

미국 서부 국립공원 지역의 $PM_{2.5}$ 에 대한 오염원 확인 및 기여도 추정

Source Identification and Estimation of Source Apportionment of Ambient $PM_{2.5}$ at Western National Park Site in USA

황 인 조*

대구대학교 환경공학과

(2009년 7월 29일 접수, 2009년 10월 5일 수정, 2010년 1월 28일 채택)

InJo Hwang*

Department of Environmental Engineering, Daegu University

(Received 29 July 2009, revised 5 October 2009, accepted 28 January 2010)

Abstract

The objective of this study was to estimate the $PM_{2.5}$ source apportionment at the Pinnacles National Monument IMPROVE site in western coastal USA. The PMF was applied to identify the existing sources and apportion the $PM_{2.5}$ mass to each source. To analyze local source impacts from various wind directions, the NPR analysis was performed using source contribution results with the wind direction values measured at the site. Also, PSCF was applied to identify the locations by point sources relative to the back trajectories. A total of 1,634 samples were collected from March 1988 to May 2004 by IMPROVE sampler and 32 chemical species were analyzed by PIXE, PESA, XRF, IC, and TOR methods. The PMF modeling identified seven sources and the average mass was apportioned to gasoline vehicle, secondary sulfate, aged sea salt, secondary nitrate, wood/field burning, diesel emission, and soil, respectively. In this study, the average mass was apportioned to gasoline vehicle (33.0%), secondary sulfate (25.7%), aged sea salt (17.8%), and secondary nitrate (10.1%). Also, this study suggests the possible role for source apportionment study of $PM_{2.5}$ at similar areas such as wilderness, national park, and coastal areas in Korea.

Key words : IMPROVE, $PM_{2.5}$, PMF, Source apportionment, NPR, PSCF

1. 서 론

20세기 후반부터 우리나라를 비롯한 세계 각국들은 인구의 도시 집중화, 산업화 과정에서 야기된 대

기오염 문제를 사회의 중요한 문제로 인식하고 있다. 다양한 인위적 오염원에 의해 대기 중으로 배출된 오염물질은 인체에 심각한 영향을 미치며, 가시광선 산란에 의한 시정악화(visibility degradation) 및 산성침착(acidic deposition) 등과 같은 지역규모의 대기오염 문제를 유발하고 더 나아가 오존층 파괴, 온실효과 등과 같은 지구규모의 대기오염 문제로 심화되고 있다.

*Corresponding author.

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

이와 같은 대기오염 문제는 인간의 건강과 복지에 대한 관심을 고조시키는 계기가 되었으며 다양한 대기오염 문제를 해결하기 위한 기술적, 경제적, 그리고 행정적 투자와 병행하여 대기오염 문제에 대한 연구들을 활성화시키는 계기가 되었다(Hwang and Hopke, 2006).

대기 중에 존재하는 입자상물질 (particulate matter; 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 이해하는데 필요한 기본 연구이다. 미국의 경우는 FRM (Federal Reference Method) 측정망, STN (Speciation Trends Network) 측정망, 그리고 IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) 측정망, PM Supersite 프로그램 등과 같은 국가적 차원의 측정망을 운영하고 있으며, 우리나라의 경우도 다양한 목적의 대기오염 측정망을 운영하고 있다(Hwang, 2009; U.S. EPA 1999, 1998, 1997; Malm *et al.*, 1994). 특히, 미국의 IMPROVE 프로그램은 미국 내의 Class I 지역(약 156개 국립공원 및 산림지역)에 대하여 인위적 대기오염물질에 의한 시정악화를 방지하기 위하여 1985년부터 현재까지 운영 중이다. IMPROVE 프로그램은 Class I 지역의 시정과 입자상물질에 대한 자료 제공, 시정악화를 유발하는 대기오염물질의 화학적 조성 분석, 그리고 국가적 차원의 시정 개선을 위한 장기간 자료축적 및 확보 등과 같은 목적에 의해 운영되고 있다. IMPROVE 프로그램이 운영되는 동안 시야시정에 관련된 연구들이 지속적으로 이루어졌으며, 이와 더불어 입자상물질 채취 장비의 개발 및 개선 작업과 대기오염물질의 화학분석 기술 개발 등이 꾸준히 진행되었다. 또한 장기간에 걸쳐 축적된 자료들을 바탕으로 대기질 관리 정책의 개발, 미세입자(PM_{2.5})를 배출하는 각 오염원의 기여도 추정 연구들이 활발히 수행되었다. 미국의 IMPROVE 측정소는 주로 서부와 동부지역에 위치해 있으며 특히, 캘리포니아 주는 다른 주에 비해 더 많은 측정소(약 17개 장소)가 분포되어 있다. 이러한 모든 측정소에 대한 각 오염원의 정량적 기여도 추정 연구의 진행은 사실상 어려운 문제이며 몇 개의 측정소에 대한 PM_{2.5} 오염원의 기여도 추정 연구는 수행된 바 있다(Hwang *et al.*, 2008; Hwang and Hopke, 2007).

본 연구에서는 미국 서부 해안지역에 위치한 Pinnacles National Monument IMPROVE 측정소에서 1988년부터 2004년까지 채취된 총 1,634개의 PM_{2.5} 자료와 그 자료에 대한 무기원소, 이온성분, 그리고 탄소성분 등에 대한 분석 자료를 입수하였으며, 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 양행렬 인자분석(positive matrix factorization; 이하 PMF) 모델을 적용하였으며, 또한 기상자료(풍향, 풍속)와 각 오염원의 기여도 자료를 이용한 비모수 회귀 모델(nonparametric regression; 이하 NPR) 분석을 수행하여 지역규모 오염원의 잠재적 위치를 파악하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1 시료채취 및 분석방법

대기 중 PM_{2.5} 시료는 미국 캘리포니아에 위치한 Pinnacles National Monument IMPROVE 측정소(위도: 36.485; 경도: -121.1556; 해발고도: 317 m)에서 채취하였으며(그림 1), 자료(질량농도, 무기원소, 이온성분, 탄소성분 등의 농도)는 IMPROVE 관련 홈페이지(<http://vista.cira.colostate.edu/views>)에서 내려 받아 사용하였다. 이 장소는 지리적으로 산악지역이며, 서쪽으로 약 65 km 떨어진 곳에는 태평양이 위치해 있다. 또한 서쪽으로 약 15 km 떨어진 곳에 101번 지방도로, 그리고 동쪽으로 약 7 km 떨어진 곳에 25번 지방도로, 약 65 km 떨어진 곳에 5번 고속도로가 위치해 있다. 입자상물질을 배출하는 주요 오염원은 대부분 시료 채취장소의 남쪽 및 북서쪽 방향에 위치해 있다(U.S. EPA, 2005).

