

미국 St. Louis Supersite에서의 준 실시간 PM_{2.5}에 대한 기여도 추정 및 지역 규모 오염원의 위치 파악

Estimation of Source Apportionment for Semi-Continuous PM_{2.5} and Identification of Location for Local Point Sources at the St. Louis Supersite, USA

황 인 조*

대구대학교 환경공학과

(2009년 2월 26일 접수, 2009년 4월 13일 채택)

InJo Hwang*

Department of Environmental Engineering, Daegu University

(Received 26 February 2009, accepted 13 April 2009)

Abstract

In this study, 1-hour integrated PM_{2.5} mass and chemical composition concentrations were monitored at the St. Louis-Midwest Supersite in Illinois. Time-resolved samples were collected one week in each of June 2001 (22 June to 28 June), November 2001 (7 November to 13 November), and March 2002 (19 March to 25 March). A total of 427 samples were collected by CAMM (continuous ambient mass monitor) and 15 compounds were analyzed by AAS, PILS (particle-into-liquid sampler), and TOT (thermal optical transmittance) method. PMF was applied to identify the sources and apportion the PM_{2.5} mass to each source for highly time resolved data. In addition, the nonparametric regression (NPR) was applied to identify the predominant directions of local sources relative to wind direction. Also, this study performed compare the NPR analysis and location of actual local point sources at the St. Louis area. The PMF modeling identified nine sources and the average mass was apportioned to gasoline vehicle, road dust, zinc smelter, copper production, secondary sulfate, diesel emission, secondary nitrate, iron+steel, and lead smelter, respectively. These results suggested that this study results will be help for PM_{2.5} source apportionment studies at similar metropolitan area, establish PM_{2.5} standard, and establish effective emissions reduction strategies in Korea.

Key words : Time-resolved samples, St. Louis, Supersite, PM_{2.5}, PMF, NPR

1. 서 론

대기 중에 존재하는 입자상물질 (particulate matter:

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)53-850-6695, E-mail : ihwang@daegu.ac.kr

PM)에 대한 측정 및 무기원소, 이온성분, 탄소성분, 유기물질 등에 대한 분석 연구는 대기 중 입자상물질의 오염원 파악 및 기여도 추정, 그리고 인체에 미치는 영향, 가시도 저하, 생태계에 미치는 영향 등을 이해하는 데 필요한 기본 연구이다. 이러한 목적으로 미

국의 경우 FRM (Federal Reference Method) 측정망 (US EPA, 1997), STN (Speciation Trends Network) 측정망 (US EPA, 1999, 1998), 그리고 IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) 측정망 (Malm *et al.*, 1994; <http://vista.cira.colostate.edu/improve>) 등과 같은 국가적 차원의 측정망을 운영하고 있다. 이러한 측정망의 경우 일반적으로 3일 또는 6일 간격으로 24시간 동안 입자상물질에 대한 시료를 채취하고 있다 (Solomon and Sioutas, 2006). 미국 환경보호청 (US Environmental Protection Agency: US EPA)은 1997년 PM_{2.5}에 대한 대기환경기준 (National Ambient Air Quality Standards: NAAQS)을 마련하고 공표하였으며, PM_{2.5}에 대한 대기 중 농도 현황, 인체에 미치는 영향, 오염원-수용체 (source-receptor)와의 관계 등에 대한 다양한 연구를 수행하고 있다.

그러나 PM_{2.5} 대기환경기준에 대한 정확하고 확실한 이행을 위해서 PM_{2.5}에 대한 좀 더 정확하고 세부적인 대기 중 농도와 그 구성성분에 대한 자료가 필요하게 되었다. 즉, 미국 환경보호청은 시간적, 공간적으로 다양한 범위에서 PM_{2.5}의 농도와 그 구성 성분, 그리고 대기 중에 존재하는 입자상물질의 입자 크기 분포 측정과 관련된 일반적인 측정 방법이 아닌 특별한 측정의 필요성을 느끼게 되었다. 이와 같은 이유로 미국 환경보호청은 1998년에 PM Supersite 프로그램을 수립하여 운영 중이다 (Sioutas *et al.*, 2004). PM Supersite 프로그램의 목적은 첫 번째, 준 실시간 (semi-continuous), 실시간에 초점을 둔 입자상물질의 농도 및 물리·화학적 특성을 확인하는 측정기술의 개발, 평가 및 향상 두 번째, 입자상물질이 인체에 미치는 영향 및 노출평가 연구에 대한 기초자료 제공 세 번째, 입자상물질의 오염원을 파악하여 대기질 개선을 위한 정책 마련 등이다. 이 프로그램에서는 도심지역 대기 중 입자상물질의 물리, 화학적 특성을 심도있게 측정하기 위하여 미국 전역의 몇 개 도심지역을 Supersite로 지정하여 각 지역마다 대기질 측정소 (air monitoring station)를 설치하여 운영하고 있다.

이러한 Supersite는 두 개의 phase로 구분되는데, phase I은 조지아 주의 애틀란타 (Atlanta, GA)와 캘리포니아 주의 프레스노 (Fresno, CA)이며 phase II는 매릴랜드 주의 볼티모어 (Baltimore, MD), 캘리포니아 주의 프레스노 (Fresno, CA), 텍사스 주의 휴스턴 (Houston, TX), 캘리포니아 주의 로스앤젤레스 (Los Angeles,

CA), 뉴욕 주의 뉴욕시티 (New York, NY), 필라델피아 주의 피츠버그 (Pittsburgh, PA), 그리고 미주리 주의 세인트 루이스 (St. Louis, MO)로 이루어져 있다. 이 중 미주리 주와 일리노이 주의 경계에 있는 세인트 루이스 도심지역은 미국의 중서부 도심지역을 대표하는 Supersite이다. 이 측정소 역시 다른 Supersite와 마찬가지로 도심지역 입자상물질의 물리, 화학적 특성에 대한 시, 공간적 분포를 제공하여 인체에 미치는 영향과 그 영향을 줄이기 위한 제어 대책 및 정책을 수립하기 위하여 설치되었다. 이 지역은 지리적 위치 때문에 수십 년 전부터 세인트 루이스 도심지역에 대한 대기질 연구가 활발히 수행되었으며 (US EPA, 1981) 특히, 이 지역의 대기질에 영향을 미치는 오염원의 기여도 추정연구가 Gatz (1978), Alpert and Hopke (1981), Liu *et al.* (1982), Chang *et al.* (1988), Rheingrover and Gordon (1988), 그리고 Glover *et al.* (1991) 등에 의해 활발히 수행된 바 있다. 또한 최근에는 세인트 루이스 Supersite에서 측정된 24시간 평균 PM_{2.5} 자료를 이용한 기여도 추정연구 (Lee *et al.*, 2006)와 RAPS (regional air pollution study) 연구의 일환으로 수행되었던 세인트 루이스의 10개 측정소에서 채취된 거대입자 (coarse particle; RAPS의 경우는 PM_{20-2.4}) 자료를 이용한 각 오염원의 기여도 추정 연구 (Hwang *et al.*, 2008) 등이 수행되었다.

본 연구에서는 미국 Supersite 중의 하나인 세인트 루이스에서 2001년과 2002년에 1시간 간격으로 준 실시간 PM_{2.5} 자료를 채취하였으며, 이 자료에 대한 무기원소, 이온성분, 그리고 탄소성분 등에 대한 분석을 수행하였다. 이러한 자료를 바탕으로 본 연구지역에 존재하는 각 오염원의 확인 및 각 오염원의 정량적 기여도를 추정하고자 하였다. 이를 위하여 수용모델 중에서 최근에 전 세계적으로 여러 연구자에 의해 가장 많이 사용되고 있는 PMF (positive matrix factorization) 모델을 적용하였으며, 각 오염원의 기여도 결과와 기상자료를 비모수 회귀 모델 (NPR: nonparametric regression)의 입력 자료로 이용하여 각 오염원의 위치를 파악하고자 하였다.

