

## 미국 서부 해안 IMPROVE 측정소에 대한 대기 중 PM<sub>2.5</sub>의 오염원 기여도 추정

### Estimation of Source Apportionment of Ambient PM<sub>2.5</sub> at Western Coastal IMPROVE Site in USA

황 인 조\* · 김 동 술<sup>1)</sup> · Phillip K. Hopke<sup>2)</sup>

대구대학교 환경공학과

<sup>1)</sup>경희대학교 환경·응용화학대학 대기오염연구실 및 환경연구센터

<sup>2)</sup>*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Clarkson University,  
Potsdam, NY, USA*

(2007년 6월 25일 접수, 2007년 12월 21일 채택)

InJo Hwang\*, Dong-Sool Kim<sup>1)</sup> and Phillip K. Hopke<sup>2)</sup>

*Department of Environmental Engineering, Daegu University*

<sup>1)</sup>*College of Environment & Applied Chemistry/Environmental Research Center,  
Kyung Hee University*

<sup>2)</sup>*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Clarkson University,  
Potsdam, NY, USA*

(Received 25 June 2007, accepted 21 December 2007)

### Abstract

In this study, the chemical compositions of PM<sub>2.5</sub> samples collected at the Redwood National Park IMPROVE site in California from March 1988 to May 2004 were analyzed to provide source identification and apportionment. A total of 1,640 samples were collected and 33 chemical species were analyzed by particle induced X-ray emission, proton elastic scattering analysis, photon induced X-ray fluorescence, ion chromatography, and thermal optical reflectance methods. Positive matrix factorization (PMF) was used to develop source profiles and to estimate their mass contributions. The PMF modeling identified five sources and the average mass was apportioned to motor vehicle (35.8%, 1.58  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), aged sea salt (23.2%, 1.02  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), fresh sea salt (21.4%, 0.94  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), wood/field burning (16.1%, 0.71  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), and airborne soil (3.5%, 0.15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), respectively. To analyze local source impacts from various wind directions, the CPF and NPR analyses were performed using source contribution results with the wind direction values measured at the site. These results suggested that sources of PM<sub>2.5</sub> are also sources of visibility degradation and then source apportionment studies derived for PM<sub>2.5</sub> are also used for understanding visibility problem.

**Key words :** PM<sub>2.5</sub>, IMPROVE, PMF, Mass contribution, CPF, NPR

\*Corresponding author.

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

## 1. 서 론

다양한 인위적 오염원 및 자연적 오염원에서 대기 중으로 배출되는 미세입자(fine particle; PM<sub>2.5</sub>)는 인간의 건강 및 복지에 심각한 악영향을 줄 뿐만 아니라, 시정악화(visibility degradation) 등과 같은 대기오염문제를 유발한다(Calcabrini *et al.*, 2004; Harrison and Yin, 2000; Chan *et al.*, 1999). 이에 따라 많은 나라들은 PM<sub>2.5</sub>에 대한 대기환경기준을 마련하고, 대기 중 PM<sub>2.5</sub>의 오염원 확인 및 기여도 평가 등을 통하여 PM<sub>2.5</sub> 저어를 위한 각종 대기환경 정책을 개발하고 이행하는데 주력하고 있다. 이러한 노력의 일환으로 미국 환경청(US Environmental Protection Agency: US EPA)은 1997년에 PM<sub>2.5</sub>에 대한 대기환경기준(National Ambient Air Quality Standards: NAAQS)을 마련하고 공표하였다. 또한 미국 내의 Class I 지역(156개 국립공원 및 산림지역)에 대하여 인위적 대기오염물질에 의한 시정악화를 방지하기 위하여 1985년에 IMPROVE 모니터링 프로그램(Interagency Monitoring of Protected Visual Environments)을 수립하여 현재까지 수행하고 있다(Malm *et al.*, 1994). IMPROVE 프로그램의 목적은 첫 번째, Class I 지역의 시정과 입자상물질에 대한 자료제공, 두 번째, 시정악화를 유발하는 대기오염물질의 화학적 조성 분석, 세 번째, 국가적 차원의 시정 개선을 위한 장기간 자료축적 및 확보 등에 있다. 약 20년 이상 IMPROVE 프로그램이 수행되는 동안 시야시정에 관련된 연구, 시료채취장비의 개선 및 발전, 오염물질의 화학분석 기술의 발전, 대기질 관리정책의 개발, 그리고 오염원 기여도 추정 연구 등이 활발히 수행되었다(Hwang and Hopke, 2007; Malm and Hand, 2007; Zhao and Hopke, 2006).