시료는 1988년 3월 2일부터 2004년 5월 30일까지 총 1,634개의 시료가 채취되었으며, 시료의 채취는 IMPROVE 채취기(IMPROVE aerosol sampler)를 사용하여 평균 22.8L/min의 유량으로 24시간 동안 채취되었다. 시료는 3일 간격으로 채취하는 것을 기본으로 하였다. 시료 채취기는 총 3개(teflon, nylon, 수정섬유여지)의 모듈로 구성되어 있으며, 각각의 여지는 무기원소, 수용성 이온성분, 탄소성분(유기탄소 및 원소탄

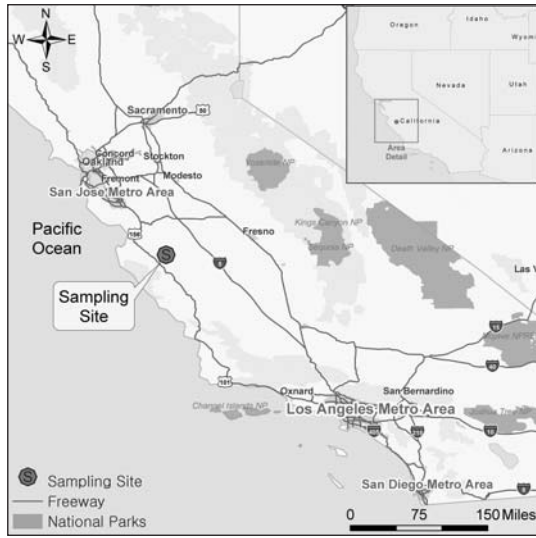


Fig. 1. The location of the Pinnacles National Monument IMPROVE sampling site.

소) 등을 분석하는데 사용되었다. 즉, 채취된 PM_{2.5} 시료는 PIXE 분석법 (particle induced x-ray emission)과 XRF 분석법 (x-ray fluorescence)을 이용하여 무기원소, 그리고 PESA 분석법 (particle elastic scattering)을 이용하여 H(hydrogen)에 대한 분석이 수행되었다. 또한 수용성 이온을 분석하기 위하여 IC(ion chromatography)를 이용하였고, 탄소성분의 분석은 IMPROVE 탄소 분석법인 TOR 분석법 (thermal optical reflectance)을 이용하여 온도의 단계별 승온 조건에 따라 8개 탄소성분(OC1, OC2, OC3, OC4, OP, EC1, EC2, EC3)에 대한 분석이 수행되었다. 자세한 내용은 다음의 문헌을 참고할 수 있다(Hwang *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2003; Chow *et al.*, 2001; Huffman, 1996).

2.2 PMF 모델

대기오염물질의 효율적 제어와 관리방안을 마련하기 위해서는 오염원에 대한 정량·정성분석이 선행되어야 하며, 이를 위해서는 수용체에서 오염물질의 물리·화학적 특성을 분석한 후 오염원의 확인 및 오염원의 정량적 기여도(contribution)를 평가하는 수용모델링(receptor modeling) 연구가 절대적으로 필요하다고 할 수 있다. 대기오염물질 오염원에 대한 확인 및 기여도 평가를 위한 여러 수용모델 중 오염원분류

표(source profile)의 부재 시에 사용할 수 있는 TTFA(target transformation factor analysis), PMF, UNMIX 등과 같은 모델 중에서, PMF 모델은 Paatero(1997)에 의해 개발되어 최근 가장 많이 사용되고 있는 모델이다. PMF 모델은 오염원분류표와 기여도의 값들이 항상 양의 값으로 계산되며, 개개 자료의 최소자승값이 최소가 되게 하는(least-squares minimization) 알고리즘을 바탕으로 하고 있어 여타의 다른 수용모델에 비해 강력한 기능을 가지고 있는 다변량(multivariate) 수용모델이다. 일반적인 PMF 모델 적용은 식(1)과 같이 표현할 수 있다.

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

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

여기서, x_{ij} 는 i 번째 시료에서 j 번째 항목의 농도값을, g_{ik} 는 i 번째 시료에서의 k 번째 오염원의 질량 기여도를, f_{kj} 는 k 번째 오염원에서 j 번째 항목의 분율을, 그리고 e_{ij} 는 i 번째 시료의 j 번째 항목에 대한 잔차를 의미한다(p 는 오염원의 수). PMF 모델의 궁극적인 목적은 자료값의 불확실도를 기본으로 목적함수 Q 를 최소화하는 것인데, 이를 식(2)와 같이 표현할 수 있으며 여기서 s_{ij} 는 i 번째 시료에 대한 j 번째 항목의 불확실도를 의미한다(Hwang and Hopke, 2006).

$$Q(E) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{s_{ij}} \right]^2 \quad (2)$$

PMF 모델 적용의 가장 중요한 단계는 불확실도 평가 단계로서, 검출한계 이하의 자료와 결측치(missing data)의 영향을 줄여 주는 역할을 하게 된다. 즉, 검출한계 이하의 자료와 결측치와 같은 잡음치(noisy data)를 다른 값으로 대체할 수 있으며, 자세한 과정은 다음의 문헌을 참고할 수 있다(Polissar *et al.*, 1998). 또한 인자의 회전을 수행하기 위하여 FPEAK 변수와 FKEY를 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 오염원 분류표와 비교하여 PMF 모델에 의해 계산된 오염원 분류표에서 특정 오염원의 특정 항목이 실제 오염원 분류표와 비교하여 유사하지 않을 경우 타당한 오염원분류표를 획득하기 위하여 FKEY를 사용한다. FKEY 행렬은 F 행렬과 같은 차원($p \times m$)으로서 특정 오염원의 특정 항목의 분율을 줄이기 (pull down) 위해 1부터 9까지의 정수값을 사용한다(Hwang *et al.*, 2008; Hwang and Hopke, 2007).

PMF 모델링의 마지막 단계는 각 오염원의 기여도를 추정하는 단계이다. 먼저 확인된 모든 오염원들이 시료의 질량농도를 모두 설명한다는 가정 하에 계산된 G행렬과 측정된 질량농도를 이용하여 다중회귀분석을 수행한다. 이 때 scaling 계수(s_k)를 얻게 되는데 이 값들을 G행렬에는 곱해 주고 F행렬에는 나누어 주게 되면 실제 단위의 기여도(m_i)와 오염원분류표를 얻을 수 있다(식(3)).

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p (s_k g_{ik}) \left(\frac{f_{kj}}{s_k} \right) + e_{ij}, \quad m_i = \sum_{k=1}^p s_k g_{ik} \quad (3)$$

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(Hwang, 2009; Hwang *et al.*, 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(4)에 의해 θ 에서의 예측농도값 C 를 구할 수 있다.

$$\bar{C}(\theta, \Delta\theta) = \frac{\sum_{i=1}^n K((\theta - W)/\Delta\theta) C_i}{\sum_{i=1}^n K((\theta - W_i)/\Delta\theta)} \quad (4)$$

$$K(x) = (2\pi)^{-1/2} \exp(-1.5x^2) \quad (5)$$

여기서, n 은 총 시료의 수를 나타내며, W_i 와 C_i 는 i 번째 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(5)와 같이 나타낼 수 있다. 예측 농도값이 계산될 때 95% 신뢰구간에 대한 값들도 동시에 계산이 되며, 풍속이 1 m/sec 이하인 경우 계산 시 제외하였다.

