

대기 중 PM_{2.5}의 오염기여도 추정 및 PAHs 농도비를 이용한 연소 오염원 확인

Sources Apportionment Estimation of Ambient PM_{2.5} and Identification of Combustion Sources by Using Concentration Ratios of PAHs

김도균 · 이태정 · 김성천¹⁾ · 김동술*

경희대학교 환경학 및 환경공학과, 대기오염연구실 및 환경연구센터

¹⁾국립군산대학교 공과대학 토목환경공학부 대기오염연구실

(2012년 6월 7일 접수, 2012년 7월 9일 수정, 2012년 9월 10일 채택)

Do-Kyun Kim, Tae-Jung Lee, Seong-Cheon Kim¹⁾ and Dong-Sool Kim*

Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University-Global Campus

¹⁾*School of Civil and Environmental Engineering, Kun San National University*

(Received 7 June 2012, revised 9 July 2012, accepted 10 September 2012)

Abstract

The purpose of this study was to understand PM_{2.5} chemical characteristics on the Suwon/Yongin area and further to quantitatively estimate PM_{2.5} source contributions. The PM_{2.5} sampling was carried out by a high-volume air sampler at the Kyung Hee University-Global Campus from November, 2010 to October, 2011. The 40 chemical species were then analyzed by using ICP-AES (Ag, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Si, Ti, V and Zn), IC (Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ and Cl⁻), DRI/OGC (OC1, OC2, OC3, OC4, OP, EC1, EC2 and EC3) and GC-FID (acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, benzo[g,h,i]perylene and dibenzo[a,h]anthracene). When applying PMF model after performing proper data treatment, a total of 10 sources was identified and their contributions were quantitatively estimated. The average contribution to PM_{2.5} emitted from each source was determined as follows; 26.3% from secondary aerosol source, 15.5% from soil and road dust emission, 15.3% from vehicle emission, 15.3% from illegal biomass burning, 12.2% from incineration, 7.2% from oil combustion source, 4.9% from industrial related source, and finally 3.2% from coal combustion source. In this study we used the ratios of PAHs concentration as markers to double check whether the sources were reasonably classified or not. Finally we provided basic information on the major PM_{2.5} sources in order to improve the air quality in the study area.

Key words : PM_{2.5}, PMF, PAHs, Combustion sources

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)31-201-2430, E-mail : atmos@khu.ac.kr

1. 서 론

다환방향족탄화수소(PAHs: polycyclic aromatic hydrocarbons)는 19세기 후반 석유 및 석탄 산업장 근로자들에 대한 높은 피부암 발병률이 보고된 이후 현재까지 유해대기오염물질(HAPs: hazardous air pollutants)의 주류로서 일반 시민들의 관심을 받고 있다(NIER, 2011). PAHs는 둘 이상의 방향족 고리가 융합된 물질의 총칭으로 탄소와 수소만으로 구성되며 현재까지 100가지 이상의 물질이 확인되고 있다. 주요 배출원은 휘발유, 쓰레기, 목재류 등이 연소될 때 발생하며, 담배연기와 매연 등에서도 발견된다. 고온에서 숯을 이용하여 식품을 구울 때와 음식이 타는 과정에서 발생하는 것 이외에도, PAHs는 오염된 토양에서 재배된 식품들 즉, 곡식, 채소, 과일들과 오염된 식물들을 섭취한 동물들의 육질, 그리고 오염된 채소나 야채로 만들어진 식음료들에서도 검출된다(Irwin *et al.*, 1997). 또한 석탄, 석유, 목재 등의 유기성 화석연료가 불완전 연소되는 과정에서도 생성된다(Venkataraman *et al.*, 1994).

PAHs 중 벤젠고리가 5개인 benzo[a]pyrene은 대기오염물질 중 발암성이 알려진 최초의 물질 중 하나이며, 이외에도 고리수가 5~6개인 화합물들이 발암성 물질로 분류되고 있다(IARC, 2002). 또한 PAHs는 대표적인 잔류성유기오염물질(POPs: persistent organic pollutant)으로써 유럽에서는 장거리이동 대기오염 국제협약의 POPs 의정서의 대상물질이기도 하다(Kim, 2003). 2009년 환경부에서 발표한 15종의 PAHs에 대한 위해성 평가결과, PAHs에 노출될 확률은 6세 이하 어린이들이 성인보다 최대 22배나 높은 것으로 조사되었고, 평생 PAHs에 노출됐을 때 호흡기 분야의 초과 발암 위해도는 유럽보다 2~10배 정도 높은 수준인 것으로 조사되었다(MOE, 2009).

한편, 미세분진(PM_{2.5})은 빛에 대한 산란율이 상대적으로 높아 오염도 체감요소 중 하나인 시정악화에 직접적인 영향을 미친다(Chan *et al.*, 1997). 뿐만 아니라 호흡 시 폐 속 깊숙이 침투하여 폐 기능을 약화시키고, 모세혈관을 타고 혈액에 침투하여 심혈관계 질환자의 사망률을 증가시킨다(Dockery and Stone, 2007). 이와 같이 PM_{2.5}에 대한 환경영향 및 위해성이 국내·외 연구사례를 통해 광범위하게 밝혀졌음

에도 불구하고, 우리나라에서는 현재까지 이와 관련된 법률적 규제 도입이 지연되고 있다. 참고로 우리나라는 2011년 PM_{2.5}의 대기환경기준을 신설하고 기준치를 일평균 50 µg/m³와 연평균 25 µg/m³로 지정하였다. 하지만 기초연구와 시행준비가 미흡하여 환경규제는 2015년 1월 1일부터 시행할 예정이다. 뿐만 아니라 최근까지 환경규제의 실행도구라고 할 수 있는 배출규제의 설정과 개정 노력이 미진하여 PM_{2.5}와 더불어 PM₁₀에 대한 배출규제도 정비되지 않고 있다. 현재까지 입경의 상한치조차 없는 TSP가 규제항목으로 설정되어 운영되고 있는 실정이다.

PM_{2.5}에 대한 효율적인 관리를 위해서는 대기환경 중 PM_{2.5}의 화학적 특성평가 및 모델링을 통하여 배출원의 특성을 정량적으로 규명하여야 한다. 또한 미세분진의 오염도와 인체에 미치는 영향을 파악하기 위해서는 PM_{2.5}의 오염원을 확인하고 그에 대한 기여도를 추정하는 수용모델(receptor modeling)의 수행연구가 중요하다. 본 연구는 용인·수원 경계지역에 위치한 경희대학교 국제캠퍼스에서 PM_{2.5} 시료를 채취하고 화학성분을 분석하였다. 즉 PM_{2.5}의 질량농도 및 무기원소, 이온성분, 탄소성분을 분석하였으며, 이를 토대로 본 연구지역의 일반적인 대기현황을 파악하고 분석하였다. 특히 본 연구에서는 오염원의 기여도를 추정하기 위하여 수용모델 중의 하나인 양행렬인자화(positive matrix factorization: PMF) 모델을 이용하였으며, 극미량임에도 인체 발암성을 가지는 PAHs의 분석자료를 모델링 수행에 추가하였으며, 이를 구분된 오염원의 확인과정에 이용하였다.

2. 연구 방법

2.1 시료의 측정지점 및 방법

본 연구를 위한 PM_{2.5}는 2010년 11월부터 2011년 10월까지 약 4일에 한번씩 24시간 동안 채취하였으며, 총 시료수는 78개이다. 각 시료는 그림 1과 같이 용인·수원의 경계지역에 위치한 경희대학교 국제캠퍼스 공과대학 옥상(경도 127° 8'E, 위도 37° 25'N)에서 채취하였다. 본 연구지역은 용인·수원의 경계지역에 위치하고 있음에 따라 도시지역인 수원과 전원지역인 용인의 특성을 고루 가지고 있다. 이 지역은 1992년부터 영통택지 조성사업이 시작되어 1997년

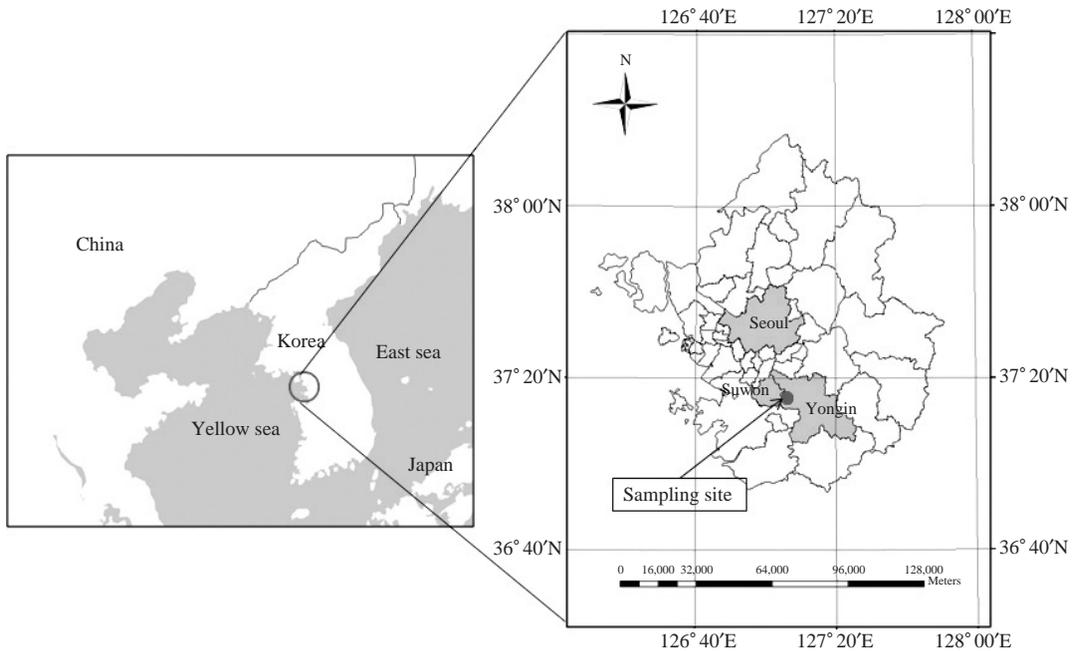


Fig. 1. Location of the study area and the sampling site.