2. 연구방법 및 내용

2.1 시료채취 및 분석방법

준 실시간 PM_{2.5} 시료는 미국 Supersite 중의 하나

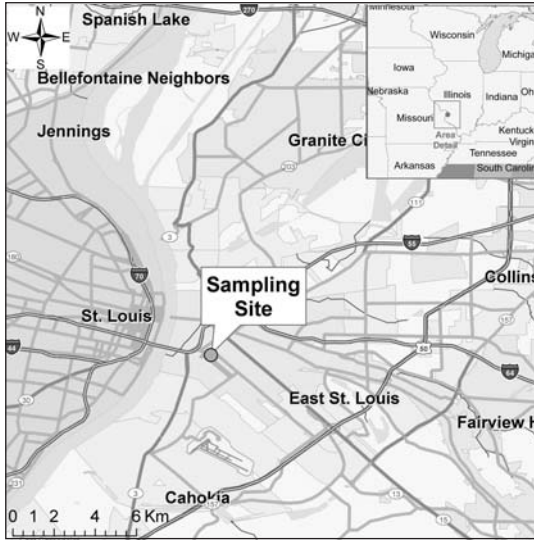


Fig. 1. Location of the St. Louis-Midwest Supersite in East St. Louis (Illinois) including St. Louis metropolitan area.

인 미주리 주의 세인트 루이스(위도: 38.6122; 경도: -90.1603)에서 채취하였다(그림 1). 이 장소는 지리적 조건에 의해 다수의 고속도로를 비롯한 교통망이 잘 발달되어 있고, 왼쪽으로는 미시시피강이 흐르고 있으며 세인트 루이스 도심지역이 위치해 있다. 채취 기간은 2001년 6월(6월 22일~6월 28일), 2001년 11월(11월 7일~11월 13일), 그리고 2002년 3월(3월 19일~3월 25일)이며, 1주일 간격으로 3회 채취하였다. 시료 채취기간 동안 1시간 간격으로 총 504개의 시료가 채취되었다. $PM_{2.5}$ 시료의 분진농도는 CAMM (continuous ambient mass monitor)를 이용하여 평균 0.3 L/min의 유량으로 1시간 간격으로 측정하였다. 이 장치는 유입구에 $PM_{2.5}$ impactor가 설치되어 있고 이 곳을 통과한 $PM_{2.5}$ 시료는 여지 테이프 운송 시스템(filter-tape transportation system)의 여지 테이프(PTFE teflon membrane filter, 3 μ m pore size, Millipore Co.) 위에 채취되어 분진농도를 측정하게 된다. 이 채취장비에 대한 자세한 내용은 다음의 문헌을 참고할 수 있다(Babich *et al.*, 2000). 무기원소 분석을 위하여 SEAS (Semi-continuous Elements in Aerosol System)를 이용하여 시료를 채취하였으며, 채취된 시료는 AAS를 이용하여 준 실시간으로 Al, As, Cd, Cr, Cu,

Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Zn 등과 같은 총 11개의 무기원소를 분석하였다. 원소탄소와 유기탄소(EC/OC)의 분석은 ACE-ASIA 분석법(NIOSH/TOT 분석법)을 이용하여 Sunset사의 현장용 EC/OC 분석장치로 측정하였다. 또한 이온성분의 경우는 PILS (particle-into-liquid sampler)를 이용하여 준 실시간 SO_4^{2-} , NO_3^- 농도를 분석하였다. 분석 방법에 관한 자세한 사항은 다음의 문헌을 참고할 수 있다(US EPA, 2007).

연구지역에서 1시간 간격으로 채취된 총 504개의 시료 중 총 427개 시료의 화학성분(총 15개 항목)을 입력자료로 활용하여 PMF 모델링을 수행하였다. 모델링 수행 시 FPEAK와 FKEY를 이용하여(Hwang and Hopke, 2007) 각 오염원을 확인하고 각 오염원의 정량적 기여도를 추정하였다.

2.2 PMF 모델링

오염원분류표(source profile)의 부재 시, 각 오염원의 정량적 기여도를 파악할 수 있는 PMF (positive matrix factorization) 모델이 Paatero (1997)에 의해 개발되었다. PMF 모델은 오염원분류표와 기여도의 값들이 항상 양의 값으로 계산되며, 개개 자료의 최소 자승값이 최소가 되게 하는 (least-squares minimization) 알고리즘을 바탕으로 하고 있어 여타의 다른 수용모델에 비교하여 강력한 기능을 가지고 있다. PMF 모델의 적용은 개개의 측정자료에 대한 오차추정(error estimate)에 의존한다. PMF 모델의 적용은 보통 2차원 행렬과 3차원 행렬로 가능하며 예를 들어 2차원 PMF 모델식은 식(1)과 같이 나타낼 수 있으며 이를 식(2)와 같이 간단히 나타낼 수 있다(황인조 등, 2008).

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

$$i=1, \dots, n; j=1, \dots, m; k=1, \dots, p$$

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

여기서 행렬 X는 차원이 $n \times m$ 인 자료 행렬로서 n은 시료의 수, m은 분석 항목을 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 수(오염원의 수)

를 나타낸다. F 행렬의 행(row)은 특정 오염원에 대한 오염원분류표(source profile)를 나타내며 이에 대응하는 G 행렬의 열(column)은 특정오염원에 대한 배출량 즉, 각 측정기간에 대한 오염원의 강도(strength)를 의미한다. 일반적으로 G 행렬은 오염원 기여도를 의미하며, G 행렬의 값들을 인자 점수(factor score)라 한다.

PMF 모델링의 장점 중 하나는 검출한계 이하의 자료 또는 결측치(missing data)와 같은 잡음치(noisy data)를 다른 값으로 대체할 수 있다는 것이다(Polissar *et al.*, 1998). 즉, 측정 농도값이 검출한계 이하의 값이라면 MDL (method detection limit)/2 값으로, 그리고 그에 대응하는 오차행렬의 값은 (5×MDL)/6 값으로 대체할 수 있다. 또한 측정 농도값이 결측치일 경우, 기하평균으로, 그리고 그에 대응하는 오차행렬의 값은 기하평균의 4배에 해당하는 값으로 대체할 수 있다(Hwang and Hopke, 2006).

인자의 회전을 수행하기 위하여 FPEAK 변수를 사용한다. 즉, FPEAK 변수를 이용한 인자의 회전은 전통적인 인자분석(factor analysis)에서의 varimax 회전과 유사한 기능을 수행한다. 경험적으로 FPEAK값이 양수일 때 물리적으로 좀 더 합리적인 모델링 결과를 얻을 수 있지만, 음수일 때도 좋은 모델링 결과를 얻는 경우가 있다. 최적의 FPEAK값 선택은 특별한 지침이 존재하는 것이 아니라 연구자의 시행착오에 의해 결정하는 것이다. 한편, 실제 오염원분류표와 비교하여 PMF 모델에 의해 계산된 오염원분류표에서 특정 오염원의 특정 항목이 실제 오염원분류표와 비교하여 유사하지 않을 경우 타당한 오염원분류표를 획득하기 위하여 FKEY를 사용한다. FKEY 행렬은 F 행렬과 같은 차원(p×m)으로서 특정 오염원의 특정 항목의 분율을 줄이기(pull down) 위해 1부터 9까지의 정수값을 사용한다(Hwang and Hopke, 2007).

