# AB8) $PM_{2.5}$ 및 PAHs 자료를 이용한 도시지역 $PM_{2.5}$ 분진 배출오염원의 정량적 연구

# A New Approach For Characterizing $PM_{2.5}$ Particles Emission Source Apportionment in Urban Area

박승식 · 김영준 · 강창희[1)]
광주과학기술원 환경공학과, [1)]제주대학교 화학과

## 1. 서론

지역 및 국부적인 규모로 미세분진에 관련된 문제점들을 포괄적으로 이해하기 위해서는 자연적 및 인위적으로 발생된 미세분진과 그 분진생성을 야기시키는 전구물질들의 오염 발생원들을 정확히 결정하는 능력을 필요로 한다. 분진 오염원의 확인 및 정량적인 기여도를 확인하는 방법으로 수용모델(receptor model)이 가장 많이 사용되고 있다. 수용모델중 화학적 질량수지(CMB) 모델은 미국 환경청에서 추천하여 광범위하게 사용중에 있는 해석모델이다. CMB 모델은 에어로졸의 이동 또는 제거과정에 대한 가정을 무시한 오염 발생지역(source)과 측정지역(receptor)사이의 화학적 성분자료를 필요로 하는 단순한 선형혼합모델이며 상당히 정확한 오염원 기여도를 제공하지만, 오염원 분류표(source profiles)에 상당히 영향을 받는다. 정확한 오염원 분류표의 개발은 엄청난 야외샘플링과 샘플분석을 필요로 하기 때문에 경제적인 문제가 수반된다. 그리고 배출되는 오염원 조성들은 시간과 위치에 따라 변하기 때문에, 더 정확한 결과를 얻기 위해서는 시간과 위치를 고려하여 결정되어져야 한다. 그러나, 이런 방법은 엄청난 샘플링과 분석프로그램을 필요로 하기 때문에 항상 실용적이지 못하다. 대안으로서, 주성분 해석/중회귀 분석 (PCA/MLR), SAFER/CMB, TTFA/CMB, 및 역궤적 분석/인자해석/CMB등과 같은 복합모델이 광범위하게 사용되고 있으나(Park et al., 2000; Michael et al., 1994; Kim, 1989), 이와 같은 방법들이 단일의 CMB 해석결과와 비교해 더 정확하게 오염원 기여도를 평가하는지에 대해서 의문이 제기될 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 도시지역 $PM_{2.5}$ 분진의 배출오염원을 확인하고 정량화하기 위한 새로운 접근방법을 제시하고자 한다. 본 방법은 먼저, 12 시간 기준 $PM_{2.5}$ 분진 화학적 조성자료로부터 인자해석/중회귀분석의 수학적 모델을 사용해 오염원 조성표 (source profiles)를 예측한다. 그리고 나서, 예측한 각 오염원 조성 분류표에 의해 24시간 기준 $PM_{2.5}$ 분진 배출오염원의 정량적 기여도를 평가하고, 배출 오염원 평가절차의 타당성을 검증한다.

## 2. 연구방법

(1) $PM_{2.5}$ 분진 및 PAHs 측정 및 분석

$PM_{2.5}$ 분진 및 PAHs 화합물 측정은 서울시 동도 중학교 5층 옥상과 청주시 농업고등학교 4층 옥상에서 수행하였다. 두 측정장소는 주거 및 상업지역에 속하며, 현재 환경부의 대기오염 측정소가 설치되어 주변의 대기질 현황을 실시간으로 관리하고 있다. $PM_{2.5}$ 분진을 채취하기 위해 Dichotomous $PM_{10}$ 샘플러 (Graseby Andersen 모델 241)와 $PM_{2.5}$ 싸이클론 (URG-2000-30EH) 샘플러가 사용되었으며, 채취한 시료들은 $PM_{2.5}$ 분진에 함유되어있는 원소성분, 이온성분 및 탄소성분을 분석하는데 사용되었다. PAHs 화합물 측정은 PUF 샘플러 (PolyUrethane Foam; Graseby GPS1)에 의해 입자상 및 가스상 물질을 동시에 채취하였다. $PM_{2.5}$ 분진 및 PAHs 화합물 측정은 서울지역은 1998년 11월, 1999년 2월, 6월, 9월, 및 12월에 각각 7~13일씩, 청주지역은 1998년 10월, 1999년 3월, 6월, 및 10월에 각각 8~13일씩 실시하였다. 측정시간은 측정당일 오전 7시부터 다음날 7시까지 24시간 동안 채취하였다. 그리고, 이와 별도로 $PM_{2.5}$ 분진의 오염원 조성 분류표 (source profiles)를 도출하기 위해 12시간 기준으로 연속적인 WINS $PM_{2.5}$ 샘플러 (R&P, PArtisol-plus model 2025)에 의해 분진을 채취하여 원소성분을 분석하였다.