사업이 완료되었으며, 2011년 6월까지의 대규모 서천택지공사가 수행되어 이에 따른 공사차량의 운행이 빈번하였다. 또한 시료채취지역 북서방향에 위치한 영통중심상가에는 많은 식당이 존재하고 있어 탄소 및 PAHs 등 대기오염물질의 배출이 예상되었다. 또한, 주변에 삼성전자 포함하여 다수의 중·소규모 산업시설들이 혼재하고 있다. 본 연구지역 주변의 대기오염 배출업소는 수원시의 경우 1종 5개, 2종 3개, 3종 3개, 4종 48개, 5종 112개로 총 171개의 업소가 존재하고 있으며, 용인시의 경우 1종 10개, 2종 6개, 3종 11개, 4종 162개, 5종 353개로 총 542개의 업소가 존재하고 있다(Gyeonggi government, 2012).

지리적 특성으로는 동쪽에 신갈호수 (52.3 km²)가 자리하고 있으며, 남북방향으로 경부고속도로가 위치하고 있어 많은 차량통행량을 보이고 있다. 또한 시료 채취장소 근처는 2000년부터 2013년까지 분당선 연장 대규모 지하철 공사(오리~수원역)가 진행되고 있으며, 교통량이 많은 수원역으로부터 동쪽으로 8 km 외곽에 위치하고 있다. 이와 같이 본 연구지역은 다양한 형태의 고정오염원과 더불어 이동오염원의 특성이 혼재하고 있다.

측정기간 동안의 연구지역 근처 월별 기상자료를 표 1에 제시하였다. 평균 풍향은 봄철에 서풍, 여름철에 서풍 및 서남서풍, 가을철 서풍 및 서북서풍, 겨울철에 서북서풍으로 나타났다. 또한 연구기간 동안의 황사 일수를 확인한 결과, 2010년 6회(11월 11일~12일, 12월 2일~3일, 10일~11일), 2011년 9회(3월 19~21일, 5월 1일~4일, 12월~13일)로 총 15회가 관측되었다(KMA, 2011, 2010).

본 연구에서 사용된 채취기는 고용량 시료채취 장치인 고용량채취기(Model GV230 Thermo electron corp., USA)로서 PM_{2.5} 유입구를 장착하고 평균 1.2 m³/min의 유량으로 약 24시간 동안 시료를 채취하였다. 이 샘플러는 분진을 함유한 공기가 유입구로 유입되어 가속노즐을 통과하여, 2.5 μm보다 큰 입자상 물질은 충돌판(collection shim)에 관성충돌하여 제거되며, 2.5 μm보다 작은 입자상 물질만이 상승공기의 흐름을 따라 운송되고 여지에 쌓여 채취된다. 또한 정확한 흡입유량을 산정하기 위해 유량보정을 수행하였다. 시료채취는 수정섬유여지(quartz microfiber filter, QM-A, 8"×10", Whatman)를 사용하였다. 여지는 시료채취 전후로 3일간 항온, 항습상태의 전자 배

Table 1. Summary of meteorological information during the study period (KMA, 2010~2011).

Year	Month	Temp. (°C)	R.H. (%)	Prec. (mm)	W.S. (m/s)	W.D.	Sunshine (hr)
2010	Nov.	6.4	68	18.1	1.7	W	184.8
	Dec.	-1.8	62	16.5	1.5	WNW	163.8
2011	Jan.	-2.6	64	7.9	1.4	WNW	204.0
	Feb.	2.4	71	26.8	1.6	WSW	119.1
	Mar.	6.1	62	59.5	2.2	SSW	215.1
	Apr.	12.0	64	45.0	1.9	ESE	213.4
	May	18.3	69	102.4	1.8	W	248.8
	June	22.1	74	118.8	1.7	SSW	213.3
	July	24.2	83	766.0	1.8	SSW	145.0
	Aug.	25.7	78	207.1	1.8	SSW	207.1
	Sep.	21.6	75	56.3	1.4	W	217.6
	Oct.	15.7	71	65.4	1.5	W	237.4

Temp.: Temperature, R.H.: Relative humidity, Prec.: Total precipitation, W.S.: Wind speed, W.D.: Wind direction, Sunshine: total sunshine per month

Table 2. Summary of PAHs chemical characteristics and abbreviation.

No.	Compounds	Abb.	CAS no.	Formula	M.W	B.P (°C)
1	Acenaphthene	Acenap	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	154.2	279
2	Fluorene	Flu	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	166.2	298
3	Phenanthrene	Phen	1985-01-08	C ₁₄ H ₁₀	178.2	340
4	Anthracene	Anth	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	178.2	340
5	Fluoranthene	Fluor	206-44-0	C ₁₆ H ₁₆	202.3	384
6	Pyrene	Pyr	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	202.3	380
7	Benzo[a]anthracene	B[a]A	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	228.3	438
8	Benzo[b]fluoranthene	B[b]F	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252.3	481
9	Benzo[a]pyrene	B[a]P	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252.3	495
10	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	Ind[123-cd]P	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	276.3	-
11	Benzo[g,h,i]perylene	B[ghi]P	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	276.3	> 500
12	Dibenzo(a,h)anthracene	Di[ah]A	53-70-3	C ₂₂ H ₁₄	267.0	524

시게이터 (Sanplatec Corp., Model Oyin 09678BN) 내에 보관하여 항량시킨 후, 0.01 mg의 감도를 갖는 전자저울 (A&D Co., Model HM-202)로 칭량하였다. 전후의 무게를 분진의 무게로 간주한 후, 이를 유량으로 나누어 미세분진의 농도를 계산하였다.

2. 2 시료의 분석방법

채취한 분진시료의 화학적 특성을 분석하기 위하여 PAHs 성분, 무기원소, 이온성분, 탄소성분을 각각 분석하였다. PAHs의 분석은 GC-FID (DONAM Instrument. Model DS-6200)를 이용한 초음파 추출법을 사용하였다. 채취한 입자상 물질을 스테인리스 스틸로 만든 펀치로 직경 38 mm 원형으로 절단한 후, 세절하여 비커에 넣고 용매 (dichloromethane)를 주입한 후 초음파 추출장치 (28 khz)를 이용하여 15분간 2회

추출하였다. 이 방법은 속시레 (환류)추출에 비해 시간이 1/30 정도 절약되지만 효율은 비슷하다 (Kim *et al.*, 1996). 추출물은 각기 110 mm 원형여지 (5C filter, Quantitative ashless, Hyundai Co.)로 여과시킨 후, 회전증발농축기로 5 mL 이하로 감압 농축하였다. 이 때 열에 의해 증발되는 양을 줄이기 위하여 수온을 최대한 낮추고자 노력하였다. 그 후 항습장치 내에서 용매냄새가 감지되지 않을 때까지 방치한 후, 유기물을 칭량하고 소량의 dimethylsulfoxide (DMSO)에 용해한 후 냉동보관한 후 분석하였다. 표 2에 조사대상 PAHs의 종류 및 화학적 특성을 제시하였다.

무기원소 분석을 위하여, 미국 EPA가 고시한 CWA (Clean Water Act)의 microwave 전처리법을 응용하였으며, Questron (Questron사. Model Q-15 MicroPrep)을 이용한 질산-염산 전처리 방법을 사용하였다. 이

Table 3. Summary of detection limit for PAHs, inorganic, ionic and carbon components.

					(mg/L)				
Instrument	Species	MDL ^{a)}	RE (%)	CV (%)	Instrument	Species	MDL ^{a)}	RE (%)	CV (%)
GC-FID	Acenap	0.180	1.31	0.00	ICP-AES	Ba	0.000	2.25	0.17
	Flu	0.190	10.46	0.28		Mn	0.013	-0.34	0.02
	Phen	0.170	4.31	0.18		Cr	0.062	0.46	0.27
	Anth	0.170	7.41	0.69		Zn	0.043	3.17	0.23
	Fluor	0.160	0.49	0.46		Fe	0.098	3.98	0.30
	Pyr	0.160	8.64	0.11		Ni	0.009	0.72	0.77
	B[a]A	0.160	1.84	0.50		Cu	0.028	0.54	0.06
	B[b]F	0.140	3.68	0.78		Al	0.004	-1.54	0.15
	B[a]P	0.150	0.79	0.50		V	0.006	-0.88	0.01
	Ind[123-cd]P	0.140	0.18	0.51		Si	0.188	1.68	0.24
B[ghi]P	0.150	0.41	0.27	Pb	0.017	2.84	0.05		
Di[ah]A	0.140	0.37	0.48	Ti	0.002	0.43	0.01		
IC	Na ⁺	0.634	0.48	1.13	DRI/OGC Analyzer	OC1	0.000	-	6.78
	NH ₄ ⁺	0.169	1.52	2.70		OC2	0.042	-	4.19
	K ⁺	0.195	-0.76	0.38		OC3	0.148	-	5.83
	Mg ²⁺	0.131	-0.91	0.16		OC4	0.124	-	14.74
	Ca ²⁺	0.029	-0.36	0.90		OP	0.004	-	7.53
	Cl ⁻	0.321	2.38	2.72		EC1	0.068	-	10.12
	NO ₃ ⁻	0.246	7.59	8.32		EC2	0.014	-	14.26
	SO ₄ ²⁻	0.111	4.72	5.85		EC3	0.001	-	23.18

^{a)}MDL: Minimum Detection Limit

를 위해 여지 시료를 일정한 크기로 절취하여 PFA liner에 넣은 후 61% 질산 7 mL와 35% 염산 3 mL를 가한 후 Questron에서 파워 4와 3으로 각각 5분씩 가온하여 무기원소 성분을 추출하였다. 추출한 용액은 필터(No. 5B, 110 mm, Advantec MFS Inc.)로 여과시킨 후 증류수를 이용하여 50 mL로 희석하였다. 시료용액은 50 mL 폴리프로필렌 튜브(Corning Co., USA)에 담아 기기분석 때까지 4°C에서 보관하였다. 이와 같이 전처리가 끝난 시료용액은 ICP-AES 분석법(DRE ICP, Leeman Labs Inc)을 이용하여, Ag, Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Si, Ti, V and Zn의 13종의 무기원소 성분을 분석하였다.

한편, 수용성 이온성분을 분석하기 위해 분진시료 여지를 30 mL 초순수에 침적시켜 초음파 추출기를 사용하여 이온성분을 추출한 후, 마이크로공극 유형의 막여지(membrane filter: pore size, 0.45 µm; diameter, 25 mm)로 여과하는 전처리 방법을 이용하였다. 각 수용액은 분석을 위해 50 mL 폴리프로필렌 튜브(Corning Co., USA)에 담아 4°C로 냉장 보관하였다. 또한, 추출된 수용성 이온성분의 농도를 분석하기 위해서, 이온크로마토그래피(Dionex사, Model DX-400)를 사용하여 5개의 양이온(Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)과

3개의 음이온(NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻)을 분석하였다. 탄소 성분의 분석은 DRI/OGC 분석기를 사용하여 TOR/IMPROVE (Thermal Optical Reflectance/Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) protocol 법(Chow *et al.*, 1993)으로 분석하였다. 이 방법을 통해 5종의 OC(OC1, OC2, OC3, OC4, OP)와 3종의 EC(EC1, EC2, EC3)를 측정하였으며 온도에 따라 분석되는 특성을 이용하였다.