**2.3 비모수 회귀 모델
(NPR: Nonparametric regression)**

비모수 회귀 모델은 수용모델링 분야에서 Henry *et al.* (2002)에 의해 미국 Texas 주 Houston의 두 측정 장소에서 풍향과 cyclohexane 농도와와의 관계를 평가하여 cyclohexane의 오염원 위치를 파악한 연구에 사용된 바 있으며, 그 외에도 여러 연구자에 의해 비모수 회귀 모델을 이용한 오염원의 위치파악 연구가

수행된 바 있다(황인조 등, 2008; Kim and Hopke, 2004; Zhou *et al.*, 2004). 비모수 회귀 모델은 풍향, 풍속의 함수로서 특정 오염물질의 농도값을 예측하여 오염원의 위치를 확인할 수 있으며, 또한 통계적으로 신뢰구간(confidence intervals)을 계산할 수 있다. 식(3)에 의해 θ 에서의 예측농도값 C를 구할 수 있다.

$$\bar{C}(\theta, \Delta\theta) = \frac{\sum_{i=1}^n K((\theta - W_i)/\Delta\theta) C_i}{\sum_{i=1}^n K((\theta - W_i)/\Delta\theta)} \quad (3)$$

$$K(x) = (2\pi)^{-1/2} \exp(-0.5x^2) \quad (4)$$

여기서, n은 총 시료의 수를 나타내며, W_i와 C_i는 i번째 시료의 풍향과 측정 농도값을 의미한다. 또한 $\Delta\theta$ 는 평활 변수(smoothing parameter)를 의미하는데, 이 값이 너무 작을 경우 의미가 없는 작은 피크(peak) 값들이 많이 발생하게 된다. 측정 농도값에 다른 가중치를 주기 위해 사용하는 Gaussian kernel 함수(K)는 식(4)와 같이 나타낼 수 있다. 예측 농도값이 계산될 때 95% 신뢰구간에 대한 값들도 동시에 계산이 된다. 그리고 CPF(conditional probability function) 값의 계산과 마찬가지로 풍속이 1m/sec 이하인 경우 계산 시 제외하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 모델링 입력자료

PMF 모델링에서 가장 첫 번째 단계는 원자료에 대한 screening 과정을 통하여 모델링에 입력할 시료와 항목들을 선정하는 과정이다. 본 연구에서 채취된 504개의 시료 중 분진농도와 모든 항목의 농도가 결측치인 69개의 자료를 제외하고 최종적으로 427개의 원자료를 선택하였다. 두 번째 단계에서는 PMF 모델링에 입력할 항목들을 선정하기 위하여 각 항목에 대한 signal-to-noise (S/N ratio) 분석(Paatero and Hopke, 2003)을 수행하였다. 특정 항목의 S/N ratio 값이 0.2 이하일 경우, 그 항목은 PMF 모델링 시 제외하였으며, 0.2 < S/N ratio < 2 (weak 변수)일 경우에는 PMF 모델링에서 그 영향을 줄이기 위하여 down-weighting을 수행한다. 본 연구에서는 Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Zn, SO₄²⁻, NO₃⁻, OC, 그리고 EC 등과 같은 15개 항목을 입력자료로 선택하였으

Table 1. Summary statistics for the PM_{2.5} (µg/m³) and chemical species concentrations (ng/m³) in the St. Louis Super-site.

	A.M ^a	S.D ^b	G.M ^c	Min.	Max.	No. of BDL (%)	S/N Ratio
PM _{2.5}	28.72	17.41	24.92	10.21	107.21		
Al	24.40	37.93	14.47	1.90	547.21	31 (7.1)	87.3
As	4.35	14.43	1.44	0.02	172.67	33 (7.6)	1869.8
Cd	1.36	3.41	0.53	0.02	34.74	17 (3.9)	859.9
Cr	0.24	0.26	0.18	0.03	2.84	68 (15.6)	29.2
Cu	26.33	127.59	4.69	0.54	1653.87	39 (9.0)	270.5
Fe	32.15	36.86	22.92	1.71	452.59	0 (0.0)	–
Mn	4.22	10.31	2.51	0.17	165.61	0 (0.0)	–
Ni	1.00	4.69	0.51	0.09	93.96	68 (15.6)	34.1
Pb	13.94	25.10	7.10	0.58	236.08	3 (0.7)	6377.6
Se	0.87	0.64	0.68	0.01	4.02	26 (6.0)	705.9
Zn	40.08	70.76	21.89	3.58	1072.90	47 (10.8)	50.6
SO ₄ ²⁻	4175.85	3709.08	2875.56	319.95	16943.44	118 (27.1)	5454.4
NO ₃ ⁻	2181.26	1974.31	1328.01	21.55	10261.45	183 (42.1)	737.1
OC	5028.27	6208.64	3260.12	250.00	71230.00	85 (19.5)	42.9
EC	805.96	742.58	540.64	250.00	6380.00	207 (47.6)	2.5

a: Arithmetic mean, b: Standard deviation, c: Geometric mean

며, weak 변수는 없는 것으로 조사되었다. 시료채취기간 동안의 각 항목에 대한 산술평균, 표준편차, 기하평균, 최소, 최대 농도, 검출한계 미만의 시료 수, S/N ratio 값 등을 표 1에 제시하였다.

3.2 오염원 기여도 및 오염원의 위치 추정

본 연구에서는 최적의 오염원 수를 결정하기 위하여 또한 물리적으로 가장 합리적인 모델링 결과를 산출하기 위하여 오염원의 수를 변경하며 모델링을 수행하였으며 FPEAK 값이 -0.4일 때 최적의 오염원 수를 9개로 정하였다. 실제 단위의 오염원분류표와 각 오염원의 기여도를 산출하기 위하여 PM_{2.5} 농도 값을 종속변수로 하여 다중회귀 분석(MLR: multiple linear regression)을 수행하였으며, 자세한 절차 및 방법은 다음의 문헌을 참고할 수 있다(황인조와 김동술, 2003; Hopke *et al.*, 1980). 전술한 바와 같은 과정을 거쳐 9개 오염원의 오염원분류표와 시료채취기간 동안의 각 오염원의 기여도를 그림 2와 그림 3에 나타내었다. 또한 표 2에는 각 오염원에 대한 시료채취기간 동안의 월별 평균 기여도를 나타내었다. 수용모델링에서 각 오염원의 기여도 파악과 더불어 오염원의 위치를 파악하는 것도 중요하다. 일반적으로 지역 규모(local scale)의 오염원 위치를 파악하기 위해서는 CPF(conditional probability function) 모델과 비모

Table 2. Average monthly source contributions for the St. Louis Supersite.

	Source apportionment (µg/m ³)			
	June	Nov.	Mar.	AVG.
Gasoline vehicle	0.11	0.50	0.61	0.41
Road dust	0.46	0.07	0.24	0.25
Zinc smelter	0.52	1.28	0.84	0.88
Copper production	0.02	0.18	0.36	0.19
Secondary sulfate	16.74	5.49	5.06	8.98
Diesel emission	0.14	0.42	0.13	0.23
Secondary nitrate	6.58	6.85	9.64	7.74
Iron+steel	2.97	4.66	1.29	2.93
Lead smelter	0.20	0.67	0.40	0.42
PM mass	27.43	20.11	18.57	21.92

수 회귀(nonparametric regression) 모델을 주로 사용하며, 다양한 풍향에 따른 지역규모 오염원의 영향을 파악하기 위하여 PMF에 의해 계산된 각 오염원의 기여도와 수용체에서 측정된 풍향자료를 결합하여 CPF값 및 NPR값을 계산할 수 있다. 이와 같은 과정을 통하여 그림 4에 각 오염원에 대한 비모수 회귀 모델 결과를 도식하여 나타내었다. 또한 연구지역에 존재하는 주요 지역규모의 실제 오염원 위치와 비모수 회귀 모델 결과를 비교하여 그림 5에 나타내었다. 그림 6에는 각 오염원의 평균 기여도를 나타내었다. 측정된 PM_{2.5}의 평균농도는 22.86 µg/m³으로 조사되었

