조건에서 분석하였다. 원소분석기는 유기화합물의 주성분인 C, H, N, S, O를 원소 분석 함으로써 시료의 조성비를 알 수 있다. 본 실험에 사용된 EA의 검출한계는 시료채취에 사용된 여지에 대한 바탕시험 결과 산출된 3σ를 사용하였다.

2. 4 PMF 모델

PMF 모델은 세부적인 오염원 추정이 어렵고, 정량적으로 각 오염원의 기여도를 파악하지 못하는 인자 분석의 단점을 극복하기 위해 최근에 개발된 수용방법론이다. 또한 인자의 회전에 발생되는 모호성, 음수의 인자부하량 출현 등의 인자분석의 단점을 보완한 수용방법론으로 일반적인 인자분석보다 정확한 오염원의 정성적 분류가 가능하다(황인조와 김동술, 2003a; Kim *et al.*, 2003).

PMF 모델의 2차원적 접근 방식은 식 (1)과 같다.

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik}f_{kj} + e_{ij} \quad (1)$$

여기서, x_{ij} 는 i 번째 분진시료 중 j 번째 원소농도를 의미하고, g_{ik} 는 k 번째 오염원으로부터 배출된 i 번째 시료의 질량농도, f_{kj} 는 k 번째 오염원으로부터 배출된 j 번째 원소의 중량농도를 의미한다. 위 식을 상응하는 행렬 방정식을 간단하게 나타내면 식 (2)와 같다.

$$X = GF + E \quad (2)$$

X 는 $n \times m$ 행렬로써 대기분진 중 원소별 질량분율을 나타내며, G 행렬은 $n \times p$ 로 표현되며 특정 오염원에 대한 배출량을 의미한다. 또한 이에 대응하는 F 는 $p \times m$ 행렬로 특정 오염원의 분류표(source profile)를 나타낸다. 행렬 G 와 F 의 값들은 항상 양의 값을 가지게 되며, 행렬 E 는 잔차행렬을 의미한다. 측정 질량농도 X 행렬과 F 행렬의 기지값을 이용하여 최종 기여도 G 행렬을 구할 수 있다.

또한, Q 값을 최소화하기 위해 음수의 발생을 억제하는 함수는 식 (3)과 같다. 식 (3)은 G 행렬과 F 행렬에서 음수가 발생되지 않도록 제어하고 인자 축의 회전(rotation)을 조정하여 Q 값이 최소화 될 때까지 반복된다(Kim *et al.*, 2003; 황인조와 김동술, 2003a; Lee *et al.*, 1999).

$$\begin{aligned} \bar{Q}(E, F, G) &= Q(E) + P(G) + P(F) + R(G) + R(F) \\ &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (E_{ij}/\sigma_{ij})^2 - \alpha \sum_{i=1}^m \sum_{h=1}^p \log G_{ih} - \beta \sum_{h=1}^p \sum_{j=1}^n \log F_{hj} \\ &+ \gamma \sum_{i=1}^m \sum_{h=1}^p G_{ih}^2 + \delta \sum_{h=1}^p \sum_{j=1}^n F_{hj}^2 \end{aligned} \quad (3)$$

PMF의 적용은 각각의 자료 값의 불확실도 추정(estimated uncertainties)에 의존하는데 이것은 검출한계 이하의 자료와 결측값의 영향을 줄이는데 유용한 방법이다(Kim *et al.*, 2003).

3. 결과 및 고찰

3. 1 PMF 모델링 방법

PMF 모델링 수행을 위한 입력파일은 PMF 모델에 예제 입력파일을 기본으로 원자료의 차원, 인자의 수, 반복횟수, 회전자유도(FPEAK), robust mode, 오차 모델(error model: EM) 등의 변수를 수정하여 PMF

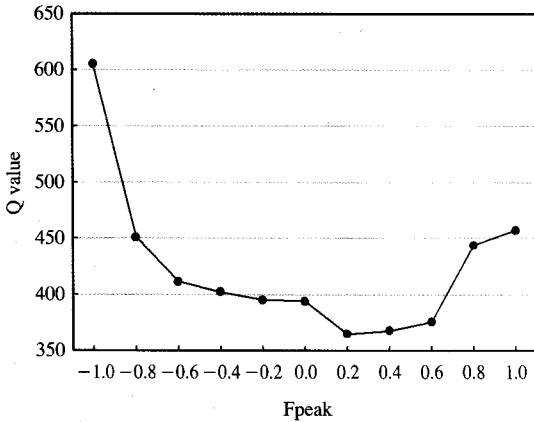


Fig. 2. Determination of the fpeak as Q Value.