원소분석의 과정에서 정도관리는 필수적이다. 본 연구에서는 PAHs, 무기원소, 이온, 탄소성분을 분석하기 위한 전 단계로써 분석기의 검출한계를 확인하였다. 검출한계는 시료의 채취에 사용된 수정섬유여지의 바탕시험(blank test)에 대한 3σ 방법으로 산출하였으며, 다환방향족 탄화수소의 경우에는 바탕시험에서 해당원소가 검출되지 않기 때문에, 표준물질(SRM: Standard Reference Material, NIST 1650)을 희석하여 5회 반복실험을 통해 얻은 결과를 바탕으로 계산하였다. 또한, 정확도는 상대오차(Re, relative error)로 평가되며, 정밀도는 측정값들의 상대표준편차(RSD, relative standard deviation)와 백분율 값인 변동계수(CV, coefficient of variation)로 나타낸다. 평가를 위해서, 시료의 농도와 비슷한 표준용액을 주입

Table 4. Recovery of 6 PAH compounds.

Compounds	Recovery (%) (n=5) ^{a)}	
	Mean ± S.D.	Range
Pyr	83.5 ± 4.9	76.2 ~ 86.4
B[a]A	116.1 ± 12.4	103.2 ~ 130.0
B[b]F	100.9 ± 4.0	98.1 ~ 105.1
B[a]P	97.4 ± 5.0	92.8 ~ 103.9
B[ghi]P	117.3 ± 4.0	113.3 ~ 122.1
Di[ah]A	86.9 ± 4.9	82.3 ~ 92.8

^{a)}Number of recovery test

하고 상대오차를 계산하였으며, 시료의 반복측정 결과를 토대로 상대표준편차를 계산하였다. 표 3에 측정된 원소의 검출한계, 상대오차와 상대표준편차를 나타냈으며, 일부 원소를 제외하고 전반적으로 양호한 수준을 나타냈다.

또한, PAHs 성분에 대한 추출 회수율 평가를 실시하였다. 회수율 평가는 전처리 과정 중 손실량을 확인하고 차후 농도값 보정을 위해 수행하는 과정이다. 전처리를 수행하지 않은 표준물질과 전처리를 수행하고 난 후의 표준물질을 비교하여 손실 정도를 확인하는 방법으로써 일반적으로 US EPA (Method 8100)에서의 PAHs의 권장회수율 범위는 60~120%로 알려져 있다 (EPA, 1986). 본 연구결과 6가지 물질에 대한 회수율을 확인한 결과, 표 4와 같이 모두 권장 회수율을 만족하였다.

2.3 PMF 모델링

인자분석 (factor analysis)은 상관행렬 구조형태로 통계적 모형을 구축하고 기본 골격을 형성하는 소수의 인자를 유도하여 변수들 간의 공분산 또는 상관관계를 파악하는 통계기법이다 (Gorsuch, 1983). 그러나 인자분석은 공분산행렬에만 의존하여 불충분한 정보의 제공, 음수값 (negative value)의 출현, 인자의 회전시에 발생하는 모호성 등 물리적으로 완벽한 인자 해석의 한계를 가지고 있다 (Hwang *et al.*, 2001). 이러한 인자분석의 단점을 개선하기 위하여 인자분석보다 진보된 PMF 모델이 개발되었다 (Paatero, 1997).

PMF 모델은 상관성 정보에 의존하는 것이 아니라 개개 자료의 최소자승값을 최소로 제공하는 (least-squares minimization) 알고리즘을 가지고 있으며, PMF 모델식은 식 (1)과 같다.

$$X=GF+E \tag{1}$$

위 식에서 X는 차원이 m × n 행렬구조를 갖는 자료로서 m은 시료의 수, n은 분석 화학종의 수를 의미한다. 따라서 X 행렬은 하나의 시료에 대한 화학종의 농도로 구성된 행 (row)과 채취된 각각의 시료로 구성된 열 (column)의 구조로 이루어진다. G 행렬은 m × p 차원으로 표시되며, 각각의 시료에 대한 오염원의 기여도를 나타낸다. 또한 F 행렬은 p × n으로 표현되고, 오염원 분류표 (source profile)를 의미한다. 행렬 G와 F의 값들은 항상 양의 값을 가진다. E는 잔차행렬 (residual matrix)을 의미하며, 식 (2)와 같이 계산이 가능하다. PMF 모델에서는 오염원의 수를 결정하는 데 가장 중요한 Q값을 최소화 하는 데 그 목적이 있는데 그 값은 식 (3)에서와 같이 구할 수 있다.

$$e_{ij}=X_{ij}-\sum_{k=1}^p g_{ik}f_{kj} \tag{2}$$

$$Q(E)=\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left[\frac{e_{ij}}{h_{ij}S_{ij}} \right]^2 \tag{3}$$

여기서, S_{ij}는 각 측정값 X_{ij}의 측정오차로서 이 값을 가중치로 사용하여, 검출한계 미만의 자료 및 결측자료에 대한 영향을 보정하도록 한다. 그리고 PMF와 같은 인자분석법은 모델링의 결과를 해석하기 쉬운 구조로 변경시키기 위하여 인자의 회전을 수행한다. 이 때 ‘FPEAK’ 변수가 회전 자유도 (rotational freedom)를 제어할 수 있는 역할을 한다 (Paatero *et al.*, 2002; Song *et al.*, 2001). 보통 0.1의 단위로 -1.0에서 1.0까지의 FPEAK 값을 이용하여 PMF를 수행하는데 FPEAK 값의 변화에 따른 Q값의 변화, 그리고 각 G 벡터에 대한 산포도 (scatter plot) 등을 이용하여 최적 FPEAK 값이 결정된다 (Paatero *et al.*, 2002). Q값이 증가하기 시작할 때의 FPEAK를 선택하는 것이 가장 올바른 방법이다.

마지막으로 PMF 모델을 통하여 산출한 각 오염원의 유입 방향을 검토하기 위하여 조건부 확률함수 (CPF: Conditional Probability Function) 분석을 실시하였다. 오염물질의 농도에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 바람이라고 할 수 있다. 바람, 즉 바람의 방향과 속도로 인하여 오염물질의 단거리·장거리 이동이 가능하다. 따라서 CPF 분석방법은 주요인자로 풍향 및 풍속을 고려하여, 대기질의 농도에 영향을 미치는

오염원의 위치를 확인하는데 있어 유용한 방법이다. 수용모델링에서 각 오염원의 기여도파악과 더불어 지역규모(local scale)의 오염원 위치를 파악하기 위해서는 CPF를 주로 사용한다(Hwang *et al.*, 2008; Hwang and Hopke, 2006). 모델링은 식(4)와 같이 표현할 수 있다(Pekney *et al.*, 2006).

$$CPF_{\Delta\theta} = \frac{m_{\Delta\theta}}{n_{\Delta\theta}} \quad (4)$$

여기서, $n_{\Delta\theta}$ 는 전체 자료에 대해 $\Delta\theta$ 의 풍향에서 불어 오는 바람의 총 발생횟수를 나타내며, $m_{\Delta\theta}$ 는 동일한 풍향에서 적정 기준치를 초과할 때 발생하는 바람의 횟수를 의미한다. 본 연구에서는 기상자료의 풍속자료가 16 방향이기 때문에 $\Delta\theta$ 를 22.5로 사용하였다. 이 때, 1m/sec 이하의 무풍조건은 계산대상에서 제외하였다. 각 오염원의 기준 농도치는 상위 20%의 값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PM_{2.5} 및 PAHs의 농도특성

본 연구지역에서 측정된 PM_{2.5}에 대한 계절별 농도결과를 표 5에 나타내었다. 농도범위는 5.4~113.1 µg/m³이며, 평균농도는 37.2±24.2 µg/m³로 조사되었다. 현재 우리나라의 PM_{2.5} 일평균 기준 50 µg/m³와 비교 시, 총 78회 측정자료 중 17회 초과(21.8%)하였으며, 미국 EPA 일평균 기준 35 µg/m³와 비교했을 때 35회 초과(44.9%)하였다.

각 계절별로 PM_{2.5}의 평균질량 농도는 봄철(3, 4, 5월)에 50.9±25.4 µg/m³로 가장 높았으며, 겨울철(12, 1, 2월) 45.6±21.8 µg/m³, 가을철(9, 10, 11월) 33.5±26.2 µg/m³, 여름철(6, 7, 8월) 22.9±12.7 µg/m³ 순으로 조사되었다. PM_{2.5}의 평균질량 농도가 가장 높은 봄철은 여름철에 비해 2배 이상의 높은 농도를 보였으며, 연구기간동안 최대 PM_{2.5} 농도는 113.1 µg/m³으로 황사의 영향으로 봄철에 발생하였다. 여름철의 PM_{2.5}의 농도가 상당히 낮게 측정되었으며, 그 중 7월은 PM_{2.5}의 농도가 가장 낮은 것으로 나타났다. 이는 우리나라 기후 특성상 여름철 장마의 세정영향으로 분진의 농도가 감소한 것으로 추정된다.

PAHs의 계절별 평균농도를 표 6에 제시하였다.

Table 5. A statistical summary of PM_{2.5} concentration at the sampling site.

Sampling period	PM _{2.5} (µg/m ³)				
	No. of Sample	Mean	Max	Min	S.D.
Annual	78	37.2	113.1	5.4	24.2
Spring	23	50.9	113.1	18.7	25.4
Summer	27	22.9	54.1	8.4	12.7
Fall	15	33.5	111.3	5.4	26.2
Winter	13	45.6	108.5	22.8	21.8

Table 6. Seasonal variation of the PAH components for the PM_{2.5} concentrations.