원소성분은 ICP-AES(Shimadzu ICPS-1000Ⅲ), ICP-MS(VG Elemental PQⅢ STE), 및 AAS(Unicam989)에 의해 23종의(Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Cd, Sb, Ba, Pb) 성분이 분석되었으며, 분석은 기초과학지원연구소(대전분소)에서 수행하였다. 그리

고 이온성분은 IC(Dionex, DX-120)에 의해 음이온($SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $Cl^-$)과 양이온($Na^+$, $NH_4^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$)등을 정량분석 하였고, 탄소성분(유기 및 원소탄소)의 분석은 선택적 열산화망간법 (TMO, Thermal, Manganesedioxide Oxidation)에 의해 미국 AtmAA사에서 수행하였다. 채취한 PAHs 화합물의 입자상 및 가스상 물질은 각각 초음파 및 초임계 유체 추출법으로 추출 한 후 GC/MS/SIM법에 의해 미국 환경청에서 규정하고 있는 16종의 화합물을 정량분석하였다.

(2) 통계해석

본 연구에서 사용된 통계기법은 인자해석-중회귀 모델-화학적 질량수지 모델 (FA/MLR/CMB)의 복합적인 방법이 사용되었다. 데이터 해석의 핵심은 12시간 기준으로 채취한 $PM_{2.5}$ 화학적 성분자료를 통해 도출한 오염원 분류표를 동일 측정장소 및 24시간 기준의 $PM_{2.5}$ 화학적 조성자료에 적용하여 배출 오염원의 평가방법에 대한 활용가능성을 검증하고, 새로운 접근법의 가치를 평가하기 위함이다. 인자해석의 기본모델은 (1)식과 같이 표현 할 수 있다.

$$C^s_{ik} = \sum_{j=1}^{p} a_{ij} S^s_{jk} + \varepsilon_{ik} \qquad (1)$$

여기서, $C^s_{ik}$는 $C_{ik}$의 normalized value (평균이 0이며, 분산이 1인 값), $S^s_{jk}$는 $k$ 번째 샘플에 대한 $j$ 번째 오염원의 factor score, $a_{ij}$는 factor loading, 및 $\varepsilon_{ik}$는 배출 오염원에 의해 설명되지 않는 에러를 의미한다. 오염원의 factor score는 Thurston and Spengler (1985)에 의해 도입된 absolute score method에 의해 계산된다. 각 오염원의 정량적 기여도는 AFS 값(Absolute Factor Score)과 $PM_{2.5}$ 분진의 질량농도를 사용하여 중회귀 모델 (Multiple Linear Regression)에 의해 얻어진다. 중회귀 모델의 기본형태는 식 (2)와 같이 표현된다.

$$PM_{2.5k} = a_o + \sum_{j=1}^{p} a_j \cdot (AFS)_{jk} \qquad (2)$$

여기서, $PM_{2.5k}$는 샘플 $k$의 질량농도 ($\mu g/m^3$), $a_j$는 $j$ 번째 오염원의 선형회귀계수, 및 $(AFS)_{jk}$는 $j$ 번째 오염원과 $k$ 번째 샘플의 absolute factor score를 의미한다. $a_o$는 회귀상수로서, 해석시 설명되지 않은 오염원의 기여도($\mu g/m^3$)를 나타낸다.

본 해석에서 사용된 통계해석 프로그램은 SAS version 6.2이며, 중 회귀 분석은 전진/단계적 선형모델 (forward stepwise linear regression model)이 사용되었다. 최종적으로, 위에서 얻어진 $PM_{2.5}$ 분진의 오염원 조성 분류표와 기존 문헌상의 오염원 분류표를 토대로, 화학적 질량수지모델에 의해 서울 및 청주지역 24시간 기준 $PM_{2.5}$ 분진의 오염원 기여도를 평가하였고, 12시간 기준으로 도출된 오염원 조성표의 활용타당성과 정확도를 평가하였다. 여기서, PAHs 성분분석자료가 $PM_{2.5}$ 분진의 오염원을 판단하는 보조자료로 활용되었다.

## 3. 결과 및 고찰

표 1은 청주 및 서울지역에서 측정한 $PM_{2.5}$ 분진의 화학적 조성자료에 의해 도출한 각 오염원의 오염원 조성 분류표를 나타낸다. 표 1에 제시된 바와 같이, 유사한 오염원일지라도, 각 오염원 조성이 측정위치에 영향 (site-specific)을 받고 있음을 알 수 있었다. 서울 및 청주지역의 오염원 특성을 보면, 비슷한 도시지역이기 때문에, 유사한 오염원 특성을 나타내고 있으나, $PM_{2.5}$ 분진 및 PAHs 화합물 측정기간중 주변 작업장 등에서 발생된 목재 또는 쓰레기 소각 (field burning)등의 영향이 분석결과에 나타나고 있음을 알 수 있었다. 즉, 일반적으로 토양에 포함되어 있는 것으로 알려져 있는 칼슘성분(K)이 토양보다는 다른 인위적 오염원 (소각 또는 field burning)에 더 많이 존재하고 있었으며, 토양성분에 대한 EF 인자(enrichment factor)를 조사해본 결과, Al, Ca, Ti, Mn, 및 Fe 성분은 토양기원으로 나타난 반면, K 성분은 인위적 오염원 특성이 강한 것으로 확인되었다.