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 기여도를 평가하는 수용모델링(receptor modeling) 연구가 절대적으로 필요하다. 대기오염물질 오염원에 대한 확인 및 기여도 평가를 위한 여러 수용모델 중 오염원분류표의 부재 시에 사용할 수 있는 TTFA(target transformation factor

analysis), PMF(positive matrix factorization), UNMIX 등과 같은 모델 중에서, PMF 모델은 Paatero(1997)에 의해 개발되어 최근 가장 많이 사용되고 있는 모델이다.

본 연구에서는 미국 서부 해안지역에 위치한 Redwood 국립공원 IMPROVE 측정소에서 1988년 3월 2일부터 2004년 5월 30일까지 IMPROVE 채취기를 이용하여 총 1,640개의 PM<sub>2.5</sub>시료를 채취하였으며, PM<sub>2.5</sub> 중 무기원소, 이온성분 및 탄소성분 등을 분석하였다. 이 자료를 PMF 모델의 입력자료로 이용하여 본 연구지역에 존재하는 PM<sub>2.5</sub> 오염원의 파악 및 정량적 기여도를 추정하고자 하였다. 또한 기상자료(풍향, 풍속)와 각 오염원의 기여도 자료를 이용한 CPF(conditional probability function)와 NPR(non-parametric regression) 분석을 수행하여 지역규모 오염원의 위치 파악을 시도하였다. PM<sub>2.5</sub> 오염원은 시야시정 감소의 주요 오염원이기 때문에 이 연구결과는 시야시정 문제를 이해하는데 기초자료로 이용될 것이다.

## 2. 연구방법 및 내용

### 2.1 시료채취 및 분석방법

대기 중 PM<sub>2.5</sub>시료는 미국 캘리포니아에 위치한 Redwood 국립공원 IMPROVE 측정소에서 채취하였다(위도 41.5608°, 경도 124.0839°)(그림 1). 시료의 채취기간은 1988년 3월 2일부터 2004년 5월 30일까지이며, 채취된 시료는 총 1,640개이다. 시료채취 장소의 주변은 모두 산악지역으로서 인위적인 오염원이 거의 존재하지 않는 장소이다. 또한 태평양에서 약 1 km 정도 떨어진 곳에 위치하고 있어 해염의 영향이 클 것으로 사료되며, 동쪽으로 약 1.8 km 지점에 101번 고속도로가 남북방향으로 관통하고 있다.

대기 중 PM<sub>2.5</sub>시료는 IMPROVE 채취기(IMPROVE aerosol sampler)를 사용하여 평균 22.8 L/min의 유량으로 24시간 동안 시료를 채취하였다. 시료의 유입구는 지상으로부터 약 1.83 m 높이에 위치하고 있다. 시료가 유입되는 입구에는 PM<sub>2.5</sub> 싸이클론이 설치되어 있어 2.5 μm보다 큰 입자상물질은 제거된다. 이 채취장치는 총 4개의 모듈로 구성되어 있는데, 첫 번째 모듈은 Teflon 여지를 사용하여 시료를