Compounds (ng/m ³)	Spring	Summer	Fall	Winter
Acenap	0.14	0.00	0.05	0.13
Flu	0.09	0.02	0.40	0.32
Phen	0.12	0.04	0.02	0.58
Anth	0.56	0.03	0.04	0.10
Fluor	0.05	0.02	0.14	0.04
Pyr	0.04	0.04	0.11	0.06
B[a]A	0.60	0.56	0.37	0.05
B[b]F	0.72	0.63	0.41	0.39
B[a]P	1.01	0.61	0.48	0.98
Ind[123-cd]P	0.04	0.07	0.02	0.57
B[ghi]P	0.06	0.17	0.19	0.00
Di[ah]A	0.32	0.04	0.07	0.34
Total	3.75	2.23	2.30	3.56

계절별 평균질량 농도 비교결과, 봄철(3.75 ng/m³)과 겨울철(3.56 ng/m³)이 타 계절에 비해 높게 나타났다. 여름철에 입자상 PAHs 농도가 낮은 이유는 높은 기온과 강한 일사량으로 인하여 열 및 광분해가 촉진되고, 분자량이 작은 PAHs는 입자상보다는 기체상으로 존재하는 비율이 상대적으로 크기 때문이다. 또한 잦은 호우로 인하여 대기 중의 오염물질이 세정되기 때문이다(Kaup and McLachlan, 1998; Masclet *et al.*, 1986). 반면에 겨울에 PAHs 농도가 높은 이유는 난방에 필요한 화석연료 사용의 증가와 고체연료 사용량 증가로 인한 불완전 연소율이 높아지기 때문으로 사료된다. 또한 우리나라 에너지 정책상 목재연소에 의한 영향이 외국보다 상대적으로 적다고 판단되는 데, 대형 산불과 같은 자연재해를 제외하면 가정난방, 차량에 의한 PAHs 배출이 상대적으로 큰 비중을 차지할 것으로 예상되며(Baek and Choi, 2003), 불법 노천소각 및 농폐기물 소각의 영향도 클 것으로 판단된다.

Table 7. Summary of PM_{2.5} and 40 species concentrations to apply PMF analysis.

Species	Concentration (µg/m ³)					Number of BDL ^{a)} values (%)	Number of missing values (%)
	Min	Percentile			Max		
		25	50	75			
PM _{2.5}	1.150	12.741	19.712	25.930	113.06	0(0.0)	0(0.0)
OC1	0.050	0.140	0.399	0.572	2.16	0(0.0)	0(0.0)
OC2	0.332	0.737	0.955	1.238	2.66	0(0.0)	0(0.0)
OC3	0.345	0.921	1.141	1.649	3.33	0(0.0)	0(0.0)
OC4	0.312	0.596	0.835	1.071	1.91	0(0.0)	0(0.0)
OP	0.368	1.059	1.539	3.780	9.76	0(0.0)	0(0.0)
EC1	0.900	2.101	2.845	4.657	13.84	0(0.0)	0(0.0)
EC2	0.122	0.264	0.323	0.488	1.05	0(0.0)	0(0.0)
EC3	0.000	0.013	0.034	0.049	0.19	0(0.0)	0(0.0)
Na ⁺	0.042	0.254	0.463	0.822	9.56	0(0.0)	0(0.0)
NH ₄ ⁺	0.091	1.309	2.712	4.316	13.78	3(3.8)	0(0.0)
K ⁺	0.083	0.210	0.340	0.548	2.15	0(0.0)	0(0.0)
Mg ²⁺	0.037	0.065	0.124	0.241	1.01	0(0.0)	0(0.0)
Ca ²⁺	0.012	0.458	0.917	1.587	4.81	0(0.0)	0(0.0)
Cl ⁻	0.011	0.091	0.343	0.758	23.16	1(1.3)	0(0.0)
NO ₃ ⁻	0.067	1.585	3.612	6.762	43.36	3(3.9)	0(0.0)
SO ₄ ²⁻	0.636	2.828	4.776	8.164	27.85	1(1.3)	0(0.0)
Ba	0.001	0.000	0.002	0.011	0.13	0(0.0)	0(0.0)
Pb	0.002	0.010	0.019	0.039	0.35	0(0.0)	0(0.0)
Zn	0.000	0.038	0.070	0.295	1.24	0(0.0)	0(0.0)
Cr	0.000	0.032	0.052	0.065	0.09	0(0.0)	0(0.0)
Si	0.000	0.196	0.352	0.446	0.92	0(0.0)	0(0.0)
Mn	0.000	0.003	0.013	0.026	0.14	0(0.0)	0(0.0)
Ni	0.010	0.007	0.024	0.044	0.67	0(0.0)	0(0.0)
Cu	0.030	0.007	0.016	0.026	0.20	0(0.0)	0(0.0)
Ti	0.001	0.000	0.002	0.004	0.02	16(20.5)	0(0.0)
V	0.001	0.000	0.000	0.008	0.03	15(19.2)	0(0.0)
Fe	0.041	0.232	0.404	0.579	2.01	0(0.0)	0(0.0)
Al	0.001	0.063	0.107	0.155	0.92	0(0.0)	0(0.0)
Acenap	0.071	0.096	0.144	0.280	1.417	57(74.3)	0(0.0)
Flu	0.167	0.000	0.000	0.033	1.310	48(61.5)	0(0.0)
Anth	0.048	0.049	0.065	0.098	0.506	59(75.6)	0(0.0)
Phen	0.133	0.000	0.000	0.001	2.322	63(80.7)	0(0.0)
Flour	0.061	0.226	0.338	0.564	0.693	52(66.7)	0(0.0)
Pyr	0.056	0.075	0.112	0.196	0.750	46(58.9)	0(0.0)
B[a]A	0.435	0.578	0.794	1.144	2.724	9(11.5)	0(0.0)
B[b]F	0.561	0.721	0.947	1.308	2.366	6(7.6)	0(0.0)
B[a]P	0.744	0.949	1.251	1.822	3.722	4(5.1)	0(0.0)
Di[a,h]A	0.179	0.241	0.361	0.553	1.284	41(52.6)	0(0.0)
B[ghi]P	0.214	0.000	0.000	0.002	1.125	58(74.3)	0(0.0)
Ind[123-cd]P	0.341	0.141	0.294	0.358	0.768	67(85.9)	0(0.0)

^{a)}BDL: stands for below detection limit

3. 2 PMF 모델링 과정

PMF를 이용하여 오염원을 정량적으로 평가하기 위해서는 원자료(raw data)를 재구성하여야 한다. 본 연구에서는 PM_{2.5}의 오염원 확인과 기여도의 정량적 추정을 위하여 무기원소 성분 12종(Ba, Mn, Cr, Si,

Fe, Ni, Al, Cu, Pb, Ti, V, Zn), 이온성분 8종(Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), 탄소성분 8종(OC1, OC2, OC3, OC4, OP, EC1, EC2, EC3), PAHs 성분 12종(Acenap, Flu, Phen, Anthr, Fluor, Pyr, B[a]A, B[b]F, B[a]P, Di[a,h]A, B[ghi]P, Ind[123-

cdJP)을 포함하는 73×40 행렬 데이터를 작성하였다. 검출한계 이하 및 결측자료가 존재하게 되는데 결측된 자료는 해당 항목의 기하평균으로 대체하여 자료를 구성하였으며, 검출한계 이하의 값은 검출한계 값이 1/2로 대체하였다(Lee *et al.*, 2002; Polissar *et al.*, 2001). PMF 모델링을 수행하는 데 필요한 2가지의 입력자료가 존재한다. 첫째, 분석된 화학성분 자료이고 둘째는 이들에 대한 불확도(uncertainty)를 포함하는 자료이다. 이는 PMF 모델링을 수행함에 있어 각 자료에 가중치를 부과하게 되는데, 검출한계 미만의 자료나 결측자료는 불확실도를 높임으로서 이들 자료의 가중치를 축소하고 모델결과에 현실성을 부여할 수 있다(Oh *et al.*, 2011). 오차추정 연구에서 불확실도 S_{ij} (error)는 식 (5)와 같이 계산할 수 있다(Polissar *et al.*, 1998). 불확실도를 계산하기 위해서 분할오차(fraction error)를 사용하는데, 이는 식 (5)의 k에 해당된다. MDL은 검출한계를 의미하며, x_{ij} 는 i 번째 시료의 j 측정원소의 농도를 의미한다. 보통 측정농도가 증가함에 따라 측정불확도 역시 같이 증가하기 때문에 이 둘의 선형관계를 이용하여 k를 추정할 수 있다(Kim *et al.*, 2005). PMF 모델링 수행에 적용된 PM_{2.5}의 분석된 항목을 표 7에 나타내었다.

$$S_{ij}=[MDL]/3+k \times x_{ij} \tag{5}$$

3.3 오염원의 분류 및 기여도의 추정

PMF 모델의 단점은 각각의 오염원을 분리할 수 있는 정확한 오염원 분류표가 마련되어 있지 않아 오염원을 결정할 때 오염원을 추정하는 데 있어 어려움이 있다. 따라서 신뢰성 있는 오염원을 분리하고 확인하기 위해서는 이와 관련된 많은 문헌을 참고해야만 한다. 이에 본 연구에서는 분리된 각각의 오염원을 확인하기 위해서, 각종 참고문헌과 미국 EPA의 오염원분류표인 SPECIATE 프로그램 등을 활용하여 오염원을 확인하였다. 이후 PMF 모델링 결과인 오염원 분류표와 오염원 기여도를 정량적으로 평가하기 위하여 PM_{2.5}의 질량농도와 추정된 오염원 기여도 값과 다중회귀분석(multiple linear regression)을 통해 얻은 스케일(scaling) 상수를 이용하여 표준화시켰다. 본 자료를 이용하여 모델링을 수행하고 얻은 표준화된 PM_{2.5}의 추정치와 실측치의 관계를 그림 2에 나타내었다. 그림과 같이 모델링을 통하여 얻은 추정

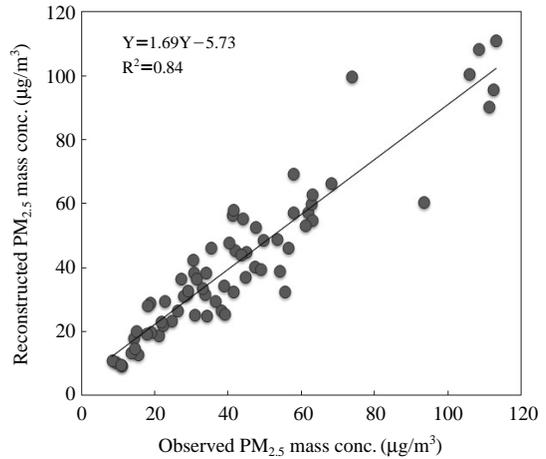


Fig. 2. Measured versus predicted PM_{2.5} mass concentration.