3. 결과 및 고찰

PMF 모델링에서 가장 첫 번째 단계는 원자료에 대한 screening 과정을 통하여 모델링에 입력할 시료와 항목들을 선정하는 과정이다. 본 연구에서 채취된 총 1,761개의 시료 중 분진농도와 모든 항목의 농도가 결측치인 127개의 자료를 제외하고 최종적으로 총 1,634개의 원자료를 선택하였다. 두 번째 단계에서는 PMF 모델링에 입력할 항목들을 선정하기 위하여 각 항목에 대한 signal-to-noise (S/N ratio) 분석을 수행하였다. 특정 항목의 S/N ratio 값이 0.2 이하일 경우, 그 항목은 PMF 모델링 시 제외하였으며, $0.2 < \text{S/N ratio} < 2$ (weak 변수)일 경우에는 PMF 모델링에서 그 영향을 줄이기 위하여 down-weighting을 수행한다. 본 연구에서는 OC1, OC2, OC3, OC4, OP, EC1, EC2, EC3, SO_4^{2-} , NO_3^- , Al, As, Br, Ca, Cl, Cr, Cu, Fe, H, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Si, Sr, Ti, V, 그리고 Zn 등과 같은 32개 항목을 최종 입력자료로 선택하였다. 또한 변수 중 weak 변수는 OC1, EC3, Cr, Mg, Rb, 그리고 V 등으로 조사되어, 불확실도에 3배를 하여 모델의 입력자료로 사용하였다. 시료채취 기간 동안의 각 항목에 대한 산술평균, 표준편차, 기하평균, 최소, 최대 농도, 검출한계 미만의 시료 수, S/N ratio 값 등을 표 1에 제시하였다.

Mass closure 문제를 파악하는 것은 대기오염 연구에 있어서 기본적인 과정이다. 원칙적으로, $\text{PM}_{2.5}$ 의 질량 농도값은 분석된 모든 항목(본 연구의 경우는 총 32개 항목) 농도값들의 합보다 커야 한다($\text{PM}_{2.5}$ mass $> \sum$ total species conc.). 기본적으로 mass closure 문제를 분석할 때, 분석된 모든 항목의 농도를 더하여 질량농도와 비교를 수행한다. 본 연구에서는 모든 시료

Table 1. Summary statistics for the PM_{2.5} (µg/m³) and species concentrations (ng/m³) at the Pinnacles National Monument IMPROVE site.

	A.M ^a	S.D ^b	G.M ^c	Min.	Max.	No. of BDL (%)	S/N ratio
PM _{2.5} *	5.58	2.94	4.83	0.50	20.13	—	—
OC1	109.51	127.56	59.09	1.50	1174.30	1113 (68.1)	1.2
OC2	228.17	153.88	182.22	3.10	1333.30	272 (16.6)	15.0
OC3	520.67	407.94	392.42	7.90	3914.40	135 (8.3)	59.2
OC4	320.58	238.28	254.36	9.10	2353.40	55 (3.4)	223.4
OP	146.89	128.05	97.19	2.80	926.90	480 (29.4)	10.5
EC1	399.08	302.53	301.57	2.90	2657.20	54 (3.3)	—
EC2	60.94	41.23	47.53	1.60	442.70	562 (34.4)	4.3
EC3	17.09	12.34	13.17	1.50	66.70	1257 (76.9)	0.5
SO ₄ ²⁻	1003.18	642.57	805.85	58.30	3978.80	65 (4.0)	786.1
NO ₃ ⁻	841.39	768.97	605.67	1.60	9602.50	36 (2.2)	1767.1
Al	54.08	57.44	38.23	2.18	750.62	833 (51.0)	14.3
As	0.51	2.38	0.30	0.05	57.11	1078 (66.0)	2.1
Br	2.14	1.15	1.84	0.14	8.06	6 (0.4)	5924.0
Ca	29.90	23.32	23.49	1.19	369.13	12 (0.7)	4619.6
Cl	228.54	269.83	97.45	0.83	1649.98	1276 (78.1)	35.7
Cr	0.87	0.75	0.51	0.02	3.80	1314 (80.4)	0.6
Cu	0.58	0.52	0.47	0.04	8.83	351 (21.5)	19.1
Fe	30.34	29.57	21.00	0.19	438.42	0 (0.0)	—
H	203.55	115.79	174.79	28.59	898.12	1 (0.1)	123604.8
K	45.51	34.05	37.20	5.45	418.69	1 (0.1)	63102.5
Mg	52.11	38.99	39.79	2.87	296.66	1276 (78.1)	1.8
Mn	1.26	0.99	0.94	0.03	10.25	911 (55.8)	2.3
Na	272.18	262.65	178.56	6.99	2091.41	329 (20.1)	47.8
Ni	0.45	0.55	0.32	0.04	5.48	855 (52.3)	3.7
Pb	1.57	1.43	1.17	0.10	19.69	98 (6.0)	124.1
Rb	0.25	0.22	0.20	0.01	2.80	1232 (75.4)	0.7
Se	0.36	0.21	0.30	0.03	1.64	321 (19.6)	16.9
Si	96.29	101.66	66.04	2.40	1668.87	35 (2.1)	1825.6
Sr	0.44	0.37	0.33	0.03	4.96	613 (37.5)	4.9
Ti	3.70	3.04	2.82	0.07	42.31	322 (19.7)	19.9
V	1.43	1.06	1.10	0.06	8.78	925 (56.6)	1.9
Zn	2.71	3.01	2.03	0.14	75.41	16 (1.0)	2621.9

^aArithmetic mean, ^bStandard deviation, ^cGeometric mean

에 대하여 측정된 무기원소 농도, 이온성분 농도, 탄소 농도 등을 모두 더한 값 (Σ 무기원소 농도 + 이온성분 농도 + TC 농도)과 PM_{2.5} 질량 농도와 비교를 수행하여 그림 2에 나타내었으며, 각 항목의 분석 자료들은 mass closure 문제 (각 항목들의 농도 합 > 질량농도)를 나타내는 것으로 조사되었다. 전체 시료 중 측정된 질량농도의 약 14%가 각 항목 농도의 합보다 작은 것으로 조사되었다. 이러한 mass closure 문제는 반휘발성 OC의 손실에 의한 것으로 알려져 있다 (Van Vaeck *et al.*, 1984). 이러한 mass closure 문제가 발생할 경우 PMF 모델링 시 다중회귀분석의 수행에 문제가 발생할 수 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 질

량농도 값을 하나의 변수로 간주하고 모델링 시 입력 자료로 사용하여 다중회귀분석의 수행 없이 곧바로 기여도를 계산하는 방법을 사용한다.

본 연구에서는 최적의 오염원 수 및 오염원분류표를 결정하기 위하여 또한 물리적으로 가장 합리적인 모델링 결과를 산출하기 위하여 오염원의 수와 FPEAK 값을 변경하며 모델링을 수행하였으며, FPEAK 값이 0일 때 최적의 오염원 수를 7개로 정하였다. 실제 단위의 오염원분류표와 각 오염원의 기여도를 산출하기 위하여 전술한 바와 같은 방법과 PM_{2.5} 농도값을 종속변수로 하여 다중회귀분석을 수행하였으며, 두 가지 방법을 적용한 결과는 거의 유사한 것

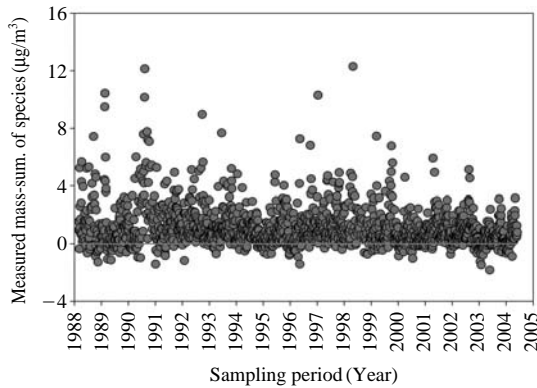


Fig. 2. Time-series plot of measured mass concentration minus summation of measured species for PM_{2.5} samples.