입력파일을 작성하였다 (황인조와 김동술, 2003a; Paatero, 1998).

PMF 모델링을 수행할 때 인자의 수를 결정하는 단계가 가장 중요하다. 이는 인자의 수가 너무 많으면 실제 존재하지 않는(ghost source) 오염원이 나타날 가능성이 있고, 인자의 수가 너무 적으면 오염원이 중복될 수 있기 때문이다 (황인조와 김동술, 2003a). 본 연구에서는 가장 합리적인 변수 Q값을 이용하여 인자 수를 7개로 결정하였다 (Kim *et al.*, 2003; 황인조와 김동술, 2003a). 인자 수를 결정한 후 인자의 회전을 제어하는 변수인 FPEAK 값을 -1.0 ~ 1.0으로 변화시키면서 최적의 조건을 선택하였다 (Hwang and Hopke, 2007; Kim *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 1999). 그림 2는 FPEAK 값의 변화에 따른 Q값을 나타낸 것이다.

3.2 PMF 모델링 결과

PMF 모델링 수행결과, F행렬과 G행렬이 계산되었다. 여기서, 실제단위의 기여도와 오염원 분류표를 얻기 위해서, 식 (4)와 같이 PM-10 질량농도에 대하여 다중회귀분석을 하면 scaling 계수(S_k)를 구할 수 있다. 이 scaling 계수로 F행렬을 나누어 주면 실제 단위의 오염원분류표를 얻을 수 있다 (Kim *et al.*, 2004; 황인조와 김동술, 2003b).

$$m_i = \sum_{k=1}^p s_k g_{ik} \quad (4)$$

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p (s_k g_{ik})(k_{kj}/s_k) \quad (5)$$

그림 3은 위와 같은 방법으로 얻은 오염원분류표이다. 본 연구를 통해 구미시에서 총 7개의 오염원을 확인할 수 있었다.

첫 번째 오염원은 SO_4^{2-} 가 주로 기여하여 secondary sulfate 오염원으로 추정하였다. 다양한 연소과정에서 배출된 SO_2 는 광화학반응에 의해 H_2SO_4 로 변환되어 SO_4^{2-} 를 생성하게 된다 (김관수 등, 2001).

두 번째 오염원은 TC가 가장 크게 기여하고, Zn, NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na 등이 기여하는 것으로 조사되었다. 탄소성분의 경우 motor vehicle 오염원의 marker로 알려져 있으며, Zn의 경우 타이어의 마모 시에 다량 배출되는 것으로 알려져 있다 (황인조와 김동술, 2003a; Hopke, 1985). 참고로 구미시는 경부고속도로와 철도구간인 경부선이 도심으로 관통하고 있고, 시료채취지점과는 약 2km 정도에 위치하고 있다.

세 번째 오염원은 Si와 Al이 기여하는 것으로 나타나서 soil relation 오염원으로 분류하였다 (Hopke, 1985). 시료채취 당시 채취지점 북서쪽에서 각종 토목공사가 진행되고 있었다.

네 번째 오염원에 주로 기여하는 물질은 연소과정을 통해 주로 배출이 되는 TC이며 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 등의 이온물질과 Pb, Cu, Al의 무기원소 등이 기여하는 것으로 field burning 오염원으로 추정하였다 (Ames *et al.*, 2000). Cl^- 의 경우도 폐기물의 연소과정과 소각과정 등에서 배출되는 것으로 알려져 있다.