치와 실측치 사이의 상관계수 R²값은 0.84로 제시되어 높은 상관관계를 나타내었다.

그림 3은 모델링을 통해 확인된 오염원의 분류결과이다. 또한 확인된 오염원의 시간변화(time variation)를 그림 4에 제시하여 각각의 월별, 일별 기여도를 결정하고자 하였다. 각 그림의 y축에 있는 EV(explained variation)는 각 오염원의 항목들이 X 행렬의 행 또는 열의 설명정도를 의미하는 무차원 값으로, 모델링 초기에 오염원의 정성적 분류에 이용된다. 즉, EV 값이 1에 가까울수록 X 행렬의 j번째 화학종이 k번째 오염원을 완벽하게 설명된다는 것을 의미한다. 전체 평균 오염원별 기여도는 표 8에 제시하였다.

첫 번째 오염원으로 생체량연소 오염원(biomass burning source)으로 판단하였다. 일반적으로 생체량연소 오염원은 OC, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH⁺, K⁺ 등이 주요 확인자로 알려져 있다. 본 연구에서도 이들 성분의 분율이 높게 나타났다. 생체량연소는 불법적인 행위로서 소규모 연소행위에서 비롯된 것으로 추정된다. 본 연구에서도 15.3%의 높은 기여율을 보이고 있는 점으로 보아 불법적 연소행위가 연구지역 도처에서 자행된다는 것을 확인할 수 있었다.

두 번째 오염원은 Fe, Al, Zn, Cu, Ca²⁺ 등이 높게 나타나 산업관련 오염원(industrial related source)으로 분류하였으며 그에 따른 기여율은 4.9%로 나타

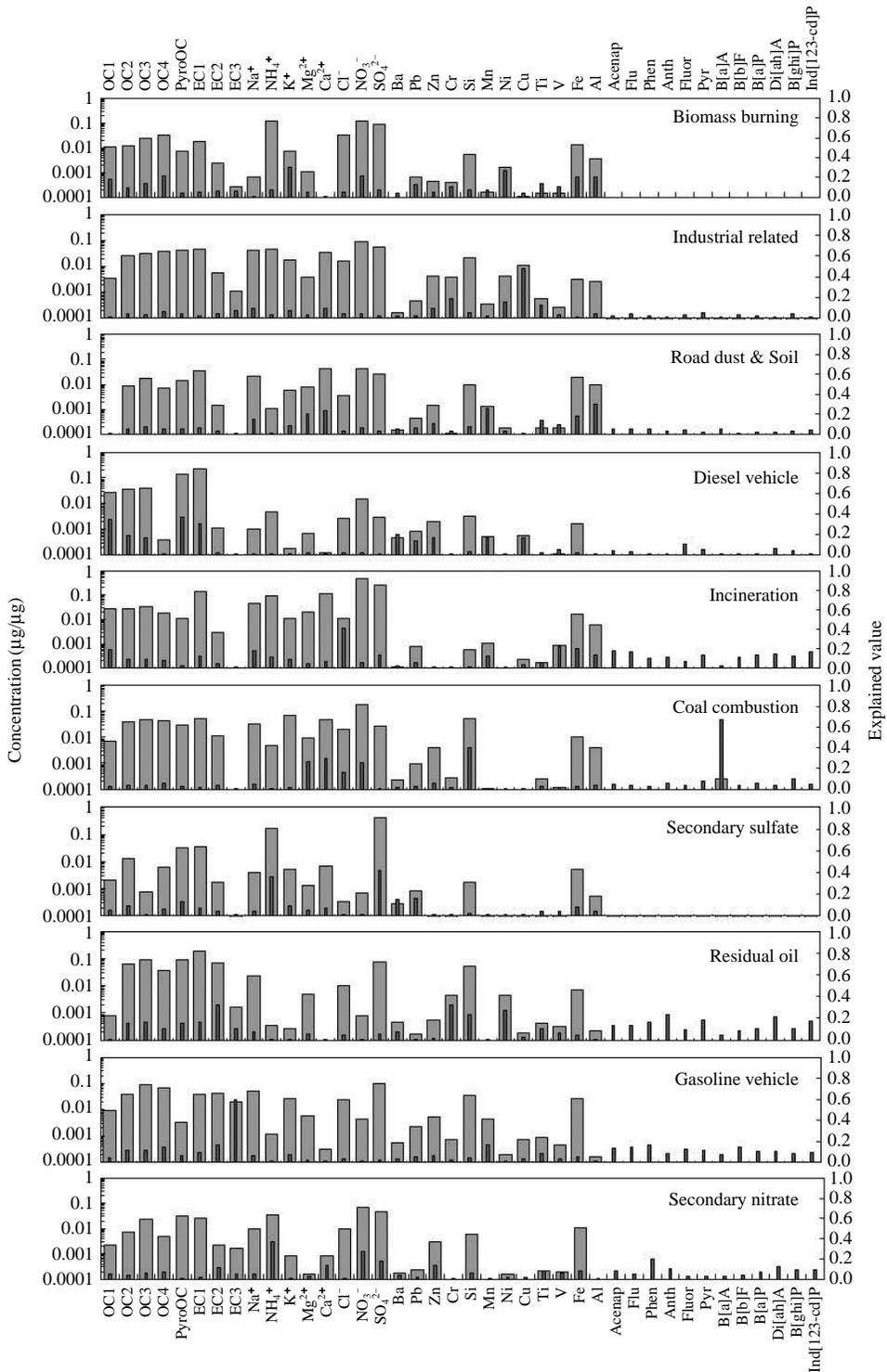


Fig. 3. Ten source profiles resolved from PM_{2.5} samples.

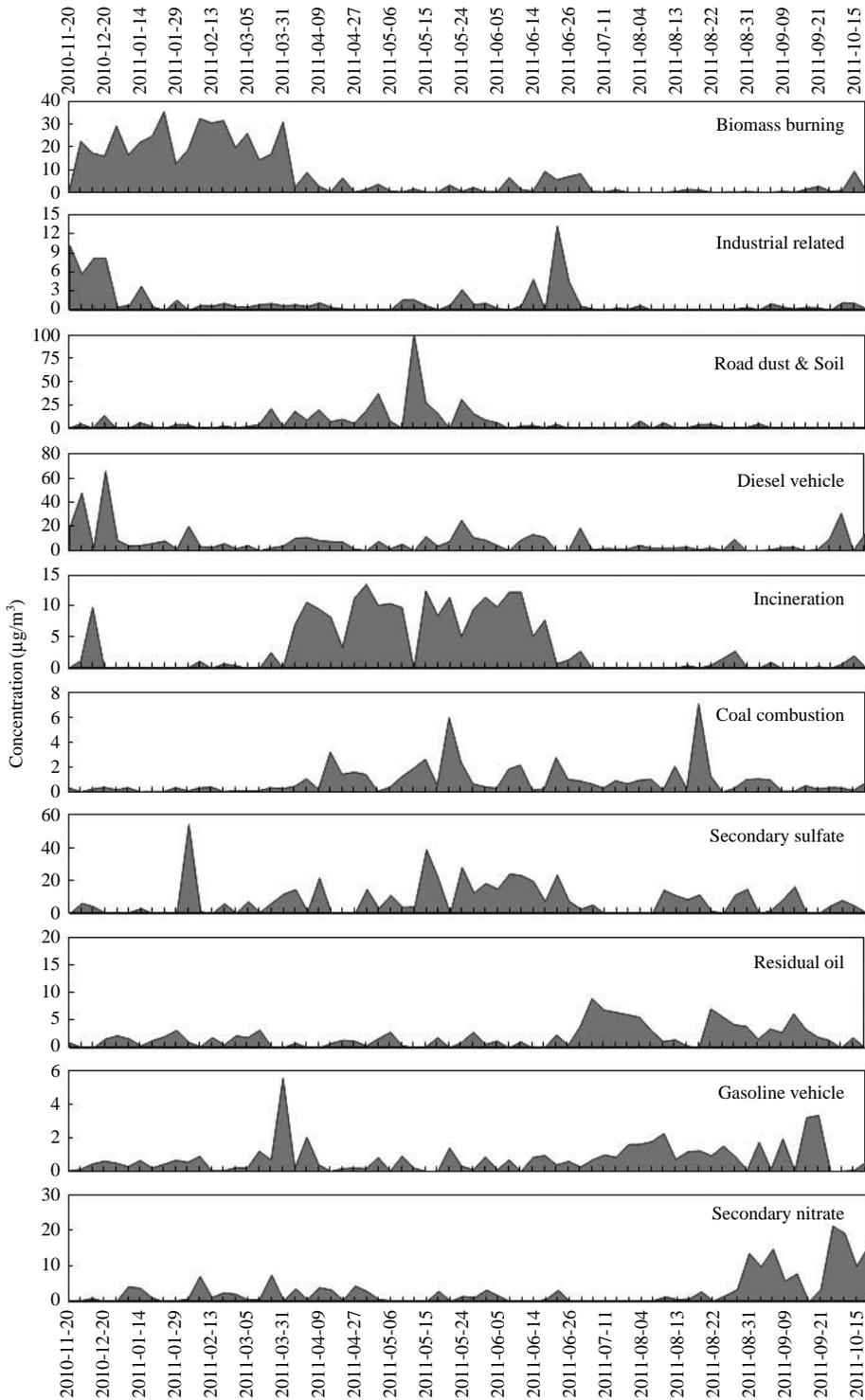


Fig. 4. Time series plot of each source contribution.

Table 8. Average source contributions ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of each source to the PM_{2.5}.

Sources	Average source contributions	
	Mass ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	%
Biomass burning	4.36	15.3
Industrial related	1.39	4.9
Road dust & soil	4.43	15.5
Diesel vehicle	3.59	12.6
Incineration	3.47	12.2
Coal combustion	0.89	3.2
Secondary sulfate	4.42	15.6
Residual oil	2.03	7.2
Gasoline vehicle	0.79	2.8
Secondary nitrate	3.04	10.7
Total	28.41	100.0

났다. Fe, Mg²⁺, Ca²⁺ 등은 금속관련 산업체에서 주로 배출되는 것으로 알려져 있다 (Polissar *et al.*, 2001). 본 연구지역 주변에는 각종 중소규모 산업시설이 위치하고 있어 이들 오염원에서 이 배출된 것으로 추정된다.