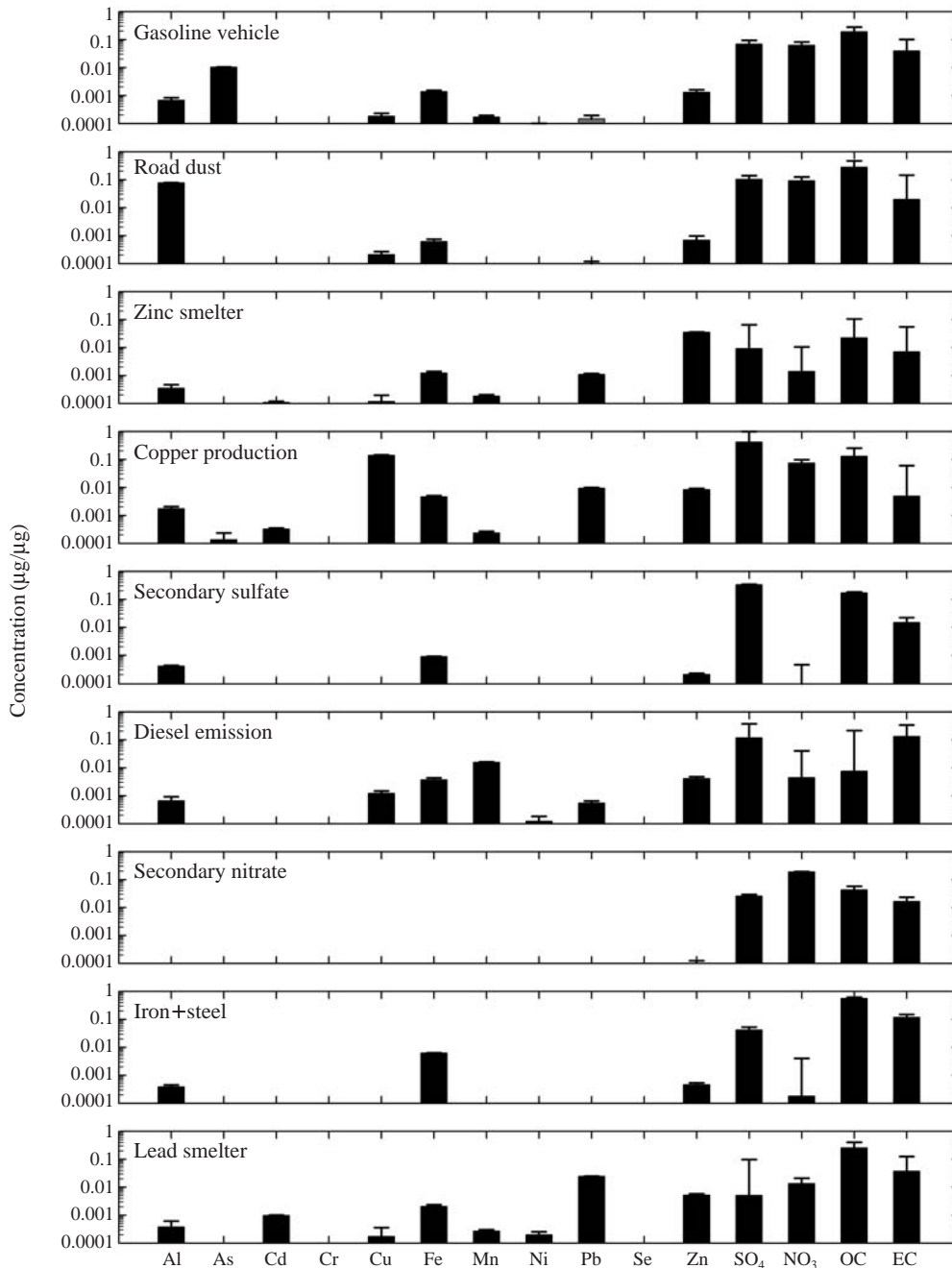


Fig. 2. Source profiles (prediction \pm standard deviation) of the resolved sources measured at the St. Louis-Midwest Supersite.

으며, PMF 모델링에 의해 계산된 PM_{2.5}의 평균농도는 21.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 계산되었다. 본 연구지역의 PM_{2.5}

농도에 영향을 미치는 오염원은 총 9개로 추정되었으며, 이차 황산염 오염원이 40.7% (8.98 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)의 기

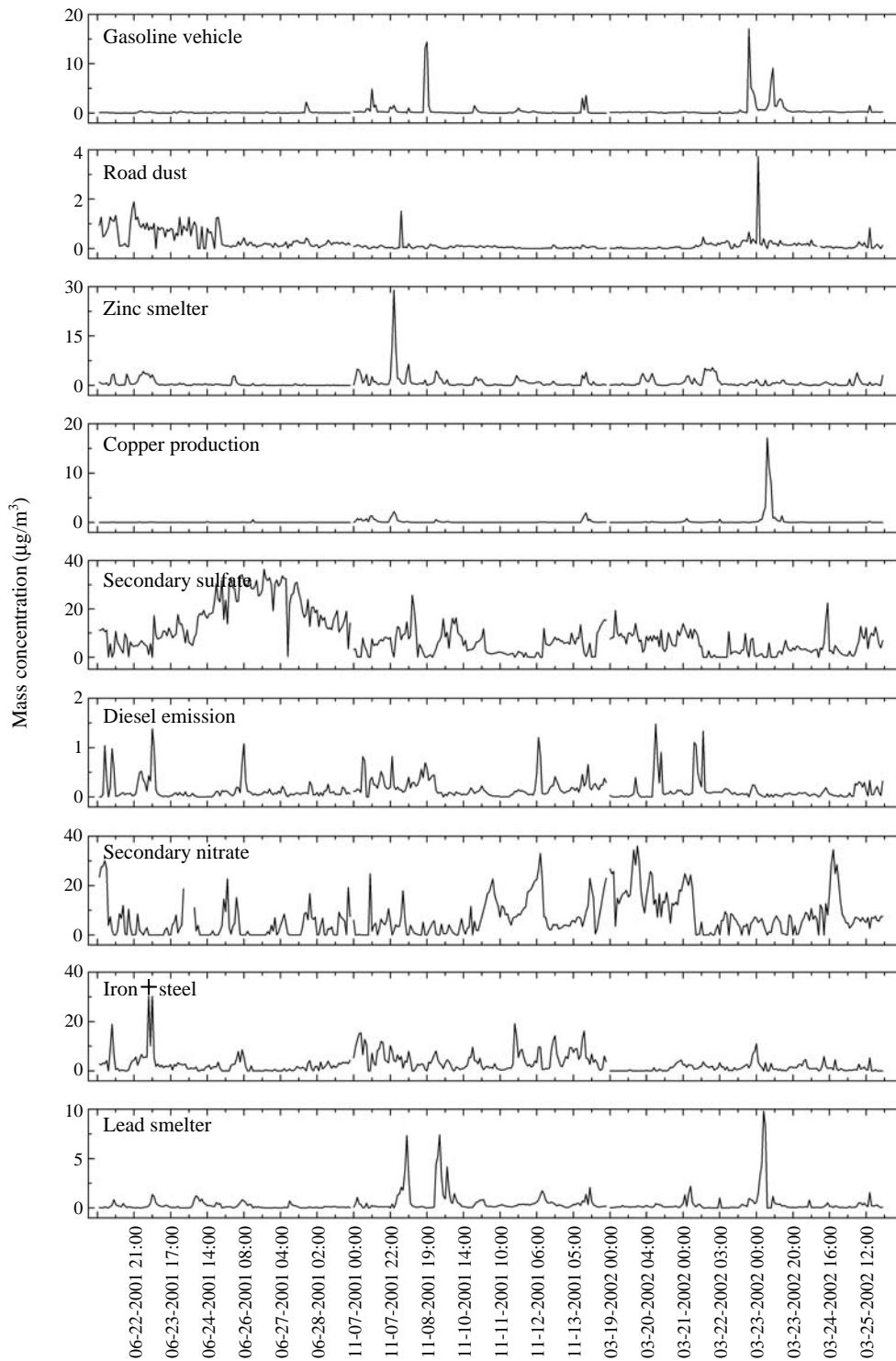


Fig. 3. Temporal variation of source contribution for the St. Louis-Midwest Supersite constructed using the PMF model.