다섯 번째 오염원은 주로 Fe가 주로 기여 하였고, Cl^- , TC, NO_3^- , SO_4^{2-} , Al, Ba, Zn 등이 기여하는 것으로 분석되어 industrial relation 오염원으로 추정하였다. Fe, Al, Cl^- 은 일반적인 산업공정에서 배출되는 PM-10 입자의 약 6% 이상을 차지하고 있다 (황인조와 김동술, 2003a).

여섯 번째 오염원은 NO_3^- 가 주로 기여하는 것으로 나타났고 secondary nitrate 오염원으로 분류하였다 (Chow *et al.*, 1996).

마지막 일곱 번째 오염원은 Cl^- 과 Zn이 주로 기여하고 SO_4^{2-} , NO_3^- , Al, TC, Pb, Zn 등의 다양한 원소가 기여하여 incineration 오염원으로 분류하였다. Na 원소가 Cl^- 에 비해 상대적으로 기여가 낮아서 sea salt로 보기 어렵고, Zn을 비롯한 여러 중금속들이

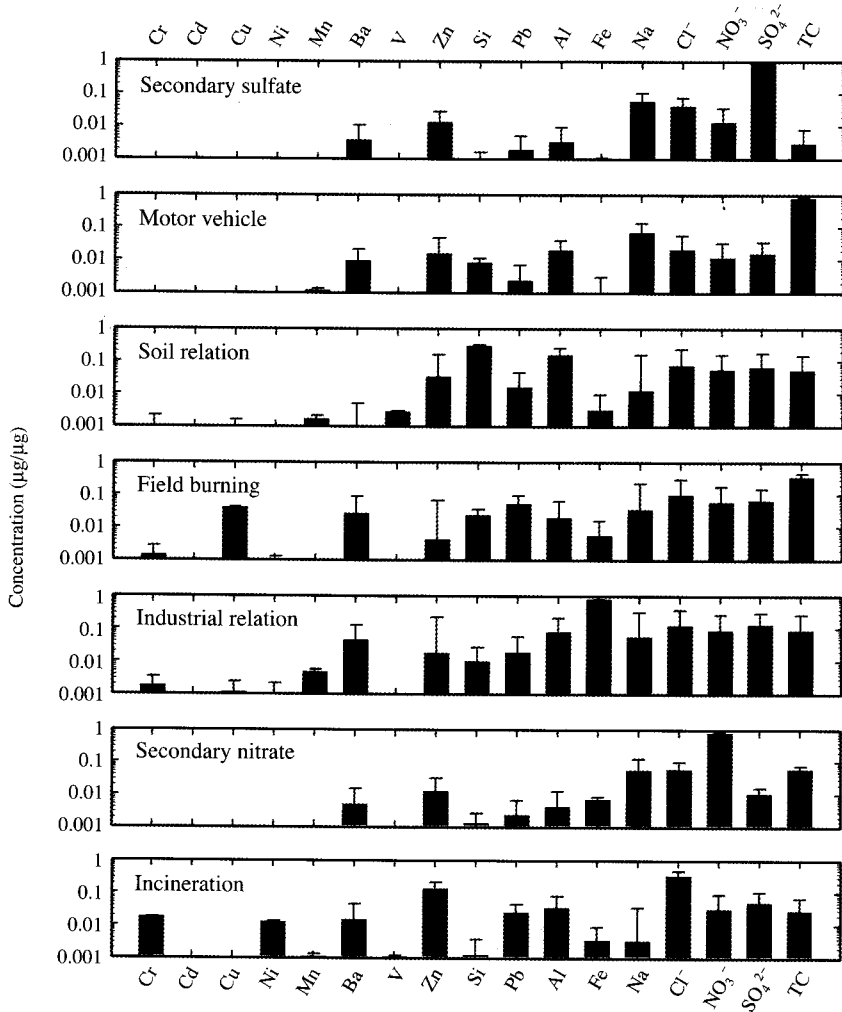


Fig. 3. Source profiles of PM-10 in Gumi City obtained for this study.

소각에 의해 나타난 것으로 추정되어, incineration 오염원으로 분류하였다(Chueinta *et al.*, 2000).

3.3 각 오염원의 기여도 평가

PMF 모델링을 수행하여 G행렬과 F행렬을 얻었으며, 오염원을 확인하였다. 또한, 전술한 바와 같이 다중회귀분석을 통하여 실제 단위를 갖는 G행렬을 계산하였으며, 각 오염원의 정량적 기여도를 추정하였다.