세 번째 오염원은 도로 비산 및 토양관련 오염원 (road dust and soil source)으로 판단하였다. Fe, Al, Si, Ca²⁺, Mg²⁺의 성분이 높은 분율을 보였다. 이는 차량의 연소과정에서 배출되는 물질과 토양에서 배출되는 물질이 혼합하여 발생한 오염원이라고 추정된다. Ca²⁺는 도로포장시 사용하는 석회석에서 발생하며, 자동차 운행에 따른 마모 등에 의해 주로 배출되며, 겨울철 도로상의 제설제빙제의 주요성분으로 도로상 분진의 추적자로 잘 알려져 왔다 (Pitts and Pitts, 2000). 오염원의 일별 기여도를 분석한 결과, 제시한 바와 같이 5월에 높은 농도가 나타났는데, 이는 봄철 황사의 영향으로 추정된다. 또한 연구지역 근처는 5월까지 대규모 택지 공사 및 지하철 공사가 진행 중이었다. 이 또한 5월에 높은 농도를 보이는 이유 중 하나일 것으로 사료된다. 일반적으로 토양 성분은 Si가 높게 나타나지만 본 연구지역에서는 Al, Fe 성분이 더 높은 분율을 차지했다. 이는 ICP에 의한 Si의 검출감도가 낮기 때문으로 사료되며, 과거 연구에서도 동일한 분석이 이루어진 것을 확인할 수 있었다 (Lee *et al.*, 2008). 이 오염원이 PM_{2.5}에 기여하는 정도는 15.5%로 추정되었다.

네 번째 오염원은 디젤차량 오염원 (diesel vehicle source)으로 분류하였다. 디젤차량 오염원에서는 EC1

이 가장 높게 나타났으며 OC2, OC3, OP의 성분도 일부 파악되었다. 일반적으로 디젤자동차에서 배출되는 EC는 OC보다 높다고 언급된다 (Kim and Hopke, 2004). 만약 디젤차량을 일정속도 (시속 40 km)로 운행한다면, EC가 OC보다 높게 배출된다고 보고되고 있다. 본 연구결과에서도 EC성분이 탄소 분율 중 가장 높았다. 이 오염원의 PM_{2.5}에 기여하는 정도는 12.6%로 추정되었다. PM_{2.5}에서 나타난 다섯 번째 오염원으로 소각관련 오염원 (incineration source)으로 판단하였으며 기여율은 3.6%로 분석되었다. Cl⁻, Na⁺, EC1 등이 주로 기여하는 것으로 나타났으며 위 물질들은 쓰레기 소각 및 연소 활동이 활발할 때 발생하는 물질로 알려져 있다 (Oh *et al.*, 2011). 본 연구지역 근처에는 대규모 영통소각장이 위치하고 있다.

여섯 번째 오염원은 석탄연소 오염원 (coal combustion source)으로 분류하였다. 이 오염원의 기여율은 3.6%로 분석되었다. 이 오염원에서 주로 배출되는 물질은 Fe, Al, Si 및 탄소계열 중 PyroOC, EC1의 성분이 주요 화학종으로 관여하였다. 석탄연소 오염원에서는 Fe, Al, Ba, Si 등은 주요 추적자로 알려져 있다 (Watson *et al.*, 2002; Chow, 1995). 국내 석탄사용은 환경부의 고체연료 사용규제에도 불구하고 1998년 경제위기 이후 급속히 증가하고 있다. 전체 에너지 중 석탄소비량 비율은 1997년 19.3%에서 지속적으로 증가하여 2000년에 22.3%에서 2008년 27.4%까지 증가하였다 (KEEI, 2009). 이 오염원은 기름연소 오염원과 유사한 방향에 위치해 있어 연구지역의 남쪽에는 다양한 화석연료를 사용하는 소규모 제조공장들이 산재하고 있어 이들로부터 영향을 받는 것으로 추정된다.

일곱 번째 오염원은 SO₄²⁻와 NH₄⁺의 농도가 높은 것이 특징이다. 이 오염원은 2차황산염관련 오염원 (secondary sulfate aerosol)으로 분류하였으며, 이 오염원의 기여정도는 15.5%로 분석되었다. 2차황산염관련 오염원은 주로 장거리 이동오염원으로 분류되며 이는 풍상측의 수도권 지역을 포함하여 산업화가 빠르게 진행 중인 중국의 영향으로 사료된다. 이 오염원은 여름철에 높은 값을 보이는데 이는 SO₂ 등의 가스상 물질이 산화하여, NH₃와 결합하여 생성된 2차 생성입자로서 (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₃H(SO₄)₂와 같은 황산염의 형태로 변환되기 때문이다. 또한 황산염은 기본적으로 태양광선에 의하여 광화학반응을 일으키

기 때문에 태양광선이 강한 여름철에 기여도가 높다. 본 오염원에 대한 일별 기여도를 평가한 결과 특히 여름철에 높은 값을 보였다. 일반적으로 온도가 높고 가시광선이 강하며 습기가 많을 때 2차황산염의 생성이 크다고 보고된 바 있다(Seinfeld, 1986).

여덟 번째 오염원은 기름연소오염원(oil combustion source)으로 나타났다. 위 오염원에서 주로 나타난 물질은 Ni, V, OC(OC2, OC3), EC1으로 나타났으며 Ni, V의 경우는 이미 잘 알려진 기름연소오염원의 추적자이다(Lee *et al.*, 2002; Moawska and Zhang, 2002; Song *et al.*, 2001). 이러한 원소들은 경유 혹은 B-C유 등의 연소에 의해 주로 배출되는 것으로 알려져 있다(Hopke, 2000). 본 연구지역의 남쪽에는 기름을 사용하는 다양한 제조공장들이 산재하고 있어 이들로부터 영향을 받았을 것으로 추정된다. 기름연소오염원의 기여도는 7.2%로 조사되었다.

아홉 번째 오염원은 가솔린차량 오염원(gasoline vehicle source)으로 분류되었다. 이 오염원의 PM_{2.5} 기여도는 2.8%로 나타났다. 일반적으로 가솔린 차량에서 배출되는 탄소성분은 EC보다 OC의 배출이 많으며, OC 중에서도 OC3와 OC4가 높다고 알려져 있다(Kim and Hopke, 2004). 본 연구에서도 OC3와 OC4가 다른 탄소성분에 비하여 높게 측정되었다.

PM_{2.5}에서 측정된 마지막 열 번째 오염원은 2차질산염관련 오염원(secondary nitrate source)이다. 이 오염원의 기여도는 10.7%로 나타났다. 2차황산염관련 오염원과 마찬가지로, 이 오염원 역시 화학반응을 통하여 생성되는 오염원으로, 이동오염원에 의한 NO_x의 배출량이 많은 서울지역 및 풍상측의 수도권 지역을 포함하여 중국에서의 장거리 이동영향을 받았을 것으로 사료된다. 가스상 물질인 NO_x가 산화되어, NH₃와 결합하여 생성된 2차분진으로써 주로 NH₄NO₃ 형태로 존재한다. 질산염은 낮은 온도와 높은 습도에서 큰 분율을 가지는 것으로 알려져 있다(Zhao and Hopke, 2004). 특히 겨울과 봄철에도 기여도가 높게 나타나는 것으로 알려져 있다(Oh *et al.*, 2011). 본 연구에서 시계열분석 결과, 늦가을 이후 높은 기여도가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

3. 4 PAHs 농도비를 이용한 오염원 분류 및 확인

본 연구에서는 PM_{2.5} 중 비록 미량이지만 오염원

에 따라 그 특성이 뚜렷한 PAHs 성분을 이용하여 PMF를 통하여 구분된 오염원을 재확인하는 과정을 수행하였다. 이를 위해 특정물질들의 농도비를 이용하여 배출원을 확인하는 방법을 사용하였다. 비록 동일한 오염배출원이라고 해도 가동조건과 활동도에 따라 편차를 보이지만, 동일 오염원의 배출거동은 거의 유사하기 때문에 참고자료를 활용하여 오염원을 판단할 수 있다(Lee *et al.*, 2008). 수용모델링의 초기 연구는 오염물질의 농도비를 이용하여 오염원을 정성적으로 확인하고자 하였다. 농축계수법(enrichment factor)도 농도비의 차이를 이용하는 초기 수용모델이라 할 수 있다. 농도비율을 이용하는 이 방법론은 간편하고 신속하게 사용할 수 있다는 장점 때문에 PAHs의 배출원을 분류할 때 사용된 바 있다(Lee *et al.*, 2008). 하지만 각 오염원의 주변환경과 가동조건에 따라 특정성분에 대한 농도비의 편차가 클 수 있기 때문에, 이 방법에 전적으로 의존하여 오염원을 분류할 수는 없다.

본 연구에서는 휘발도가 낮은 입자상 PAHs 성분만을 분석하였기 때문에, 대기 중에 주로 입자상으로 존재하는 성분들(BaP, BghiP, Ind)간의 비율을 이용하여 구분된 오염원에 대한 확인작업을 수행하였다. 문헌의 다른 연구결과에서 분류된 오염원 중 생체량 연소, 차량, 기름연소 오염원 등에서 주로 배출되는 PAHs 사이의 농도비를 조사하여 표 9에 제시하였다.

차량 오염원에서의 PAHs 농도비를 비교하였다. Simick *et al.* (1999)에 의한 가솔린 차량에서 배출되는 BaP/BghiP의 농도비는 0.3~0.4로 본 연구의 PMF 모델링 결과 가솔린 차량관련 오염원의 BaP/BghiP의 농도비 0.3과 유사하였다. 또한 Papageorgopoulou *et al.* (1999)의 가솔린 차량의 Ind/(Ind+BghiP) 농도비는 0.17로 조사되었으며(Rogge *et al.*, 1993b), 본 연구결과 농도비 0.19와 유사하게 나타났다. 일반적으로 자동차에서는 벤젠고리가 5~6개로 구성된 고분자량 PAHs 성분들이 많이 배출된다고 보고되고 있다(Marr *et al.*, 1999; Schauer *et al.*, 2002). 디젤차량에서의 1) BaP/BghiP의 농도비 0.46~0.81, 2) Ind/(Ind+BghiP)의 농도비 0.3~0.7, 3) Phen/Anth의 농도비 3.4~8로 조사되었다(Yang *et al.*, 2006; Simick *et al.*, 1999). 본 연구에서 각 물질의 농도비는 각각 1) 0.45, 2) 0.72, 3) 7.42로 분석되어 기존 연구결과와

Table 9. Diagnostic ratios of PAHs compounds in the previous studies.