으로 조사되어 다중회귀분석을 이용한 결과를 모델링 결과로 하였다. 모델링 결과 7개 오염원의 오염원 분류표와 시료채취 기간 동안의 각 오염원의 기여도를 그림 3과 그림 4에 나타내었다. 또한 표 2에는 각 오염원에 대한 시료채취 기간 동안의 계절별 평균 기여도를 나타내었다. 다양한 풍향에 따른 지역규모 오염원의 영향을 파악하기 위하여 PMF에 의해 계산된 각 오염원의 기여도와 수용체에서 측정된 풍향자료를 결합하여 NPR값을 계산할 수 있으며, 이 결과를 그림 5에 나타내었다. 또한 장거리 이동 가능한 오염원의 잠재적 위치를 파악하기 위하여 PSCF (potential source contribution function) 모델을 이용하였으며, 그 결과를 그림 6에 나타내었다. PSCF 값은 미국 NOAA에서 제공하는 역계적 분석 모델을 이용하여 획득한 역계적 자료와 각 오염원의 기여도 자료를 결합하여 계산을 하며 자세한 절차는 다음의 문헌을 참고할 수 있다 (Hwang and Hopke, 2007).

첫 번째 오염원은 휘발유 자동차 오염원으로 추정하였다. OC3, OC4, 그리고 EC1이 주로 기여하는 것으로 조사되었으며 NO₃⁻, Br, Ca, K, 그리고 Zn 등도 기여하는 것으로 조사되었다. 특히, EC의 기여보다는 OC의 기여가 높아 휘발유 자동차로 분류하였다. 자동차 배출 실험에서 휘발유 자동차의 배출은 낮은 온도의 탄소 부분을 포함하는 것으로, 그리고 경유 자동차의 경우는 EC가 더 큰 부분을 차지하는 것으로 알려져 있다 (Watson *et al.*, 1994). 휘발유 자동차와 경유 자동차를 확인할 때 추적자 (marker species)는 주

로 탄소성분을 이용하게 되는데, TOT 방법에 의한 탄소 성분 자료보다는 본 연구와 같이 TOR 방법에 의한 자료를 이용하는 것이 더 정확한 것으로 알려져 있다 (Kim and Hopke, 2005; Kim and Hopke 2004a). 휘발유 자동차 오염원의 경우 가을철 (2.79 µg/m³, 41.2%)과 겨울철 (1.92 µg/m³, 44.4%)이 다른 계절에 비해 높은 기여도를 나타내는 것으로 조사되었다. 이와 같은 이유는 가을철과 겨울철의 낮은 혼합층에 의한 것으로 판단되며, 추후 연구가 더 진행되어야 할 것으로 사료된다. 또한 주말의 기여도 (2.17 µg/m³)가 주중 (1.64 µg/m³)의 기여도에 비해 높은 것으로 조사되었는데, 이는 주중보다는 주말에 방문객의 수가 더 많은 것에 기인하는 것으로 사료된다.

두 번째 오염원과 네 번째 오염원은 SO₄²⁻와 NO₃⁻가 주로 기여하는 것으로 조사되어 2차 황산염, 2차 질산염 오염원으로 분류하였다. 2차 질산염 오염원은 겨울철 (0.65 µg/m³, 15.1%)에, 2차 황산염 오염원의 경우는 반대로 여름철 (2.06 µg/m³, 34.5%)에 가장 높은 기여도를 나타내는 것으로 조사되었다. 두 오염원 모두 주중과 주말의 기여도 차이는 거의 없는 것으로 조사되었다. 표 3에는 미국 캘리포니아 주 서부 해안 지역에 위치한 IMPROVE 측정소의 PM_{2.5} 자료에 대한 PMF 모델링 결과를 비교하여 나타낸 것인데, 다른 지역과 비교하여 2차 입자들의 기여도는 유사하거나 좀 더 높은 기여도를 나타내는 것으로 조사되었다. 또한 2차 질산염의 잠재적 오염원 위치는 워싱턴, 오레건 주의 서쪽, 그리고 연구지역의 북쪽 방향에서, 2차 황산염의 경우는 오레건 주의 서쪽과 남부 캘리포니아인 것으로 조사되었다 (그림 6). 이들 지역에는 석탄화력 발전소와 제지공장, 정유공장 등이 위치해 있어 SO_x와 NO_x를 배출하며, 해안의 경우는 선박들의 운항에 의해 배출된 SO_x, NO_x가 장거리 이동하면서 2차 입자로 변환되어 연구지역에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

세 번째 오염원은 Na, SO₄²⁻, NO₃⁻, Ca, K, 그리고 Mg 등이 주로 기여하여 aged 해염 (aged sea salt)으로 분류하였다. 해염의 주성분은 Na, Cl, SO₄²⁻, Mg, K, Ca 등으로 알려져 있지만, aged 해염은 Na의 기여가 높고 반면에 Cl의 경우는 NaCl이 가스상 황산 (H₂SO₄)과의 반응에 의해 Na₂SO₄로 변환되어 Cl이 고갈되기 때문에 낮은 기여를 하게 된다 (Seinfeld and Pandis, 1998). 본 연구지역의 서쪽에는 태평양이 위치해 있