앞에서 언급한 바와 같이 연구대상지역인 구미시는 우리나라 최대의 내륙공업단지(720만평)를 보유하고 있다. 구미시에 위치한 산업단지는 1, 2, 3단지

와 입주 중인 4단지 등으로 구성되어 있으며, 약 700개의 기업체가 입주해 있고, 산업단지의 주요 업종은 반도체, 휴대폰, LCD, 컴퓨터, 첨단전자·정보통신산업과 섬유산업 위주로 구성되어 있고, 첨단전자·정보통신산업이 주류를 이루고 있다. 그리고 경부고속도로와 철도가 시를 관통하고 있다.

그림 4는 본 연구대상 지역에서 연구기간 동안 각 오염원의 기여도 변화를 나타내었고, 그림 5에는 각 오염원의 평균 기여도를 나타내었다.

본 연구대상 지역에서는 2차 오염물질을 나타내는 secondary sulfate 오염원과 secondary nitrate 오염원

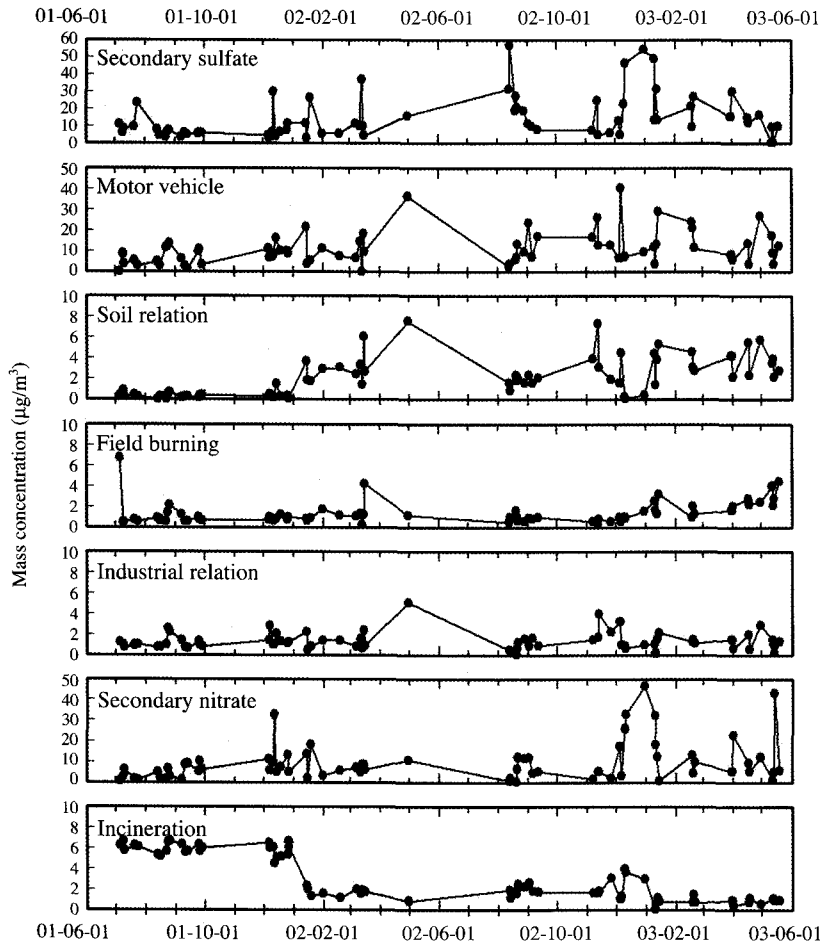


Fig. 4. Temporal variation of source contribution in Gumi City.

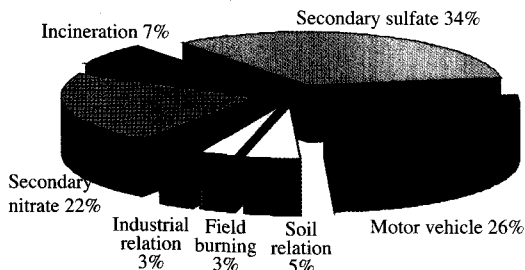


Fig. 5. A result of PM-10 source contribution using the PMF model in Gumi City.