Source	BaP/BghiP		Ind/(Ind+BghiP)		Phen/Anth	
	Reference	This study	Reference	This study	Reference	This study
Gasoline vehicle	0.3~0.4 ^{a)}	0.3	0.17 ^{b)}	0.19	3.4~8 ^{c)}	3.9
Diesel vehicle	0.5~0.8 ^{a)}	0.5	0.3~0.7 ^{b)}	0.7	7.6~8.8 ^{c)}	7.4
Coal combustion	0.9~6.6 ^{d)}	1.2	—	—	3.0 ^{e)}	3.1
Biomass burning	—	—	0.64 ^{b)}	0.6	—	—
Oil combustion	>2.0 ^{d)}	4.2	—	—	—	—

^{a)}Simick *et al.* (1999), ^{b)}Papageorgopoulou *et al.* (1999), ^{c)}Yang *et al.* (2006), ^{d)}Daisey *et al.* (1979)

유사한 농도비를 보였다. 이와 같이 디젤 자동차와 가솔린 자동차의 PAHs 성분 농도비가 다른 이유는 디젤과 가솔린의 엔진점화와 연료 분산방식의 차이, 그리고 사용연료의 성분 차이 때문으로 판단된다.

석탄연소에서 BaP/BghiP의 농도비 범위는 0.9~6.6로 (Simick *et al.*, 1999), 본 연구의 석탄관련 오염원의 농도비는 1.2로 기존 연구의 범위에 해당한다. 그러나 석탄연소에서 BaP/BghiP 농도비의 범위는 매우 넓어 다른 배출원과 구분하기 어렵다. 따라서 석탄연소의 경우 BaP/BghiP 농도비가 아닌 Phen/Anth의 농도비를 사용할 수 있다. Phenanthrene은 Pyrene과 Fluoranthene과 함께 대표적인 석탄연소 생성물로 알려져 있다 (Simcik *et al.*, 1999). 석탄연소의 Phen/Anth 농도비는 기존 연구결과의 3.0으로 본 연구의 농도비 3.1과 유사했다.

기름연소 과정에서 배출되는 PAHs 농도비는 BaP/BghiP로 확인할 수 있으며 그 값은 2보다 큰 것으로 알려져 있다 (Simcik *et al.*, 1999). 본 연구결과 기름연소 오염원에서의 농도비는 4.2로 기존 연구결과 보다는 다소 높은 값을 보였다. 기름연소 오염원에서의 BaP/BghiP 농도비는 다른 오염원과 비교하여 높으며, 이는 기름연소 과정에서 다량의 BaP가 발생하기 때문이다. 자동차에서는 벤젠고리가 많은 물질들이 주로 배출되기 때문에 농도비가 크지 않지만, 기름연소 과정에서는 벤젠고리의 차이에 따른 물질간 배출량의 차이가 크기 때문에 이러한 높은 농도비가 나타난다.

마지막으로 생체량 연소오염원에서의 Ind/(Ind+BghiP) 농도비를 비교해보면, Papageorgopoulou *et al.* (1999)의 연구결과 농도비는 0.64로 본 연구의 농도비 0.63과 유사한 값을 보였다. 생체량 연소오염원에서의 Ind/(Ind+BghiP) 농도비는 디젤 자동차와 유사

한 값을 보이고 있으며, 이에 따라 디젤자동차와 생체량 연소오염원의 정확한 오염원 분류는 쉽지 않았다. 따라서 최대한 많은 선행 연구결과를 비교하여 신뢰성 있는 농도비를 도출할 필요가 있다.

3.5 CPF의 적용

PMF 모델링을 수행하여 분류된 오염원의 유입방향을 확인하기 위해서 CPF를 활용하였다. CPF는 지상의 풍향자료를 이용하여 다양한 풍향에서 발생하는 오염원의 영향을 국지적 규모로 파악해 주는 중요한 분석도구가 된다 (Kim and Hopke, 2004). CPF 결과는 그림 5에 제시하였다.

2차 황산염관련 오염원 CPF는 남서쪽을 오염원의 주방향으로 제시하고 있다. 이는 연구지역 남서쪽 방향의 SO_x 배출원에서 기인한다고 사료된다. 2차 황산염의 경우에는 광화학 반응을 통한 2차 오염물질로 잘 알려져 있으며 풍하지역인 수도권이나 중국에서의 장거리 운송의 영향으로 판단된다. 또 다른 2차 오염물질인 2차 질산염관련 오염원의 경우에는 중국에서의 장거리 운송과 더불어 시료채취 장소 북서쪽 단거리에 위치한 각종 NO_x 오염원의 영향으로 판단된다. 참고로 본 시료채취 장소의 2.5 km 북서쪽에는 대규모 지역난방공사가 위치하고 있다.

토양관련 오염원의 CPF는 서쪽을 중심으로 북쪽과 남쪽에서 골고루 유입되는 양상을 보이고 있다. 일반적으로 토양관련 비산먼지는 거대입자 (coarse particle) 영역에 속하지만, 양적으로 다량일 경우 미세입자 (fine particle) 영역에도 크게 기여한다. 본 연구기간 중인 2011년 6월 말까지는 대규모 택지개발공사가 진행되었으며, 또한 대규모 지하철공사가 연구 중 이루어졌다. 이로 인하여 공사차량이 많이 운행되었으며, 이에 따라 공사 중 비산먼지가 발생하였

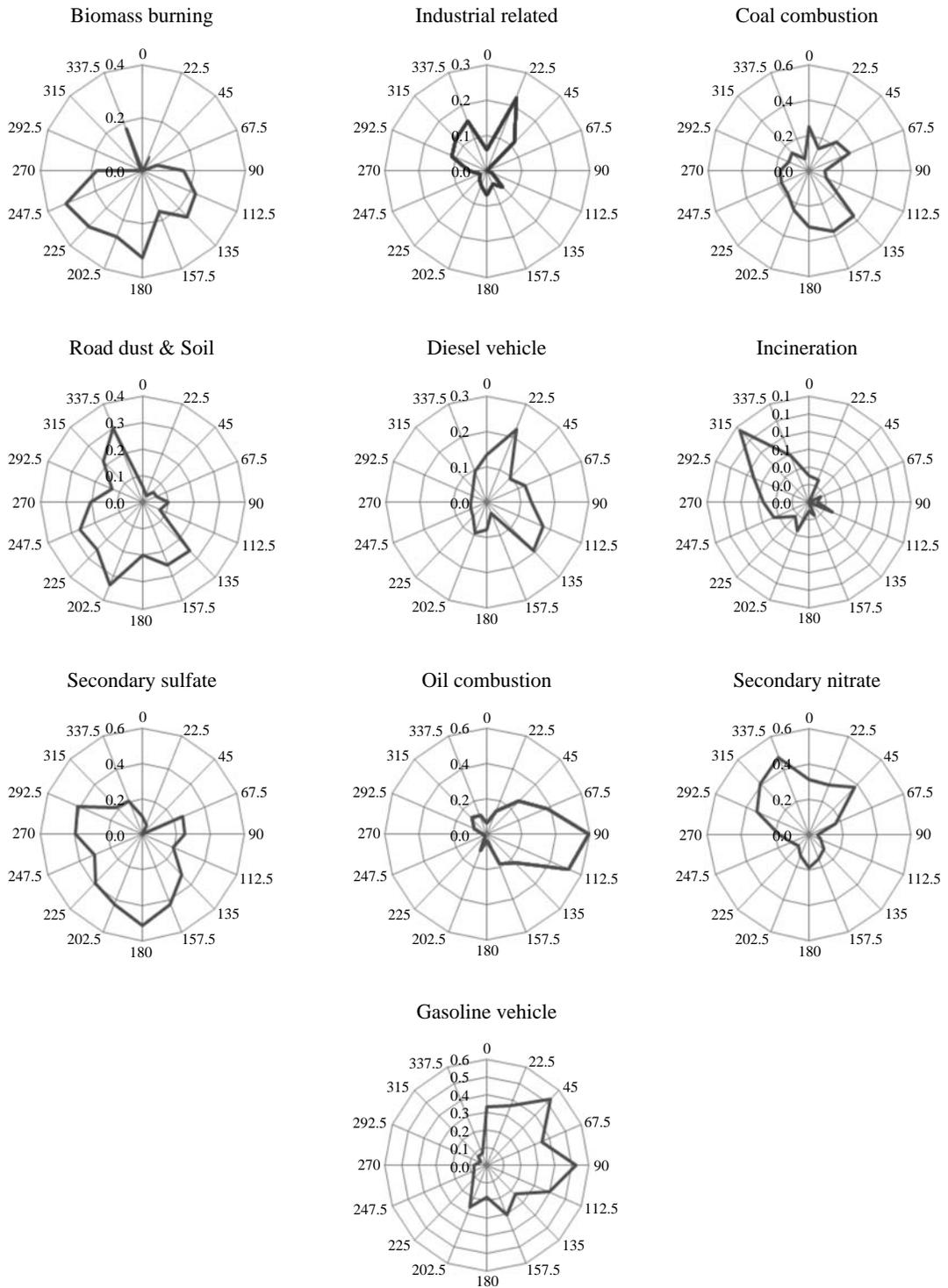


Fig. 5. CPF plots for the mass contributions of PM_{2.5}.

을 것으로 추정된다. 또한 PM_{2.5} 중 토양오염원인 황사의 경우도 크게 영향을 주었을 것으로 판단된다. 한편, 기름연소 오염원은 주로 남동쪽 위치하는 것으로 분석되었다. 시료채취 지역의 남동쪽에는 각종 대기오염 배출시설이 밀집해 있기 때문에 여기서 배출되었다고 판단된다.