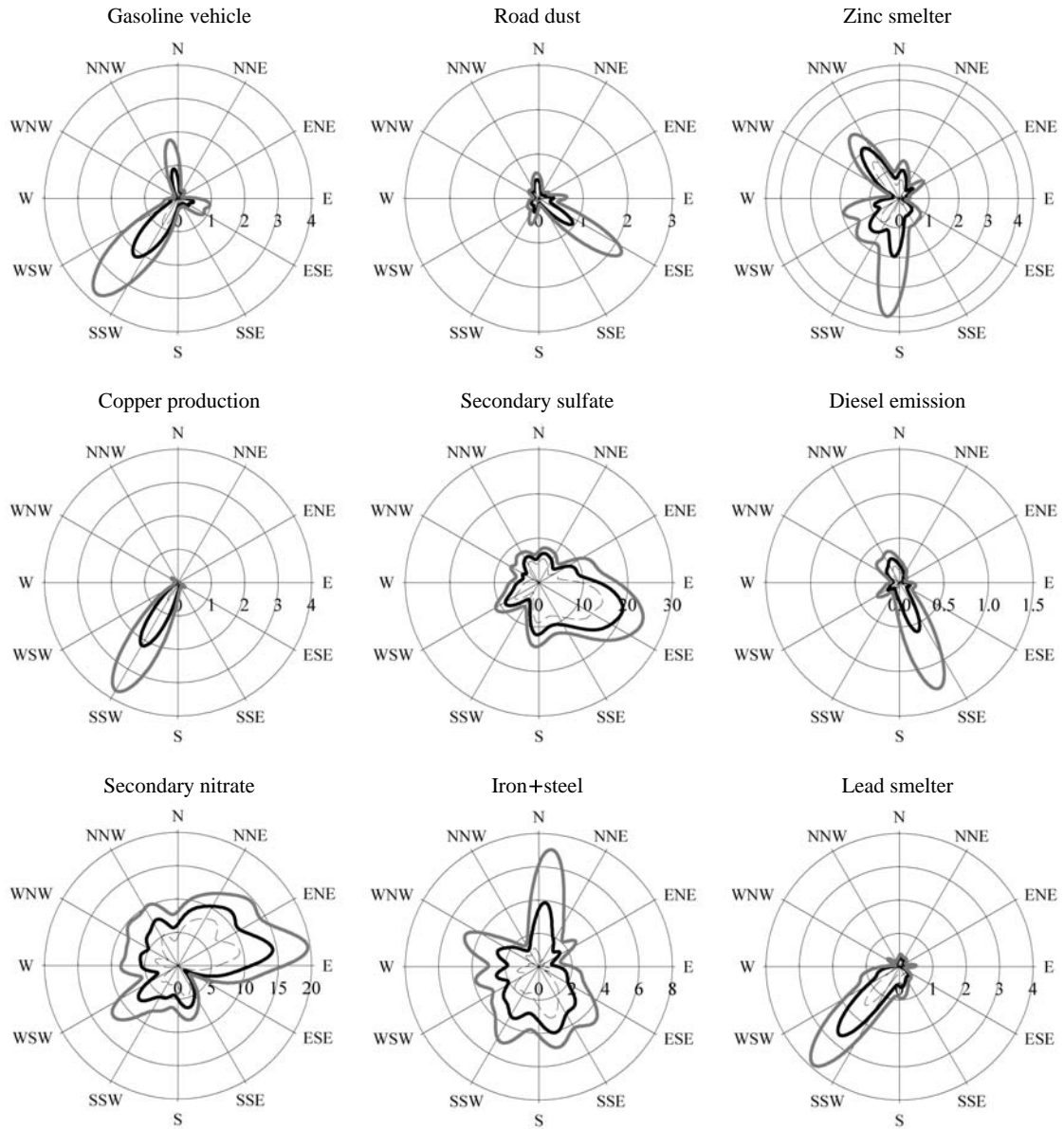


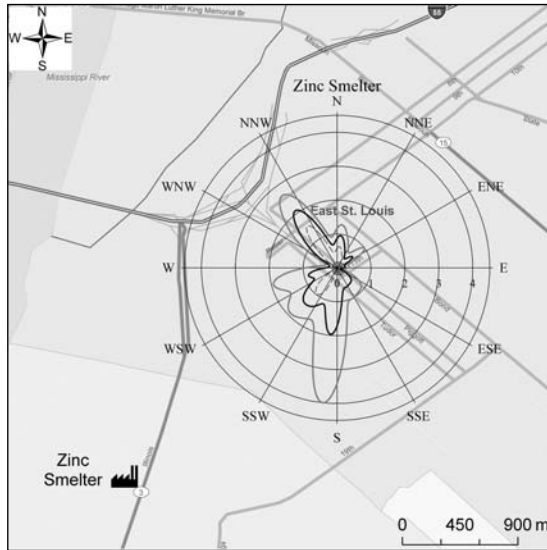
Fig. 4. Nonparametric regression (NPR) results based on source contributions obtained by the PMF analysis of the data from the St. Louis-Midwest Supersite.

여도를 나타내어 연구지역의 PM_{2.5} 농도에 가장 많은 영향을 미치는 것으로 조사되었다. 그 다음으로는 이차 질산염 35.1% (7.74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 철강 산업 (iron+steel) 오염원 13.3% (2.93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 아연 제련 4.0% (0.88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 납 제련 1.9% (0.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 그리고 휘발

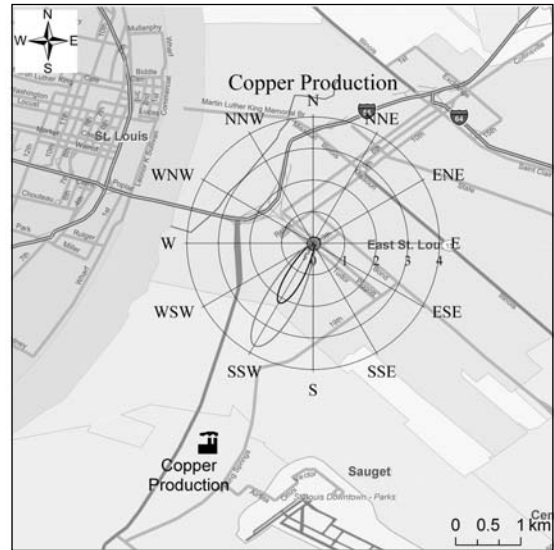
유 자동차 1.9% (0.41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 등의 순으로 기여도를 나타내었다.