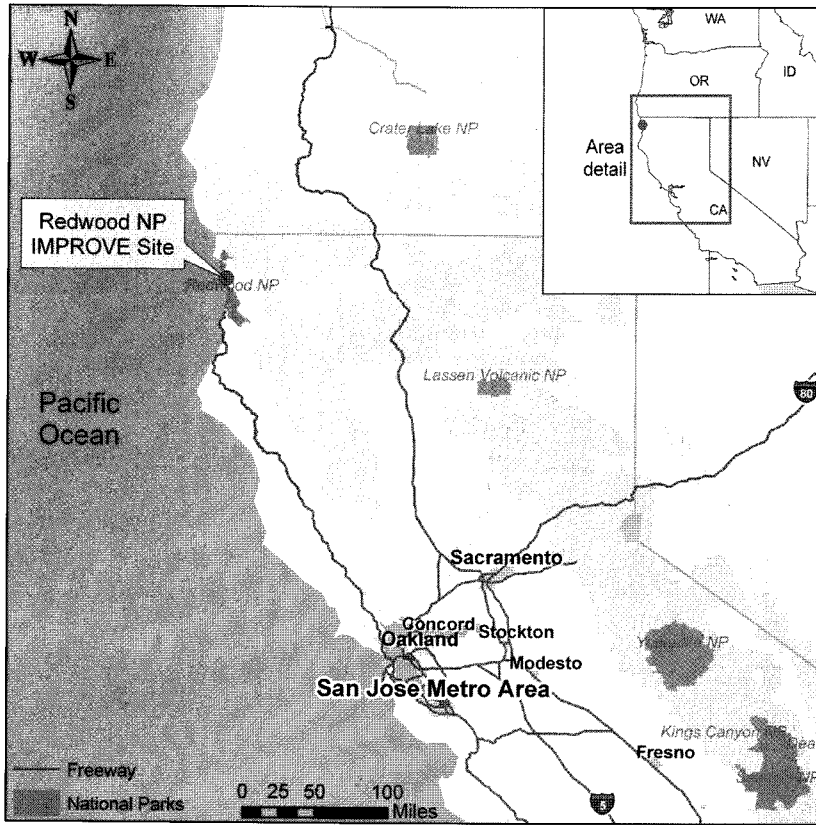


Fig. 1. Location of the Redwood National Park IMPROVE site.

채취하는데, 이 여지는  $PM_{2.5}$ 의 분진농도 및 무기원소의 분석에 이용된다. 두 번째 모듈의 경우는 Nylon 여지를 사용하는데, 이 모듈의 유입구에는 시료 중  $HNO_3$ 를 제거하기 위하여 carbonate로 코팅된 디누더(annular denuder)를 설치하며, 디누더를 통과한 공기는 사이클론을 거쳐 Nylon 여지상에  $PM_{2.5}$ 가 채취된다. Nylon 여지는 시료 중 이온분석에 이용된다. 세 번째 모듈은 수정섬유 여지를 사용하며, 유기탄소(organic carbon) 및 원소탄소(elemental carbon) 성분을 분석하는데 이용된다(Liu *et al.*, 2003; Huffman, 1996).

본 연구지역에서 채취된  $PM_{2.5}$ 시료는 PIXE 분석법(particle induced x-ray emission)을 이용하여 Na부터 Mn까지, XRF 분석법(x-ray fluorescence)을 이용하여 Fe부터 Pb까지, 그리고 PESA 분석법(particle elastic scattering)을 이용하여 H(hydrogen)을 분석하

였다. 또한 수용성 이온을 분석하기 위하여 IC(ion chromatography)를 이용하여  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  등과 같은 항목을 분석하였다. 마지막으로 탄소성분의 분석은 IMPROVE 탄소분석법인 TOR 분석법(thermal optical reflectance)(Chow *et al.*, 1993)을 이용하여 온도의 단계별 승온조건에 따라 8개 탄소성분(OC1, OC2, OC3, OC4, OP, EC1, EC2, EC3)을 분석하였다(Chow *et al.*, 2001).

## 2.2 PMF 모델링

오염원분류표(source profile)의 부재시, 각 오염원의 정량적 기여도를 파악할 수 있는 PMF(positive matrix factorization) 모델이 Paatero(1997)에 의해 개발된 이후, 대기 중  $PM_{10}$  및  $PM_{2.5}$ 의 각 오염원에 대한 정량적 기여도 추정연구가 전 세계적으로 많은 연구자들에 의해 활발히 수행되고 있다(Hwang and

Hopke, 2007; Begum *et al.*, 2005; Kim and Hopke, 2005; 황인조, 2003; Polissar *et al.*, 2001; Ramadan *et al.*, 2000). 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 2차원 PMF 모델식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik}f_{kj} + e_{ij} \quad i=1, \dots, n; j=1, \dots, m; k=1, \dots, p \quad (1)$$

여기서  $X_{ij}$  ( $n \times m$ 행렬)는  $i$ 번째 시료의  $j$ 번째 항목에 대한 측정농도값을 나타낸다 또한  $g_{ik}$  ( $n \times p$ 행렬)는  $i$ 번째 시료에 대한  $k$ 번째 오염원의 기여도를 나타내며,  $f_{kj}$  ( $p \times m$ 행렬)는  $k$ 번째 오염원에서  $j$ 번째 항목의 질량분율 (mass fraction) 즉, 오염원분류표를 나타낸다. 행렬  $e_{ij}$ 는 모델에 의해 적합 (fitting)되지 못한 부분 즉, 잔차행렬을 의미하며 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다. PMF 모델의 목표는 목적함수 (object function)  $Q$ 를 최소화하는 것인데, 이는 식 (3)과 같이 표현할 수 있다. 식 (3)의 해는 반복적 최소화 (iterative minimization) 알고리즘에 의해 구해진다.