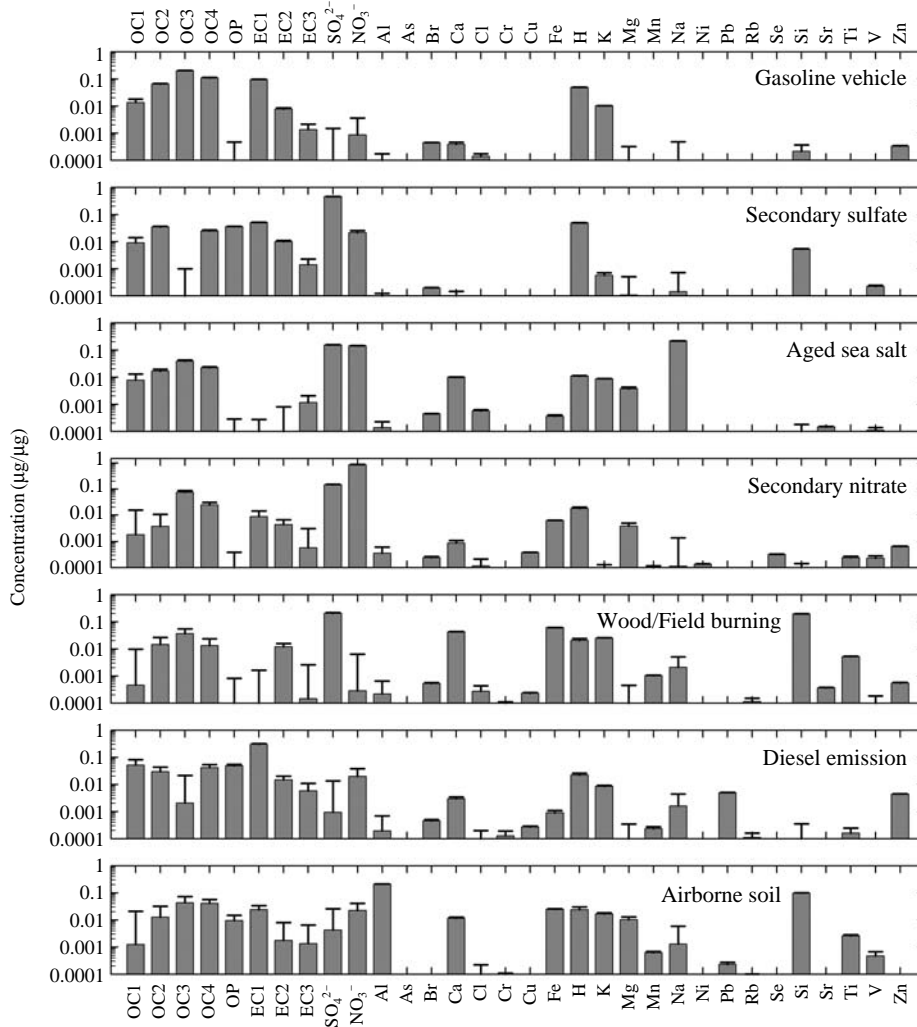


Fig. 3. Source profiles (prediction \pm standard deviation) of the resolved sources measured at the sampling site.

으며, PSCF 모델링 결과 aged 해염은 주로 연구지역의 북쪽 태평양 지역에서 기인하는 것으로 조사되었다(그림 6).

다섯 번째 오염원은 목재연소 및 불법소각 오염원으로 결정하였다. 주로 기여하는 항목은 OC (OC2~OC4), EC2, SO₄²⁻, Ca, Fe, K, 그리고 Si 등으로 조사되었다. 연구지역 주변은 산림지역이기 때문에 산불과 목재/불법연소는 빈번하게 발생하며, 본 연구지역은 도심지역이 아닌 시골지역이기 때문에 일반적인 가정용 연료로 목재를 사용하는 경우가 빈번하다. 이 오염

원의 계절별 평균 기여도는 가을철(7.3%, 0.50 µg/m³)과 봄철(8.0%, 0.45 µg/m³)이 여름철(6.4%, 0.38 µg/m³) 그리고 겨울철(3.1%, 0.14 µg/m³)에 비해 높은 기여도를 나타내는 것으로 계산되었다. 또한 이 오염원의 주중(0.38 µg/m³) 기여도와 주말 기여도(0.35 µg/m³)는 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 다른 연구지역과의 기여도 비교 시 오염원의 기여도가 다른 지역에 비해 작은 것으로 조사되었다(표 3).

여섯 번째 오염원은 EC1, EC2, EC3, OC1, OC2, OC4, OP, NO₃⁻, K, Pb, 그리고 Zn 등이 주로 기여하여

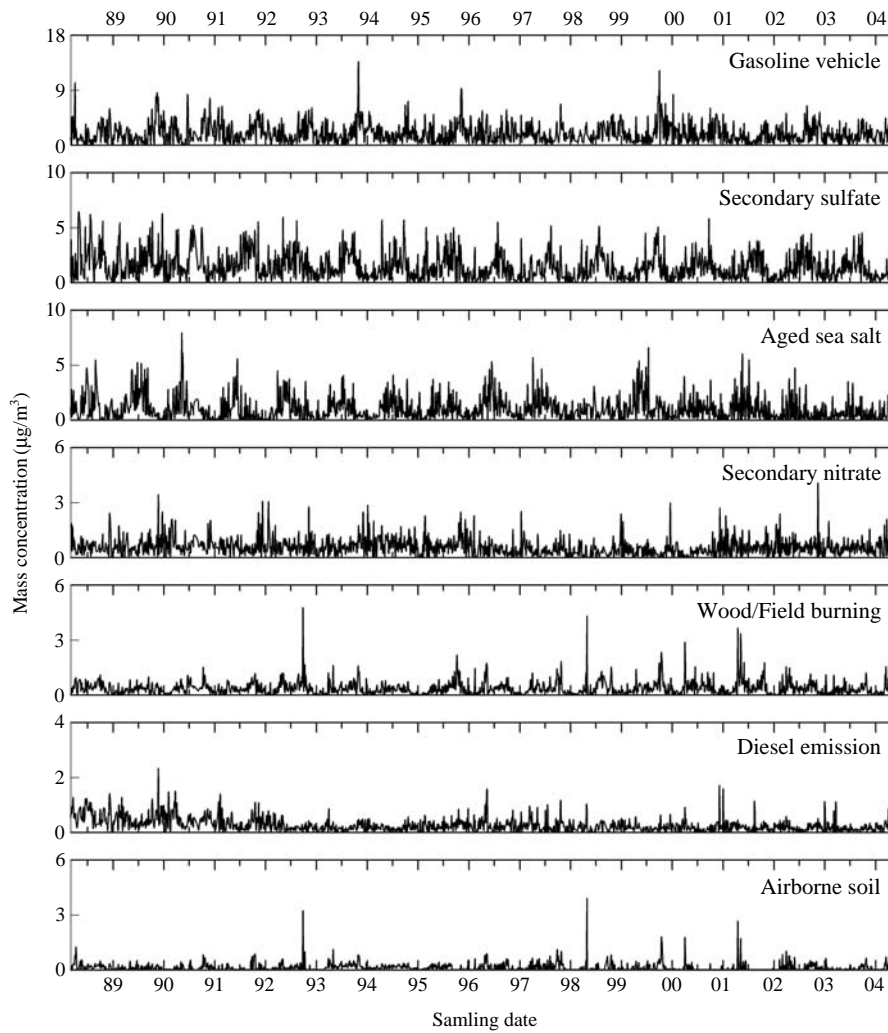


Fig. 4. Temporal variation of source contributions for the PM_{2.5} observed at the Pinnacles National Monument site using the PMF model.

Table 2. Average seasonal source contributions at the Pinnacles National Monument site.