첫 번째 오염원은 OC, EC, NO_3^- , SO_4^{2-} , Al, As, 그리고 Zn 등이 주로 기여하는 것으로 조사되어 휘발유 자동차 오염원으로 추정하였다. 특히, EC의 기여

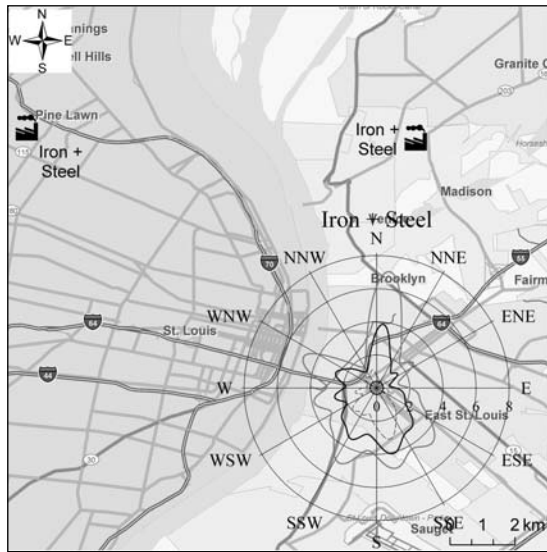
(a) Zinc smelter



(b) Copper production



(c) Iron+steel



(d) Lead smelter

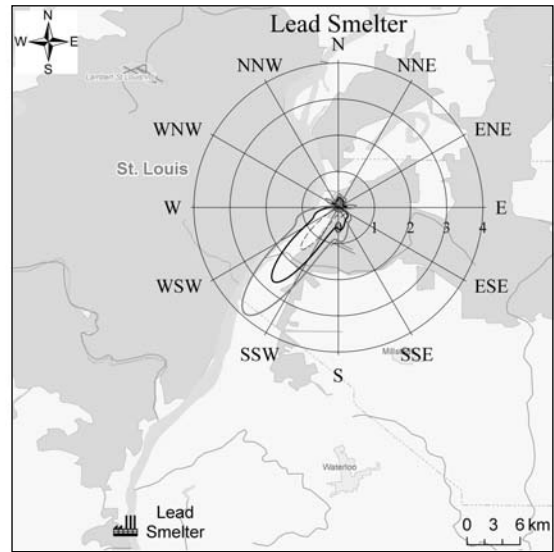


Fig. 5. Comparison of NPR analysis and location of actual local point sources at the St. Louis.

보다는 OC의 기여가 높아 휘발유 자동차로 분류하였다. 시료채취 기간 동안의 평균 기여도는 $0.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1.9%)으로 계산되었으며, 6월의 경우는 $0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 11월은 $0.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 3월은 $0.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 기여도를 나타내는 것으로 조사되었다.

두 번째 오염원은 도로먼지(road dust) 오염원으로

분류하였는데, 이 오염원의 오염원분류표는 휘발유 자동차 오염원분류표와 유사하지만 토양 성분인 Al의 기여가 높은 것으로 조사되었다. 따라서 오염원의 위치를 결정하기 위하여 수행한 비모수 회귀 모델 결과는 휘발유 오염원의 위치와 도로먼지 오염원의 위치가 서로 유사한 것으로 도출되어야 하지만 그림 4

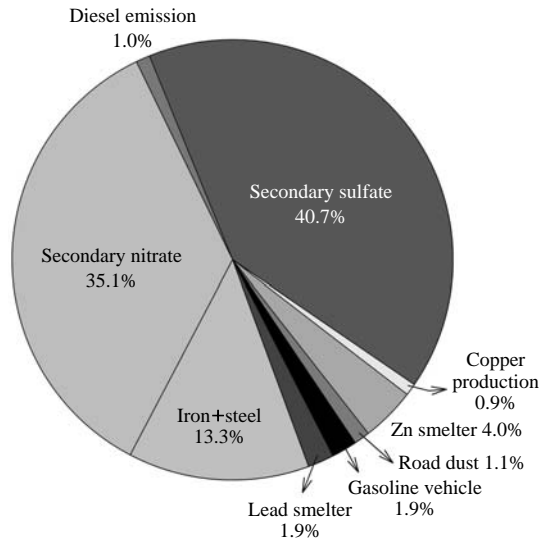


Fig. 6. Average source contributions of the identified sources to PM_{2.5} at the St. Louis Supersite.

에서 두 오염원의 잠재적 위치는 다른 것으로 조사되었다. 한편, 도로먼지 오염원과 경유 자동차 오염원의 잠재적 위치는 거의 유사한 것으로 나타났다. 이와 같은 이유는 채취장소를 둘러싸고 크고 작은 도로들이 지나고 있으며, 본 연구에서 사용한 시료가 하루 평균 자료가 아닌 1시간 평균 자료이기 때문 것으로 사료된다. 도로먼지 오염원의 평균 기여도는 0.25 μg/m³ (1.1%)으로 계산되었으며, 6월 (0.46 μg/m³)에 가장 높은 기여도를 나타내는 것으로 조사되었다.

세 번째 오염원의 경우는 Zn가 주로 기여하였으며, 또한 OC, EC, Fe, SO₄²⁻ 등이 기여하는 것으로 조사되어 아연 제련 (zinc smelter) 관련 오염원으로 결정하였다. 채취기간 동안의 평균 기여도는 0.88 μg/m³ (4.0%)으로 계산되었다. 오염원의 위치를 파악하기 위한 비모수 회귀 모델 결과에서 아연 제련 오염원은 남쪽방향에서 주로 기여하는 것으로 조사되었다(그림 5(a)). 채취 장소에서 남남서 방향으로 약 2.3km 정도 떨어진 위치에 Big River Zinc Corporation이라는 아연 제련 공장(PM_{2.5} 배출량 190.6 ton/yr; SO₂ 배출량 2552.0 ton/yr)이 위치하고 있어 비모수 회귀 모델 결과와 아주 잘 일치하는 것으로 판단된다. 특히, 이 공장의 경우는 미국의 EPA에서 대기오염 방지법 (Clean Air Act)을 위반한 회사로 언급한 바가 있어

중요한 의미를 갖는 오염원이다.

네 번째 오염원은 구리 생산 관련 오염원으로 결정하였으며 주로 기여하는 항목은 Cu, SO₄²⁻, OC 등으로 조사되었다. 그림 5(b)에서, 구리 생산 오염원은 시료 채취장소의 남남서 방향에 존재할 것으로 조사되었다. 시료 채취 장소에서 남남서 방향으로 약 2.5 km 떨어진 곳에 (즉, 아연 제련 공장 아래쪽) 구리 생산 공장이 위치해 있어 비모수 회귀 모델 결과와 실제 오염원의 위치는 아주 정확하게 일치하는 것으로 나타났다. 이 구리 제조 공장(Cerro Copper Production Company)은 PM_{2.5}를 연간 82.3톤, SO₂를 연간 70.5톤 정도 배출하는 것으로 알려져 있으며 미국 내에서 구리 관을 생산하는 가장 큰 공장 중의 하나이다. 연구기간 동안의 평균 기여도는 0.19 μg/m³ (0.9%)으로 계산되었으며, 6월에 0.02 μg/m³, 11월은 0.18 μg/m³, 3월은 0.36 μg/m³의 기여도를 나타내는 것으로 조사되었다.

다섯 번째 오염원은 SO₄²⁻, OC, EC 등이 주로 기여하여 2차 황산염 오염원으로 결정하였다. 시료채취기간 동안의 평균 기여도는 8.98 μg/m³ (40.7%)으로 계산되어 오염원 중 가장 큰 기여도를 나타내었다. 이러한 결과는 연구지역 주변의 지역적 규모 오염원에서 다량의 SO₂가 배출되어 2차 황산염으로 변환되어 영향을 미치는 것으로 사료된다. 한편 월별 기여도에서 6월의 경우는 16.74 μg/m³, 11월은 5.49 μg/m³, 3월은 5.06 μg/m³의 기여도를 나타내는 것으로 조사되어 여름철의 태양 빛에 의한 광화학 반응에 의해 2차 황산염이 주로 생성된다는 연구 결과와 일치하였다. 가스상 SO₂가 입자상으로 변환되는 변환율은 시간당 1% 정도이며, 변환율에 영향을 미치는 인자들은 온도, 일조량, 상대습도 등이며 이러한 변환은 겨울철보다는 여름철에, 밤 시간보다는 낮 시간대에, 습도가 낮은 상태보다는 습도가 높은 상태에서 더 잘 발생한다(US EPA, 1999). 특히, 6월의 경우 거의 60%에 가까운 기여도를 보이고 있어 본 연구지역의 여름철 주요 오염원으로 판단되며, 본 연구지역의 일평균 자료를 이용한 기여도 추정 연구에서도 2차 황산염의 기여도가 평균 52% 정도의 기여도를 나타내는 것으로 보고된 바 있다(Lee *et al.*, 2006).