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

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[ \frac{X_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik}f_{kj}}{s_{ij}} \right]^2 \quad (3)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( \frac{e_{ij}}{h_{ij}s_{ij}} \right)^2 \quad h_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{if } |e_{ij}/s_{ij}| \leq \alpha, \text{ and} \\ |e_{ij}/s_{ij}|/\alpha & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4)$$

여기서,  $s_{ij}$ 는  $X_{ij}$ 의 불확실도를 의미한다. PMF 모델링에서는 극치값 (extreme values)을 처리하기 위해 robust 모드를 사용하며, robust 인자화는 각각의 자료에 반복적으로 가중치를 주는 (iterative re-weighting) 방법으로서 식 (4)와 같이 표현할 수 있다. 여기서  $\alpha$ 는 이상치 거리를 나타내며, 일반적으로  $\alpha=4$ 를 사용한다.

PMF 모델링에서 검출한계 이하의 자료 또는 결측

치 (missing data)와 같은 잡음치 (noisy data)의 영향을 줄이기 위해 오차값을 증가시킨다. 이는 Polissar *et al.* (1998)에 의해 제안되었는데, 만약 측정 농도값이 검출한계 이하의 값이라면 MDL (method detection limit)/2 값으로, 그리고 그에 대응하는 오차행렬의 값은  $(5 \times \text{MDL})/6$  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 음수일 때 물리적으로 좀 더 합리적인 모델링 결과를 얻을 수 있다. 최적의 FPEAK값 선택은 특별한 지침이 존재하는 것이 아니라 연구자의 시행착오에 의해 결정하는 것이다. 일반적으로 FPEAK값의 변화에 따른 Q값의 변화, 그리고 각각의 G벡터에 대한 산포도 (scatter plot) 등을 이용하여 최적의 FPEAK값을 결정한다 (Paatero *et al.*, 2005). 본 연구에서는 FPEAK값을 -1부터 1까지 변화시키면서 모델링을 수행하였으며, 최종적으로 최적의 FPEAK값을 0으로 선택하였다.

## 2.2 CPF (Conditional Probability Function)

수용모델링에서 각 오염원의 기여도 파악과 더불어 오염원의 위치를 파악하는 것도 중요하다. 일반적으로 지역규모 (local scale)의 오염원 위치를 파악하기 위해서는 CPF를 주로 사용하며 (Hwang and Hopke, 2006; Kim and Hopke, 2004), 광역규모 (regional scale) 또는 지구규모 (global scale)의 오염원 위치를 파악하기 위해서는 PSCF (potential source contribution function) 모델을 주로 사용한다 (Hwang and Hopke, 2007; 한영지, 2006; Zhou *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2003; Polissar *et al.*, 1999).

다양한 풍향에 따른 지역규모 오염원의 영향을 파악하기 위하여 PMF에 의해 계산된 각 오염원의 기여도와 수용체에서 측정된 풍향자료를 결합하여 CPF값을 계산할 수 있다. 특정 풍향에 대한 조건부 확률값 (conditional probability values)이 크면 (즉, 1에 가까워지면), 그 방향에 오염원이 존재할 가능성이

높은 것을 의미하는 것이다. 시간별로 측정된 풍향, 풍속 자료와 상응시키기 위하여 오염원 기여도 역시 시간별 분율기여도 값으로 배분하여 CPF값을 계산한다. 즉, 대기 중 희석에 의한 영향을 최소화하기 위하여 원래의 기여도 값을 이용하는 것보다 분율기여도 값(즉,  $g_{ik}/\sum_{k=1}^p g_{ik}$ )를 이용하여 CPF값을 계산하는 것이 더욱 합리적이다. CPF값은 식(5)에 의해 계산할 수 있다.

$$CPF = \frac{m_{\Delta\theta}}{n_{\Delta\theta}} \quad (5)$$

여기서,  $m_{\Delta\theta}$ 는 오염원의 분율기여도 값이 한계값(threshold criterion) 이상일 때, 특정영역(wind sector,  $\Delta\theta=15^\circ$ ) 풍향의 발생 횟수를 의미하며,  $n_{\Delta\theta}$ 는 동일영역 풍향의 총 발생횟수를 의미한다. 본 연구에서는 24 영역( $\Delta\theta=15^\circ$ )을 사용하였으며, 풍속이 1 m/sec 이하인 경우는 CPF 계산 시 제외하였다. 또한 한계값은 각 오염원의 분율기여도의 상위 25 백분위수(25th percentile)로 결정하였다.