	Winter		Spring		Summer		Fall		AVG.	
	µg/m ³	%	µg/m ³	%	µg/m ³	%	µg/m ³	%	µg/m ³	%
Gasoline vehicle	1.92	44.4	1.57	28.2	1.25	20.9	2.79	41.2	1.87	33.0
Secondary sulfate	0.85	19.6	1.24	22.2	2.06	34.5	1.68	24.8	1.46	25.7
Aged sea salt	0.46	10.5	1.32	23.7	1.46	24.3	0.75	11.1	1.01	17.8
Secondary nitrate	0.65	15.1	0.53	9.5	0.53	8.9	0.59	8.7	0.57	10.1
Wood/Field burning	0.14	3.1	0.45	8.0	0.38	6.4	0.50	7.3	0.37	6.5
Diesel emission	0.27	6.3	0.29	5.2	0.20	3.3	0.28	4.2	0.26	4.6
Ambient soil	0.04	1.0	0.18	3.2	0.10	1.8	0.18	2.7	0.13	2.3
Sum	4.33	100.0	5.58	100.0	5.98	100.0	6.79	100.0	5.68	100.0

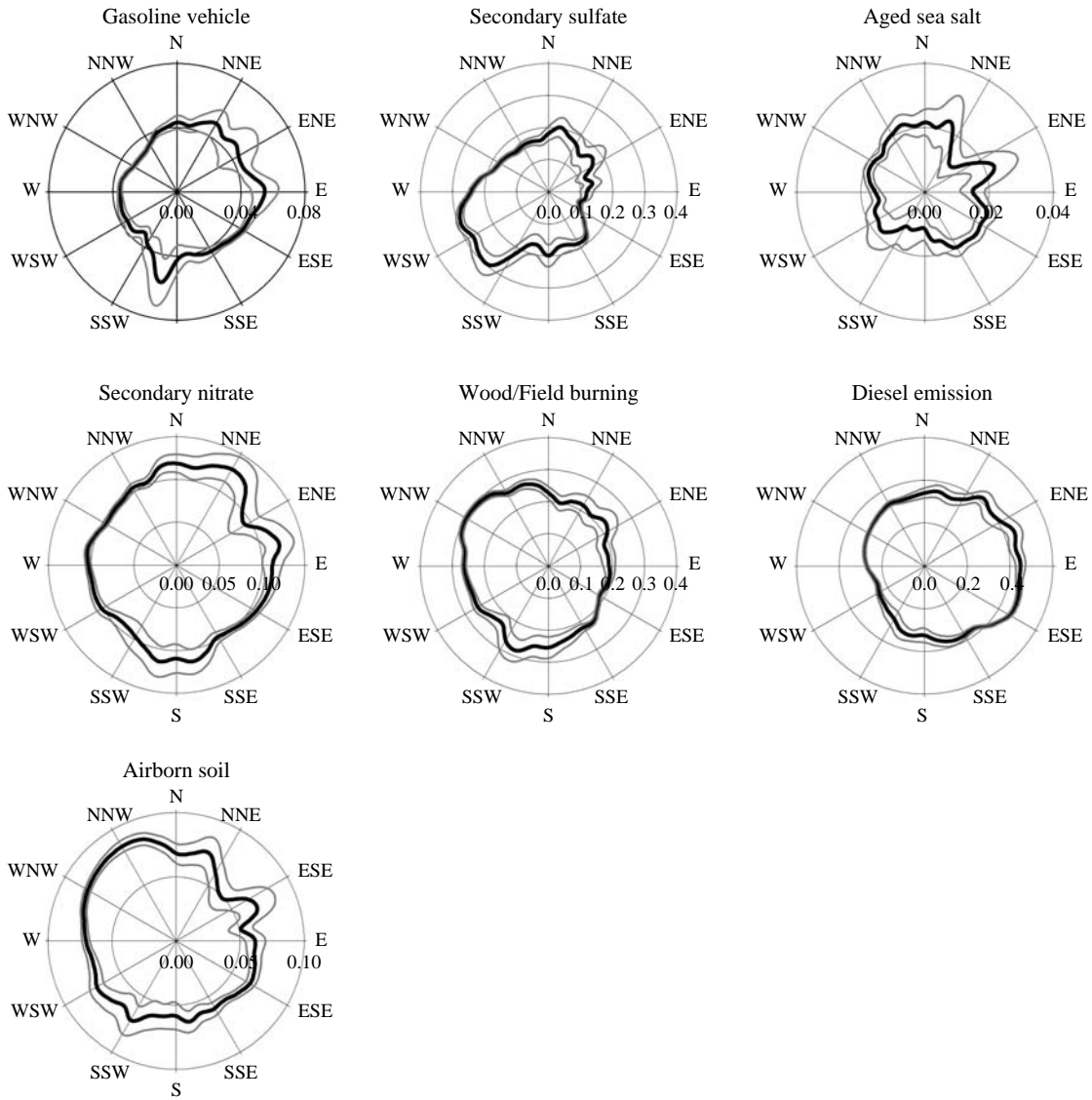


Fig. 5. Nonparametric regression (NPR) results based on source contributions obtained by the PMF analysis of the data at the sampling site.

경유 자동차 오염원으로 결정하였다. 계절별 평균 기여도는 봄철 0.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 가을철 0.28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 겨울철 0.27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 그리고 여름철은 0.20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로서, 여름철을 제외한 다른 계절의 기여도는 거의 유사한 것으로 조사되었다. 또한 비모수 회귀 모델링 결과 경유 자동차 오염원은 연구 지역의 동쪽으로부터 기인하는 것으로 조사되었는데(그림 5), 이는 연구지역의 동쪽

에 주요 고속도로가 위치해 있기 때문으로 사료된다.

마지막 일곱 번째 오염원은 Al, Si, Fe, Ca, K, Mg, 그리고 Ti 등이 주로 기여하는 것으로 조사되어 토양 오염원으로 분류하였다. 계절별 평균 기여도는 봄철 (3.2%, 0.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 가을철 (2.7%, 0.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 여름철 (1.8%, 0.10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 겨울철 (1.0%, 0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)의 순으로 조사되었다. 특히, 그림 4에서 92년 9월(3.23