그리고, 표 1의 오염원 조성표와 기존 문헌상의 오염원 분류표을 결합하여 서울 및 청주지역 24 시간 기준 $PM_{2.5}$ 분진의 오염원 기여도를 예측한 결과, 본 연구에서 예측한 오염원 분류표가 CMB 모델 타당성 판단기준에 잘 부합되는 것으로 확인되었다. 결론적으로, CMB 모델의 입력자료로서 사용되는 측정지역의 각 오염원 조성에 대해서, 같은 위치에서 별도로 측정한 $PM_{2.5}$ 분진의 화학적 성분자료로부터 도출된 오염원 조성표를 사용했을 경우, 오염원 기여도를 예측하는데 있어, 정확한 결과를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

Table 1. Estimated source composition profiles in Seoul and Chongju (units : %).

| Variables | Soil dust | Incineration | Oil combustion | Sec. sulfate/ Field burning | Metallurgical industry |
|---|---|---|---|---|---|
| Mg | 0.512/0.976 | 0.064/(-0.043) | 0.000/0.674 | 0.027/0.108 | /0.116 |
| Al | 4.798/3.738 | (-0.043)/0.280 | 0.315/(-1.066) | 0.167/0.385 | /0.847 |
| S | 3.997/10.255 | 8.753/4.263 | 0.691/7.527 | 13.981/28.016 | /5.558 |
| K | 2.778/4.934 | 5.667/2.175 | 1.923/3.517 | 3.082/3.240 | /2.623 |
| Ca | 2.364/2.903 | 0.254/0.227 | 0.055/0.983 | 0.144/1.210 | /0.441 |
| Ti | 0.141/0.030 | 0.005/0.016 | 0.017/0.038 | (-0.001)/(-0.009) | /(-0.003) |
| V | (-0.001)/0.001 | 0.001/0.001 | 0.515/0.321 | 0.000/0.000 | /(-0.001) |
| Cr | 0.005/(-) | 0.001/(-) | 0.000/(-) | 0.001/(-) | /(-) |
| Mn | 0.061/0.028 | 0.139/0.020 | 0.012/(-0.006) | 0.026/0.007 | /2.146 |
| Fe | 2.878/2.253 | 1.541/0.436 | (-0.028)/0.567 | 0.043/0.296 | /1.818 |
| Ni | (-0.002)/0.000 | 0.013/0.017 | 0.296/0.103 | 0.001/0.023 | /0.025 |
| Cu | 0.061/0.016 | 0.312/1.138 | 0.054/0.076 | (-0.017)/0.019 | /0.043 |
| Zn | 0.064/0.116 | 2.144/4.633 | (-0.122)/0.028 | 0.370/0.076 | /0.272 |
| Cd | (-)/0.004 | (-)/(-0.002) | (-)/0.023 | (-)/0.000 | /0.042 |
| Ba | (-)/0.066 | (-)/0.019 | (-)/0.019 | (-)/0.018 | /0.034 |
| Pb | 0.140/0.366 | 0.944/1.336 | 0.497/(-0.164) | 0.500/0.004 | /0.361 |
| Location | 서울/청주 | 서울/청주 | 서울/청주 | 서울/청주 | 서울/청주 |

**감사의 글**

본 연구는 광주과학기술원 환경모니터링 신기술 연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 및 2000년도 두뇌한국21 사업에 의하여 지원되었습니다.

**참고문헌**

Park, S.S., Bae, M.S., and Kim Y.J. (2000) Chemical composition and source apportionment of $PM_{2.5}$ particles in the Sihwa area, Korea, Journal of the AWMA, accepted for publication.

Michael, P.Z., Wilson, W.E. Chow, J.C., and Lioy, P.J. (1994) A combined TTFA/CMB receptor modeling approach and its application to air pollution sources in china, Atmos. Environ., 28(8), 1425-1435.

Kim, B.M. (1989) Development of a new multivariate receptor model and its application to Los Angeles airborne particle data, Ph.D., dissertation, university of southern california, CA, USA.

Thurston, G.D. and Spengler, J.D. (1985) A Quantitative Assessment of Source Contributions to Inhalable Particulate Matter Pollution in Metropolitan Boston, Atmospheric Environment, 19(1), 9-25.