이 각각 34%와 22%로 다른 오염원에 비해 높은 기여도를 나타냈다. Secondary sulfate 및 secondary

nitrate는 2차입자로서, 도시지역의 입자상 물질에서 상당부분을 차지하고 있다. Secondary sulfate의 전구물질인 아황산가스는 인위적으로는 황합유 화석연료의 연소나 각종 화학공장 등에서 배출된다(배수야와 김용표, 2003). Secondary nitrate 또한 전구물질인 질소산화물이 교통량이 많은 도시지역에서는 높은 농도를 보이고 있다(강병욱과 이학성, 2002). 역시 다른 오염원에 비해 기여도가 높게 나타난 motor vehicle 오염원은 27%의 기여도를 보였는데, 본 연구 대상지역인 구미시를 관통하고 있는 고속도로와 철도의 영향도 있지만 공단도시의 특성상 다른 지역에 비해 교통량이 많아 높은 기여도를 나타낸 것으로 사료된다.

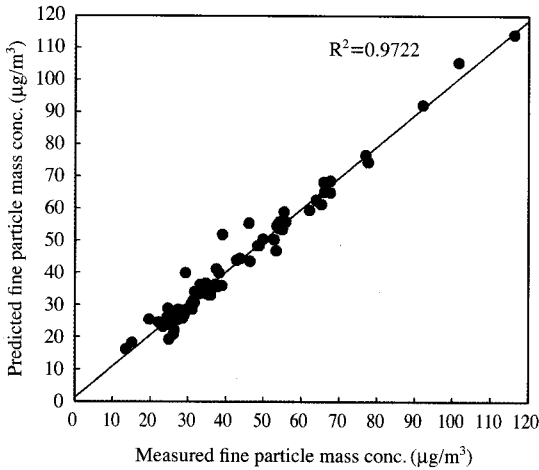


Fig. 6. PM-10 mass concentration and PMF model PM-10 mass concentration.

또한 5%의 기여도를 나타낸 soil relation 오염원의 경우, 자연적인 원인이 크겠지만 건설공사와 도로공사에 의한 비산먼지의 영향도 있을 것으로 판단되므로 이러한 현장에서 비산먼지에 대해 적절한 저감방법 시행여부를 점검해야 할 것이다.

Industrial relation 오염원은 3%로 비록 기대치 보다 낮게 나타났지만, 이는 본 연구대상 지역인 구미시가 반도체, 휴대폰, LCD, 컴퓨터, 첨단전자·정보통신산업 등 전자산업이 주류를 이루고 있어 입자상 오염물질 보다는 가스상 오염물질이 더 영향을 미칠 것으로 사료되었다.

Incineration 오염원은 7%의 기여도가 나타났고 field burning 오염원은 3%로 조사되었다. 시료채취지점이 산업단지와 주거지역의 경계지역에 위치하고 있는데, 주변 산업단지의 경우, 공단 내 크고 작은 소각로의 가동과 구미시 외곽의 농촌지역에서 주로 발생하는 불법소각의 영향으로 판단된다.

3.4 결과의 신뢰도 평가

PMF 모델링 결과에 대한 신뢰도 평가는 보통 결정계수(r^2)값이나 각 항목의 잔차 범위를 이용하여 평가하는데 결정계수는 0.8~1, 각 항목의 잔차범위는 ± 2 의 범위 내에 존재하면 PMF 모델링 결과가 좋은 것으로 판단한다 (Kim et al., 2004; Chow et al., 1996).

본 연구에서의 신뢰도 평가는 실제 측정된 PM-10의 농도값과 모델링 수행 결과로 추정된 PM-10농도값의 결정계수에 의해 평가하였고, 그림 6은 실제 농도값이 PMF 모델링 수행시 잘 반영되었는지를 나타내는 것이다. 본 연구의 결정계수 값은 약 0.97로 PMF 모델 결과가 실제 농도값을 잘 설명하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 2001년 6월부터 2003년 5월까지 high volume air sampler 이용하여 총 84개의 PM-10 분진 시료를 채취하여 총 17종의 화학종을 분석하였다. 이들 분석자료를 이용하여 PMF 모델을 이용하여 구미시에 존재하는 오염원을 확인하고 각 오염원의 정량적 기여도를 추정하였다.