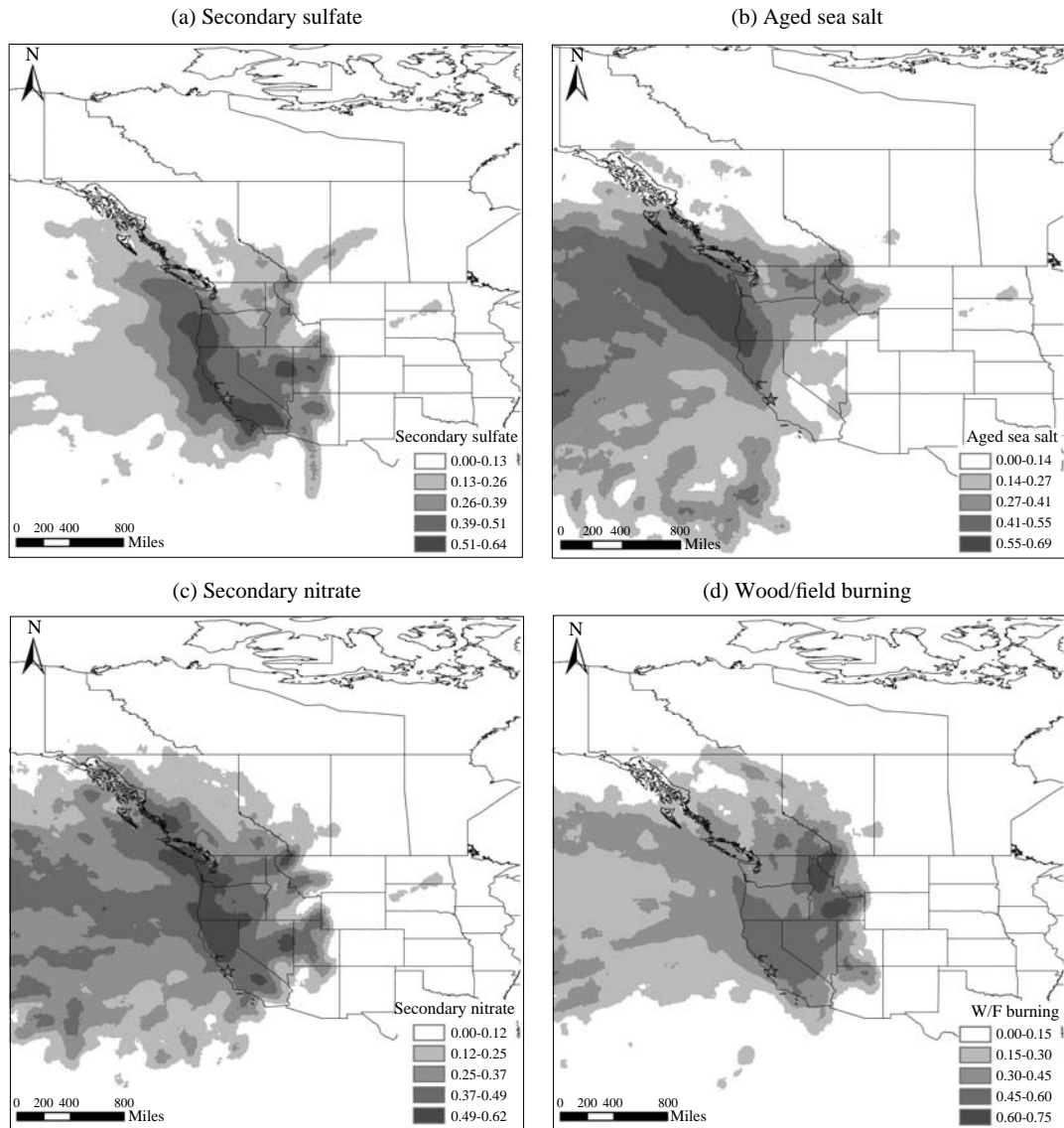


Fig. 6. PSCF plot for four sources resolved by PMF in Pinnacles site.

$\mu\text{g}/\text{m}^3$), 98년 3월 ($3.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 2001년 4월 ($2.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에는 다른 기간에 비해 아주 높은 기여도를 나타내었다. 미국 NOAA의 HYSPLIT 모델을 이용한 역계적 분석 결과 중국에서 발생한 황사가 연구지역까지 장거리 이동하여 영향을 준 것으로 조사되었다. 또한 Falke *et al.* (2001)은 1998년 4월 15일, 19일에 중국 고비 사막에서 발생한 황사가 태평양을 건너 미국 대륙까지 영향을 준 것으로 보고하였다.

측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 의 평균농도는 $5.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 조사되었으며, PMF 모델링에 의해 계산된 $\text{PM}_{2.5}$ 의 평균농도는 $5.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 계산되었다. 본 연구지역의 $\text{PM}_{2.5}$ 농도에 영향을 미치는 오염원은 총 7개로 추정되었으며, 휘발유 자동차 오염원이 33.0% ($1.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 기여도를 나타내어 연구지역의 $\text{PM}_{2.5}$ 농도에 가장 많은 영향을 미치는 것으로 조사되었다. 그 다음으로는 2차 황산염 25.7% ($1.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$), aged 해염 17.8% (1.01

Table 3. Comparison of the source apportionments from samples collected at the various western coastal IMPROVE sites in USA.

	Kalmiopsis ^{a)}		Redwood ^{b)}		Pinnacles ^{c)}		Point Reyes ^{d)}		San Rafael ^{d)}	
	µg/m ³	%	µg/m ³	%	µg/m ³	%	µg/m ³	%	µg/m ³	%
Wood/Field burning	1.22	38.4	0.71	16.1	0.37	6.5	0.32	5.0	-	-
Secondary sulfate	0.85	26.9	-	-	1.46	25.7	-	-	1.63	31.8
Airborne soil	0.27	8.6	0.15	3.5	0.13	2.3	0.06	1.0	0.79	15.4
Secondary nitrate	0.24	7.6	-	-	0.57	10.1	0.82	13.0	0.55	10.7
OP-rich sulfate	0.16	4.9	-	-	-	-	-	-	0.08	1.6
Fresh sea salt	0.19	5.8	0.94	21.4	-	-	2.22	35.0	0.32	6.3
Aged sea salt	0.14	4.5	1.02	23.2	1.01	17.8	1.46	23.0	-	-
Gasoline vehicle	0.06	1.9	1.58	35.8	1.87	33.0	0.76	12.0	1.40	27.3
Diesel emission	0.04	1.4	-	-	0.26	4.6	0.06	1.0	0.09	1.8
Oil combustion	-	-	-	-	-	-	0.63	10.0	0.26	5.1

^{a)}Hwang and Hopke (2007); ^{b)}Hwang *et al.* (2008); ^{c)}This study; ^{d)}Hopke *et al.* (2006).

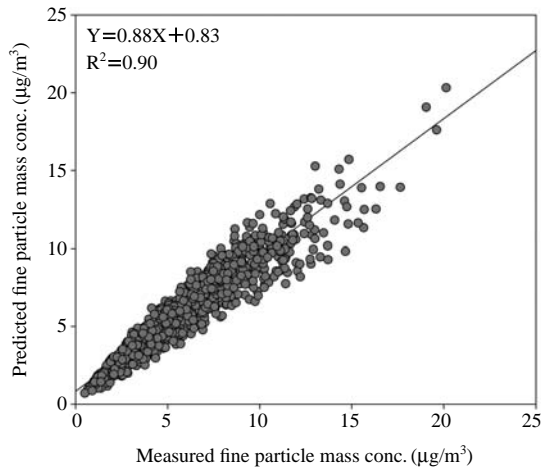


Fig. 7. Comparison of measured PM_{2.5} mass concentrations and predicted PM_{2.5} mass concentrations at the Pinnacles sampling site.

µg/m³), 2차 질산염 10.1% (0.57 µg/m³), 그리고 목재 불법연소 6.5% (0.37 µg/m³) 등의 순으로 기여도를 나타내었다. 또한 표 3에는 미국 캘리포니아 주 서부 해안지역에 위치 (Kalmiopsis 제외)한 여러 IMPROVE 측정소에서 채취한 PM_{2.5}에 대한 PMF 모델링 결과를 비교하여 나타내었다. 약 10개 정도의 오염원이 존재하는 것으로 추정되었으며, 이 측정소들의 지리적 공통점은 산림지역, 그리고 해안가에 주로 위치한다는 것이다. 따라서 해염 관련 오염원의 기여도가 상대적으로 높은 편이며, 인위적인 오염원의 기여도는 낮은 것으로 조사되었다. 또한 2차 황산염과 2차 질산염의

경우도 비교적 높은 기여도를 나타내었는데, 이는 다른 지역에서 배출된 SO_x와 NO_x가 장거리 이동하여 이러한 지역에 영향을 준 것으로 사료된다. 이러한 연구들은 동일한 방법론을 적용하였지만, 서로 다른 연구지역을 대상으로 그 지역의 특성을 반영하는 특정 오염원을 확인하고 그 오염원들에 대한 기여도를 추정하여 대기질 관리를 위한 기초자료를 확보하는 것이 모델링 연구의 의의 및 본 연구의 의의라고 생각한다. 또한 동일한 방법론을 적용한 유사한 선행 연구를 통하여 각 연구의 차별성뿐만 아니라 진술한 바와 같이 지리적 공통점에 의해 대기질에 영향을 미치는 유사한 오염원의 기여도 비교 자료도 그 의의가 있다고 할 수 있다. 따라서 본 연구 결과는 우리나라의 산림지역과 해안가에 위치한 배경농도 측정소 등에 대한 PM_{2.5} 오염원 및 각 오염원의 기여도 추정 연구에 대한 기초자료로서 이용될 수 있을 것으로 사료된다.