가솔린차량 오염원의 경우, 북동쪽이 주 유입방향으로 나타났다. 본 연구지역의 100 m 북쪽에는 왕복 8차선인 간선도로가 지나고 있으며, 동쪽 5 km 근방에는 남북방향으로 경부고속도로가 위치하고 있어 이곳에서 배출된 분진으로 판단된다. 한편 디젤차량 오염원 역시 가솔린차량과 유사하게 거동하는 것을 확인할 수 있었다. 주변의 고속도로와 국도(1번, 42번)의 영향으로 판단되며, 택지개발공사 및 지하철공사로 인한 대형 디젤차량의 운행영향이 컸을 것으로 사료된다. 또한 시료채취 장소 인근(300 m 남동방향)에는 대학 내 대형 버스주차장이 위치하고 있어 이 오염원의 영향이 매우 컸을 것으로 사료된다. 산업관련 오염원은 주로 북동, 북서 방향에서 유입되는 것으로 나타났으며, 석탄연소 관련 오염원은 남동쪽의 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다. 또한 생체량 연소 관련 오염원은 남서쪽에 위치하는 것을 확인할 수 있었다. 참고로 시료채취 장소의 남서쪽 인근에는 연구 기간 내내 대규모 택지개발사업이 진행되고 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 2010년 11월부터 2011년 10월까지 경희대학교 국제캠퍼스에서 PM_{2.5}를 채취하고 분진 중 40종의 화학종을 분석한 후 이 자료를 이용하여 PMF 모델링을 수행하였다. 모델링 결과 본 연구지역에서 PM_{2.5}의 오염원의 최적 수는 10개로 분석되었다. 각 오염원별 기여도는 단일 오염원으로서 2차 황산염관련 오염원 15.6%, 토양 및 도로비산먼지 오염원 15.5%, 생체량연소 오염원 15.3%, 디젤차량 오염원 12.6%, 소각관련 오염원 12.2%, 2차질산염 관련 오염원 10.7%, 기름연소 오염원 7.2%, 산업관련 오염원 4.9%, 석탄연소 오염원 3.2%, 가솔린 차량 오염원 2.8%로 나타났다. 토양관련 오염원이 15.5%로 단일 오염원 중 가장 높은 기여를 보였으며, 2차분진 오염원은 26.3%, 차량 오염원은 15.4%를 차지하였다.

본 연구에서는 PAHs의 농도비를 이용하여 PMF 모델링에서 분류된 PM_{2.5} 오염원의 분류를 재확인하였다. 확인결과, 각각의 분류된 오염원들은 기존 다른 연구자들의 연구결과와 매우 유사한 PAHs 농도비를 보였다. 비록 PAHs는 극미량으로 존재하여 PMF의 모델링 작업에서는 큰 역할을 못했으나, 오염원을 확인하는 과정에서 PAHs가 중요한 추적자(marker)로서의 역할을 수행함을 알 수 있었다.

합리적으로 PM_{2.5} 오염배출원을 관리하기 위해서는 무엇보다 법률적 제도 개선이 선행되어야 한다. 현재 우리나라는 대기환경관리와 배출관리가 별개로 진행되고 있다. 즉, 현재 대기환경기준 항목은 1995년 이후 PM₁₀이지만, 배출기준 항목은 아직까지 TSP이므로 현행 먼지에 대한 배출허용기준을 TSP 기준에서 입경을 고려한 PM₁₀ 기준, 더 나아가 PM_{2.5} 기준으로 변경하는 제도개선이 필요하다. 또한 대기 중 PM_{2.5}의 중요한 오염원이지만 관리가 미흡한 불법 생체량 연소에 대한 관리 확대가 필요하며, 직화구이 등의 대형 음식점에 대한 관리방안도 요구된다.

감사의 글

본 연구는 경기녹색환경지원센터의 『경기도 지역 PM_{2.5} 오염특성 조사 및 저감방안 연구(2011-I-1)』의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Baek, S.O. and J.S. Choi (2003) Characteristics of and affecting factors on the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM₁₀ in the urban atmosphere, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 19, 33-44.

Chan, Y.C., R.W. Simpson, G.H. McTainsh, P.D. Vowles, D.D. Cohen, and G.M. Bailey (1997) Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane, Australia, *Atmospheric Environment*, 31(22), 3773-3785.

Chow, J.C. (1995) Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, *Air & Waste Manage. Assoc.*, 45, 320-382.

- Daisey, J.M., M.A. Leyko, and T.J. Kneip (1979) Source identification and allocation of polynuclear aromatic hydrocarbon compounds in the New York City aerosol : methods and applications, In: P.W. Jones, P. Leber (Eds.), Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Ann Arbor, 201-215.
- Dockery, D.W. and P.H. Stone (2007) Cardiovascular risks from fine particulate air pollution, *The New England Journal of Medicine*, 356, 511-513.
- Gorsuch, R.L. (1983) Factor Analysis, Lawrence Erlbaum Associates, London.
- Gyeonggi government (2012) <http://gg.go.kr/gg>.
- 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., D.S. Kim, and P.K. Hopke (2008) Estimation of source apportionment of ambient PM_{2.5} at western coastal IMPROVE site in USA, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 24(1), 30-42.
- Hwang, I.J., T.H. Kim, and D.S. Kim (2001) Source identification of PM-10 in Suwon using the method of positive matrix factorization, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 17(2), 133-145.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (2002) Search IARC agents and summary evaluations, URL http://193.51.164.11/cgi/iHound/Chem/iH_Chem_Frames.html (accessed Feb, 2002).
- Irwin, R.J., M. VanMouwerik, L. Stevens, M.D. Seese, and W. Basham (1997) PAHs entry, *Environmental Contaminants Encyclopedia*, National Park Service, Fort Collins, Col.
- Kaupp, H. and M.S. McLachlan (1998) Atmospheric particle size distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their implications for wet and dry deposition, *Atmospheric Environment*, 33(1), 85-95.
- KEEI (2009) Korea Energy Economics Institute, 2009. Yearbook of Energy Statistics, ISSN 1226-606X. Ministry of Knowledge Economy, Korea.
- Kim, E. and P.K. Hopke (2004) Comparison between conditional probability function and nonparametric regression for fine particle source directions, *Atmospheric Environment*, 38(28), 4667-4673.
- Kim, E., P.K. Hopke, and Y. Qin (2005) Estimation of organic carbon blank values and error structures of the specification trend network data for source apportionment, *Air & Waste Manage. Assoc.*, 5, 1190-1199.
- Kim, S.C., T.J. Lee, and D.S. Kim (1996) Trends in concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons of PM-10 in Suwon area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 12(3), 341-350.
- Kim, Y.S. (2003) Characteristics and status of persistent organic pollutants and heavy metals in ambient air, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 19, 113-132.
- KMA (2010~2011) Korea Meteorological Administration. 2010~2011, Meteorological Phenomena.
- Lee, H.W., T.J. Lee, S.S. Yang, and D.S. Kim (2008) Identification of atmospheric PM₁₀ sources and estimating their contributions to the Yongin-Suwon bordering area by using PMF, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 24(4), 439-454.
- Lee, J.H., Y. Youshida, B.J. Turpin, P.K. Hopke, R.L. Poirat, P.J. Liroy, and J.C. Oxley (2002) Identification of sources contributing to Mid-Atlantic regional aerosol, *Air & Waste Manage. Assoc.*, 52(10), 1186-1205.
- Lee, J.Y., Y.P. Kim, G.N. Bae, S.M. Park, and H.C. Jin (2008) The characteristics of particulate PAHs concentrations at a roadside in Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 24(2), 133-142.
- Marr, L.C., T.W. Kirchstetter, R.A. Harley, A.H. Miguel, S.V. Hering, and S.K. Hammond (1999) Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicles fuels and exhaust emissions, *Environmental Science and Technology*, 33, 3091-3099.
- Masclat, P., G. Mouvier, and K. Nikolaou (1986) Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, 20(3), 439-446.
- Ministry of Environment (2009) Policy-based build for management the integrated risk assessment, Ministry of Environment.
- Morawska, L. and J.J. Zhang (2002) Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures, *Chemosphere*, 49(9), 1045-1058.
- National Institute of Environment Research (2011) Study on management practice of uncontrolled Indoor air quality.
- Oh, M.S., T.J. Lee, and D.S. Kim (2011) Quantitative source apportionment of size-segregated particulate matter at urbanized local site in Korea, *Aerosol and Air Quality Research*, 11, 247-264.
- Paatero, P. (1997) Least squares formulation of robust non-

- gative factor analysis, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 37, 23-35.
- Paatero, P., P.K. Hopke, X.H. Song, and Z. Ramadan (2002) Understanding and controlling rotations in factor analytic models, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 60, 253-264.
- Papageorgopoulou, A., E. Manoli, E. Touloumi, and C. Samara (1999) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Greek towns in relation to other atmospheric pollutants, *Chemosphere*, 39, 2183-2199.
- Pekney, N.J., C.I. Davidson, L. Zhou, and P.K. Hopke (2006) Application of PSCF and CPF to PMF-modeled sources of PM_{2.5} in Pittsburgh, *Aerosol Science and Technology*, 40(10), 952-961.
- Pitts, F.B.J. and J.N. Pitts (2000) *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego, CA.
- Polissar, A.V., P.K. Hopke, and R.D. Poirot (2001) Atmospheric aerosol over Vermont: Chemical composition and sources, *Environmental Science and Technology*, 35(23), 4604-4621.
- Polissar, A.V., P.K. Hopke, P. Paatreo, W.C. Malm, and J.F. Sisler (1998) Atmospheric aerosol over Alaska, 2. Elemental composition and sources, *J. of Geophysical Research Environ.*, 103(D15), 19045-19057.
- Rogge, W.F., L.M. Hildemann., M.A. Mazurek., G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit (1993b) Sources of fine organic aerosol. 3. road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust; roads as sources and sinks, *Environmental Science and Technology*, 27(9), 1892-1904.
- Schauer, J.J., M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit (2002) Measurement of emissions from air pollution sources, 5. C₁-C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles, *Environmental Science and Technology*, 36(6), 1169-1180.
- Seinfeld, J.H. (1986) *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*, Atmospheric Chemistry, Wiley, New York, 738.
- Simcik, M.F., S.J. Eisenreich, and P.J. Liroy (1999) Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan, *Atmospheric Environment*, 33(30), 5071-5079.
- Song, X.H., A.V. Polissar, and P.K. Hopke (2001) Source of fine particle composition in the northeastern US, *Atmospheric Environment*, 35(31), 5277-5286.
- US EPA (1986) Method 8100, Polynuclear aromatic hydrocarbons.
- Venkataraman, C., J.M. Lyons, and S.K. Friedlander (1994) Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental Carbon: I. Sampling, measurement methods and source characterization, *Environmental Science and Technology*, 28(4), 555-562.
- Watson, J.G., T. Zhu, J.C. Chow, J. Engelbrecht, E.M. Fujita, and W.E. Wilson (2002) Receptor modeling application framework for particle source apportionment, *Chemosphere*, 49(9), 1093-1136.
- Yang, H.H., C.H. Tsai, M.R. Chao, Y.L. Su, and S.M. Chein (2006) Source identification and size distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons during rice straw burning period, *Atmospheric Environment*, 40(7), 1266-1274.
- Zhao, W.X. and P.K. Hopke (2004) Source apportionment for ambient particles in the San Gorgonio wildness, *Atmospheric Environment*, 38(35), 5901-5910.