본 연구지역의 PMF 모델링 결과, secondary sulfate 오염원, motor vehicle 오염원, soil relation 오염원, field burning 오염원, industrial relation 오염원, secondary nitrate 오염원과 incineration 오염원 등 총 7개의 오염원을 확인할 수 있었다.

또한 이러한 결과를 토대로 기여도를 추정한 결과, secondary sulfate 오염원의 기여도가 34%로 가장 높은 기여도를 보였다. 두 번째 높은 기여도를 나타낸 것은 motor vehicle 오염원으로 27%이고, secondary nitrate 오염원과 incineration 오염원은 각 22%와 7%로 나타났다. 또한 soil relation 오염원은 5%, field burning 오염원과 industrial relation 오염원이 각각 3%의 기여도를 나타내는 것으로 조사되었다. 결론적으로 이러한 오염원의 정량적 기여도에 관한 자료가 본 연구지역의 대기질 관리 및 개선을 위한 기초자료로 이용할 수 있을 것이다.

추후 입자상 물질에 대한 연구와 함께 가스상 오염물질에 대한 오염원 추정연구도 필요할 것이라 판단되며 분산모델과 수용모델을 결합하여 두 모델의 단점을 보완한다면, 더 효과적인 오염원 추정연구가 가능할 것이라고 사료된다.

참 고 문 헌

김관수, 황인조, 김동술 (2001) 수원지역 대기 중 PM-10 오

- 염원의 정량평가를 위한 수용방법론의 개발, 한국대기환경학회지, 17(2), 119-131.
- 강병욱, 이학성 (2002) 미세먼지($PM_{2.5}$) 측정시 발생하는 질산염(NO_3^-) 휘발에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 18(4), 297-303.
- 배수야, 김용표 (2003) 수도권에서 아황산가스의 황산염으로 전환시 각 과정의 상대적 기여도, 한국대기환경학회지, 19(4), 451-465.
- 황인조, 김동술 (2003a) PMF 모델을 이용한 PM-10 오염원의 확인, 한국대기환경학회지, 19(6), 701-717.
- 황인조, 김동술 (2003b) PMF 모델을 이용한 대기중 PM-10 오염원의 정량적 기여도 추정, 한국대기환경학회지, 19(6), 719-731.
- Ames, M.R., G. Gullu, J. Beal, and I. Olmez (2000) Receptor modeling for elemental source contributions to fine aerosols in New York State, Air & Waste Manage. Assoc., 50(5), 881-887.
- Chow, J.C., J.G. Watson, and D.H. Lowenhyal (1996) Source and chemistry of PM_{10} aerosol in Santa Barbara Country, CA, Atmospheric Environment, 30 (9), 1489-1499.
- Chueinta, W., P.K. Hopke, and P. Paatero (2000) Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization, Atmospheric Environment, 34, 3319-3329.
- Hopke, P.K. (1985) Receptor Modeling in Environmental Chemistry, John Wiley & Sons, New York.
- Hwang, I. and P.K. Hopke (2007) Estimation of source apportionment and potential source locations of $PM_{2.5}$ at a west coastal IMPROVE site, Atmospheric Environment, 41, 506-518.
- Kim, E., T.V. Larson, P.K. Hopke, C. Slaughter, L.E. Sheppard, and C. Claiborn (2003) Source identification of $PM_{2.5}$ in arid Northwest U.S City by positive matrix factorization, Atmospheric Research, 66, 291-305.
- Kim, E., P.K. Hopke, and E.S. Edgerton (2004) Improving source identification of Atlanta aerosol using temperature resolved carbon fractions in positive matrix factorization, Atmospheric Environment, 38, 3349-3362.
- 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.
- Paatero, P. (1998) User's guide for positive matrix factorization programs PMF2 and PMF3, part I: tutorial, University of Helsinki.