마지막으로 그림 7에 실제 측정된 PM_{2.5} 농도값과 모델링된 PM_{2.5} 농도값에 대한 산포도(scatter plot)와 모델링 된 값이 얼마나 실제 농도값을 설명하는가를 나타내는 결정계수(R²)값을 나타내었다. 실제 농도값의 변이가 PMF 모델에 의해 모델링된 값의 약 90%를 설명하고 있으며, 모델링 결과가 아주 양호한 결과를 나타내는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 미국의 서부 해안에 위치한 IMPROVE

측정소 중 하나인 Pinnacle 국립공원에서 약 16년 동안 채취한 총 1,634개의 $PM_{2.5}$ 자료를 이용하여, 본 연구지역의 $PM_{2.5}$ 농도에 영향을 미치는 오염원의 확인과 각 오염원의 정량적 기여도를 추정하기 위하여 PMF 모델링을 수행하였다. 각 오염원의 기여도 결과와 기상자료를 이용하여 지역규모의 오염원 위치 그리고 장거리 이동 가능한 오염원의 잠재적 위치를 파악하고자 하였다. 또한 지리적 특성이 유사한 여러 IMPROVE 측정소에 대한 $PM_{2.5}$ 기여도 추정 결과를 비교하여 본 연구지역의 오염원에 대한 특성을 파악하고자 하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

본 연구지역의 $PM_{2.5}$ 농도에 영향을 미치는 오염원은 휘발유 자동차, 2차 황산염, aged 해염, 2차 질산염, 목재·불법연소, 경유 자동차, 그리고 토양 오염원 등과 같은 7개 오염원으로 확인되었다. 연구기간 동안의 전체 평균 기여도는 휘발유 자동차, 2차 황산염, aged 해염, 그리고 2차 질산염이 각각 33.0%, 25.7%, 17.8%, 10.1%의 기여도를 나타내었다. 특히, 본 연구지역은 지리적 특성상 주변에 몇 개의 지방도로와 고속도로를 제외하고는 인위적 오염원이 존재하지 않는 국립공원 지역이기 때문에 이러한 오염원이 거의 존재하지 않았으며, 다른 오염원의 기여도에 비해 해염의 기여도가 상대적으로 높았다. 또한 전술한 바와 같은 지리적 특성상 비교적 높은 기여도를 나타낸 2차 입자(2차 황산염, 2차 질산염)는 장거리 이동하여 연구지역에 영향을 준 것으로 사료되며, 이러한 결론은 오염원의 잠재적 위치를 파악하기 위하여 사용한 PSCF 모델링의 결과를 통하여 확인할 수 있었다.

본 연구는 인위적 오염원이 존재하지 않는 비교적 청정지역인 국립공원 지역에 대한 오염원의 기여도 평가라는 측면에서 그 의미가 있다고 할 수 있으며, 미국 서부 해안 지역 측정소에 대한 기여도 평가 연구들과의 비교에서 지리적 특성상 대도시 지역과 달리 자동차, 해염, 2차 입자들의 기여도가 상대적으로 높은 것으로 조사되었다. 마지막으로 본 연구 결과는 우리나라의 산림지역 또는 해안가에 위치한 배경농도 측정소 등에 대한 $PM_{2.5}$ 오염원 및 각 오염원의 기여도 추정 연구에 비교 또는 기초자료로서 큰 기여를 할 것으로 사료된다. 또한 전술한 바와 같은 장소에서 장기간동안 측정된 자료가 축적된다면 오염원의 배출 특성 변화 연구 등에 응용할 수 있을 것으로 판단된다. 즉, 장기간 연구기간 동안의 오염원의 변화는

기여도의 변화를 초래할 것이며, 모델링을 통한 오염원의 확인과 기여도의 변화 경향 결과를 통하여 이와 같은 오염원의 배출 특성 변화를 확인할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2007학년도 대구대학교 학술연구비 지원 과제(과제 번호: 20070548)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- Chow, J.C., J.G. Watson, D. Crow, and D.H. Lowenthal (2001) Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements, *Aerosol Science and Technology*, 34, 23-34.
- Falke, S.R., R.B. Husar, and B.A. Schichtel (2001) Fusion of SeaWiFS and TOMS satellite data with surface observations and topographic data during extreme aerosol events, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 51, 1579-1585.
- 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., I.J. Hwang, E. Kim, and J.H. Lee (2006) Analyses of PM-related measurements for the impacts of ships, Final Report, ARB Contract 04-326.
- Huffman, H.D. (1996) Comparison of the light absorption coefficient and carbon measures for remote aerosols: an independent analysis of data from the IMPROVE network, *Atmospheric Environment*, 30(1), 73-83.
- Hwang, I.J. (2009) Estimation of source apportionment for semi-continuous $PM_{2.5}$ and identification of location for local point sources at the St. Louis Supersite, USA, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 25(2), 154-166. (in Korean with English abstract)
- 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., D.S. Kim, and P.K. Hopke (2008) Estimation of source apportionment of ambient PM_{2.5} at western coastal IMPROVE site in USA, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 24(1), 30-42. (in Korean with English abstract)
- 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.
- Kim, E. and P.K. Hopke (2004a) Source apportionment of fine particles in Washington, DC, utilizing temperature-resolved carbon fractions, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 54, 773-785.
- Kim, E. and P.K. Hopke (2005) Improving source apportionment of fine particles in the eastern United States utilizing temperature-resolved carbon fractions, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 55, 1456-1463.
- Liu, W., P.K. Hopke, and R.A. VanCuren (2003) Origins of fine aerosol mass in the western United States using positive matrix factorization, *Journal of Geophysical Research*, 108(D23), 4716.
- 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.
- 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.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, New York.
- 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 (1999) Particulate Matter (PM_{2.5}) Speciation Guidance (Final Draft), U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- U.S. EPA (2005) US EPA Office of Air and Radiation, NEI Database.
- U.S. EPA (1998) Guideline on Speciated Particulate Monitoring, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- Van Vaecck, L., K. Van Cauwenberghe, and J. Janssens (1984) The gas-particle distribution of organic aerosol constituents: measurement of the volatilization artifact in Hi-vol cascade impactor sampling, *Atmospheric Environment*, 18, 417-430.
- Watson, J.G., J.C. Chow, D.H. Lowenthal, L.C. Pritchett, and C.A. Frazier, (1994) Differences in the carbon composition of source profiles for diesel and gasoline powered vehicles, *Atmospheric Environment*, 28, 2493-2505.
- 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.