여섯 번째 오염원에 주로 기여하는 항목은 EC, OC, SO₄²⁻, NO₃⁻, Zn, Fe, 그리고 Cu 등으로 조사되어 경유 자동차로 분류하였다. 경유 자동차 오염원과 휘발

유 자동차 오염원의 차이는 EC와 OC의 분율 차이에 있다. 즉, 경유 자동차 오염원의 경우는 일반적으로 EC의 분율이 OC의 분율보다 높다. 또한 Zn는 자동차 오일의 혼합물, Cu와 Fe은 브레이크 패드 또는 자동차 머플러에서 발생하는 것으로 알려져 있다 (Hwang and Hopke, 2006). 경유 자동차 오염원의 월별 평균 기여도는 6월의 경우 $0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 11월은 $0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 3월은 $0.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 기여도를 나타내었으며, 시료채취 기간 동안의 평균 기여도는 $0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1.0%)으로 조사되었다. 자동차 관련 오염원 (휘발유 및 경유 자동차)의 경우 시료채취 기간 동안 기여도의 큰 변동 없이 대부분 일정한 기여도를 나타내었다.

일곱 번째 오염원의 경우는 주로 NO_3^- 가 기여하고 SO_4^{2-} , OC, EC 등이 기여하는 것으로 조사되어 2차 질산염 오염원으로 결정하였으며 평균 기여도는 $7.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (35.1%)으로 조사되었다. 일반적으로 2차 질산염은 낮은 온도와 높은 습도하에서 2차 질산염 입자의 생성이 활발한 것으로 알려져 있다 (Hwang and Hopke, 2007). 즉, 일반적으로 겨울철에 높은 기여도를 나타내는데, 본 연구의 경우는 3월 ($7.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 기여도가 6월 ($6.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 11월 ($6.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 기여도에 비해 높은 것으로 조사되었다. Lee *et al.* (2006)의 연구에 의하면 일평균 $\text{PM}_{2.5}$ 자료를 이용하여 기여도 추정을 수행한 경우 여름철과 가을철에 비해 겨울철과 봄철에 더 높은 기여를 하는 것으로 보고된 바 있다.

여덟 번째 오염원은 철강 산업 (iron+steel) 오염원으로 분류하였는데, Fe, OC, EC, 그리고 SO_4^{2-} 등이 기여하는 것으로 조사되었다. 연구기간 동안의 평균 기여도는 $2.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (13.3%)으로 계산되었다. 오염원의 위치를 추정하기 위한 비모수 회귀 모델 결과(그림 5(c))에서 철강 산업 오염원은 북쪽 방향과 북서 방향에 존재할 것으로 조사되었는데, 실제 오염원의 위치 역시 연구지역의 북쪽 방향으로 9 km, 북서 방향으로 11.5 km에 위치하는 것으로 나타났다.

마지막 아홉 번째 오염원은 Pb이 주로 기여하였으며 OC, EC, NO_3^- , SO_4^{2-} 등이 일정 부분 기여하는 것으로 조사되어 납 제련 오염원으로 분류하였다. 월별 평균 기여도는 6월의 경우는 $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 11월은 $0.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 3월은 $0.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 기여도를 나타내는 것으로 조사되었다. 납 제련 공장의 경우는 시료채취

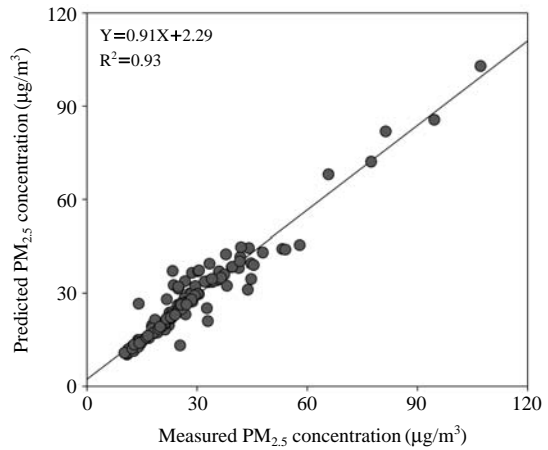


Fig. 7. Comparison of measured $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations and predicted $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations at the St. Louis-Midwest Supersite.

장소에서 남남서 방향으로 약 40 km 떨어진 곳에 위치하고 있는데, 이 공장은 미국에 유일한 1차 납 제련 공장이다. 그림 5(d)의 비모수 회귀 모델 결과는 실제 납 제련 공장의 위치와 아주 정확하게 일치하는 것으로 나타났다.

마지막으로 그림 7에 실제 측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 농도값과 모델링된 $\text{PM}_{2.5}$ 농도값에 대한 산포도 (scatter plot)와 모델링된 값이 얼마나 실제 농도값을 설명하는가를 나타내는 결정계수 (R^2) 값을 나타내었다. 실제 농도값의 변이가 PMF 모델에 의해 모델링된 값의 약 93%를 설명하고 있으며, 모델링 결과가 아주 양호한 결과를 나타내는 것으로 사료된다. 본 연구는 준 실시간 (1시간 평균) 자료를 이용한 오염원 기여도 추정 결과이기 때문에 일평균 자료를 이용한 오염원 기여도 추정 연구 결과와 어느 정도 다른 결과를 나타낼 가능성도 존재한다. 일부 오염원의 경우 (휘발유 자동차, 경유 자동차, 도로먼지 오염원 등)는 일반적인 기여도 분포 패턴과 약간의 상이한 결과를 나타내고 있지만 본 연구의 결과는 반대로 특정 시간대 또는 특정 사건에 의한 기여도 정도를 파악할 수 있다는 점에서 그 의의가 있다고 사료된다. 즉, 본 연구지역 24시간 측정 자료의 기여도 결과와 1시간 자료를 이용한 기여도 추정 결과와의 비교 연구를 추후 시행한다면 본 연구 결과의 타당성이 크게 향상될 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 미국의 Supersite 중 하나인 Missouri 주의 St. Louis에서 2001년 6월과 11월, 그리고 2002년 3월에 1시간 간격으로 PM_{2.5} 자료를 채취하여 무기 원소, 이온성분, 그리고 탄소성분 등에 대한 분석을 수행하였으며, 이 자료를 이용하여 본 연구지역의 오염원 확인과 각 오염원의 기여도를 추정하기 위하여 PMF 모델링을 수행하였다. 또한 각 오염원의 기여도 결과와 기상자료를 비모수 회귀 모델의 입력 자료로 이용하여 지역규모의 오염원 위치를 파악하고자 하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

본 연구지역의 PM_{2.5} 오염원 확인 결과, 연구지역의 대기질에 영향을 미치는 PM_{2.5} 오염원은 휘발유 자동차, 도로먼지, 아연 제련, 구리 생산, 2차 황산염, 경유 자동차, 2차 질산염, 철강 산업, 그리고 납 제련 오염원 등과 같은 9개 오염원이 확인되었다. 특히, 본 연구 지역의 경우는 공업 도시로서 철, 비철 산업과 같은 지역 규모 오염원들이 확인되었다. 연구기간 동안의 전체 평균 기여도는 2차 황산염, 2차 질산염이 각각 40.7%, 35.1%의 기여도를 나타내어 연구지역의 PM_{2.5} 농도에 가장 많은 영향을 미치는 것으로 조사되었으며, 다음으로는 철강 산업 13.3%, 아연 제련 4.0%의 순으로 기여도를 나타내었다.

또한, 전술한 바와 같이 본 연구지역은 상대적으로 다른 지역에 비해 더 많은 철, 비철 산업과 같은 지역 규모 오염원들(아연 제련, 구리 생산, 철강 산업, 그리고 납 제련 오염원 등)이 확인되었으며, 이러한 모델링 결과와 실제 지역 규모 오염원의 위치를 비교하기 위하여 비모수 회귀 모델을 적용하였으며, 비모수 회귀 모델 결과와 지역 규모 오염원들의 실제 위치는 정확하게 일치하였다. 따라서 연구지역의 특성상 실제 오염원의 위치를 파악할 수 없을 경우 기여도 결과와 기상자료를 결합한 비모수 회귀 모델(또는 CPF 모델)을 이용하면 오염원의 위치를 파악하는데 효과적인 방법이 될 것으로 사료된다.

본 연구는 일평균 자료를 이용한 오염원 기여도 추정 연구와 달리 준 실시간(1시간 측정 결과) 자료를 이용하여 오염원의 기여도를 추정한 연구로서 그 의의가 있다고 할 수 있다. 즉, 준 실시간 자료를 이용한 오염원의 기여도 추정 연구는 일평균 자료를 이

용한 오염원 기여도 추정 연구에 비해 시간적 해상도가 높아지기 때문에 대기질에 영향을 미치는 각 오염원에 대한 관리 대책 및 제어 전략을 좀 더 구체적으로 세분화하여 수립할 수 있다. 그러나 자료의 제한성 및 분석 항목의 제한성(1주일 간격으로 3회 측정에 다른 자료의 부족, 충분하지 못한 항목의 분석)에 의해 일부 오염원(휘발유, 경유 자동차, 도로먼지)의 경우는 오염원의 확인 및 기여도의 추정에 어려움이 존재하였다. 이러한 문제점들이 해결되면 전술한 바와 같이 자료의 시간적 해상도 향상에 따라 각 오염원의 구체적인 기여도 추정 연구가 가능할 것으로 판단된다. 마지막으로 본 연구 결과는 측정 장소와 유사한 우리나라 대도시 지역(특히 공업 지역)의 PM_{2.5} 오염원 및 각 오염원의 기여도 추정 연구에 도움이 될 것이며, 향후 우리나라에도 PM_{2.5}에 대한 대기환경 기준이 마련되면 효율적인 제어 정책을 수립하는데 기여할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2007학년도 대구대학교 학술연구비 지원 과제(과제 번호: 20070548)의 일환으로 또한 미국 EPA의 지원 과제(과제 번호: EP07-D000205)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 황인조, 김동술(2003) PMF 모델을 이용한 대기 중 PM-10 오염원의 확인, 한국대기환경학회지, 19(6), 701-717.
- 황인조, 김동술, P.K. Hopke(2008) 미국 서부 해안 IMPROVE 측정소에 대한 대기 중 PM_{2.5}의 오염원 기여도 추정, 한국대기환경학회지, 24(1), 30-42.
- Alpert, D.J. and P.K. Hopke (1981) A determination of the sources of airborne particles collected during the Regional Air Pollution Study, Atmospheric Environment, 15, 675-687.
- Babich, P., P.Y. Wang, G. Allen, C. Sioutas, and P. Koutrakis (2000) Development and evaluation of a continuous ambient PM_{2.5} mass monitor, Aerosol Science and Technology, 32, 309-324.
- Chang, S.N., P.K. Hopke, G.E. Gordon, and S.W. Rheingrover

- (1988) Target-transformation factor analysis of airborne particulate samples selected by wind-trajectory analysis, *Aerosol Sci. Technol.*, 8, 63-80.
- Gatz, D.F. (1978) Identification of aerosol sources in the St. Louis area using factor analysis, *Journal of the Applied Meteorology*, 17, 600-608.
- Glover, D.M., P.K. Hopke, S.J. Vermette, S. Landsberger, and D.R. D'Auben (1991) Source apportionment with site specific source profiles, *Journal of Air & Waste Management Association*, 41, 294-305.
- Henry, R.C., Y.-S. Chang, and C.H. Spiegelman (2002) Location nearby sources of air pollution by nonparametric regression of atmospheric concentrations on wind direction, *Atmospheric Environment*, 36, 2237-2244.
- Hopke, P.K., R.E. Lamb, and D.F.S. Natusch (1980) Multielemental characterization of urban roadway dust, *Environmental Science Technology*, 14, 164-172.
- Hwang, I.J. and P.K. Hopke (2006) Comparison of source apportionments of fine particulate matter at two San Jose STN sites, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 56, 1287-1300.
- Hwang, I.J. 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.
- Hwang, I.J., P.K. Hopke, and J.P. Pinto (2008) Source apportionment and spatial distributions of coarse particles during the Regional Air Pollution Study, *Environmental Science and Technology*, 42, 3524-3530.
- Kim, E. and P.K. Hopke (2004) Comparison between conditional probability function and nonparametric regression for fine particle source directions, *Atmospheric Environment*, 38, 4667-4673.
- Lee, J.H., P.K. Hopke, and J.R. Turner (2006) Source identification of airborne PM_{2.5} at the St. Louis-Midwest Supersite, *Journal of Geophysical Research*, 111, D10S10, doi:10.1029/2005JD006329.
- Liu, C.K., B.A. Roscoe, K.G. Severin, and P.K. Hopke (1982) The application of factor analysis to source apportionment of aerosol mass, *American Industrial Hygiene Association*, 43, 314-318.
- Malm, W.C., J.F. Sisler, D. Huffman, R.A. Eldred, and T.A. Cahill (1994) Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States, *Journal of Geophysical Research*, 99(D1), 1347-1370.
- Paatero, P. (1997) Least squares formulation of robust nonnegative factor analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37, 23-35.
- Paatero, P. and P.K. Hopke (2003) Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models, *Analytica Chimica Acta*, 490, 277-289.
- Polissar, A.V., P.K. Hopke, P. Paatero, W.C. Malm, and J.F. Sisler (1998) Atmospheric aerosol over Alaska 2. Elemental composition and sources, *Journal of Geophysical Research*, 103(D15), 19045-19057.
- Rheingrover, S.W. and G.E. Gordon (1988) Wind-trajectory method for determining compositions of particles from major air pollution sources, *Aerosol Sci. Technol.*, 8, 29-61.
- Sioutas, C., S.N. Pandis, D.T. Allen, and P.A. Solomon (2004) Preface: Special issue of *Atmospheric Environment* on findings from EPA's Particulate Matter Super-sites Program, *Atmospheric Environment*, 38, 3101-3106.
- Solomon, P. and C. Sioutas (2006) Continuous and Semi-continuous Methods for PM Mass and Composition, *A & WMA's Magazine for Environmental Managers*, April 2006, 17-23.
- U.S. EPA (1981) Aerosol analysis for the Regional Air Pollution Study, EPA 600/4-81-006, Research Triangle Park, NC.
- U.S. EPA (1997) National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter; Final Rule, 40 CFR Parts 50, 53, and 58; Fed. Regist., July 18.
- U.S. EPA (1998) Guideline on Speciated Particulate Monitoring, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- U.S. EPA (1999) Particulate Matter (PM_{2.5}) Speciation Guidance (Final Draft), U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- US EPA (2007) St. Louis-Midwest fine particulate matter Supersite; Quality assurance final report, No. R-82805801.
- Zhou, L., P.K. Hopke, P. Paatero, J.M. Ondov, J.P. Pancras, N.J. Pekney, and C.I. Davidson (2004) Advanced factor analysis for multiple time resolution aerosol composition data, *Atmospheric Environment*, 38, 4909-4920.