### 2.3 NPR (Nonparametric regression)

NPR (Härdle, 1990)은 모수(parameters)가 없는 회귀모델이다. 수용모델링 분야에서는 Henry *et al.* (2002)에 의해 미국 Texas 주 Houston의 두 측정 장소에서 NPR을 이용하여 풍향과 cyclohexane 농도와 의 관계를 평가하여 cyclohexane의 오염원 위치를 파악한 연구가 수행된 바 있으며, 그 외에도 여러 연구자에 의해 NPR을 이용한 오염원의 위치파악 연구가 수행된 바 있다(Kim and Hopke, 2004; Yu *et al.*, 2004; Zhou *et al.*, 2004a). NPR은 풍향, 풍속의 함수로서 특정 오염물질의 농도값을 예측하여 오염원의 위치를 확인할 수 있으며, 또한 통계적으로 신뢰구간(confidence intervals)을 계산할 수 있다. 식(6)에 의해  $\theta$ 에서의 예측농도값  $C$ 를 구할 수 있다.

$$\bar{C}(\theta, \Delta\theta) = \frac{\sum_{i=1}^n K((\theta - W_i)/\Delta\theta)C_i}{\sum_{i=1}^n K((\theta - W_i)/\Delta\theta)} \quad (6)$$

$$K(x) = (2\pi)^{-1/2} \exp(-0.5x^2) \quad (7)$$

여기서,  $n$ 은 총 시료의 수를 나타내며,  $W_i$ 와  $C_i$ 는  $i$ 번째 시료의 풍향과 측정농도값을 의미한다. 또한  $\Delta\theta$

는 smoothing 변수를 의미하는데, 이 값이 너무 작을 경우 의미가 없는 작은 peak 값들이 많이 발생하게 된다. 측정농도값에 다른 가중치를 주기 위해 사용하는 Gaussian kernel 함수(K)는 식(7)과 같이 나타낼 수 있다. 예측농도값이 계산될 때 95% 신뢰구간에 대한 값들도 동시에 계산이 된다. 그리고 CPF 값의 계산과 마찬가지로 풍속이 1 m/sec 이하인 경우 계산 시 제외하였다. NPR 모델에 대한 자세한 내용은 다음의 문헌을 참고할 수 있다(Henry *et al.*, 2002).

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 모델링 입력자료

본 연구에서는 PMF 모델링을 위해 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,  $0.2 < S/N \text{ ratio} < 2$  (weak 변수)일 경우에는 PMF 모델링에서 그 영향을 줄이기 위하여 down-weighting을 수행하였다. 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, Zn, 그리고 Zr 등과 같은 총 33개 항목을 입력자료로 선택하였다. 또한 weak 변수로 선정된 OC1, EC2, EC3, As, Cr, Mn, rb, V, 그리고 Zr 등과 같은 9개 항목은 각각의 오차 값에 2배 또는 3배를 하여 down-weighting을 수행하였다. 시료채취기간 동안의 각 항목에 대한 산술평균, 표준편차, 기하평균, 최소, 최대 농도, 검출한계 미만의 시료 수 등을 표 1에 제시하였다.

### 3.2 오염원 기여도

본 연구에서는 최적의 오염원 수를 결정하기 위하여 또한 물리적으로 가장 합리적인 모델링 결과를 산출하기 위하여 오염원의 수를 변경하며 모델링을 수행하였다. 최종적으로 scaled 잔차행렬, Q값, rotmat(인자회전 상수의 표준편차 즉, 인자의 회전에 따른 불확실도를 의미하며  $p \times p$ 행렬) 행렬 등을 이용하여 FPEAK값이 0일 때 최적의 오염원 수를 5개로 정하였다. 실제 단위의 오염원분류표와 각 오염원의 기여도를 산출하기 위하여  $PM_{2.5}$  농도값을 종속변수로

**Table 1. Summary statistics for the PM<sub>2.5</sub> (µg/m<sup>3</sup>) and chemical species concentrations (ng/m<sup>3</sup>) in the Redwood National Park site.**

	Arithmetic Mean	Standard Deviation	Geometric Mean	Min.	Max.	No. of BDL (%)
PM <sub>2.5</sub> *	4.53	4.32	3.51	0.03	97.93	-
OC1	102.12	443.60	35.16	1.50	8803.90	1469 (89.6)
OC2	166.72	427.80	94.83	1.50	12350.70	790 (48.2)
OC3	387.36	594.37	224.62	3.00	9446.40	398 (24.3)
OC4	230.05	310.19	157.87	3.10	6689.40	124 (7.6)
OP	106.55	338.87	58.06	1.50	11192.20	686 (41.8)
EC1	199.10	475.77	127.25	3.00	16037.10	121 (7.4)
EC2	33.52	27.83	23.89	2.70	224.00	1222 (74.5)
EC3	16.91	15.60	11.55	1.60	99.80	1516 (92.4)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	672.71	513.83	484.23	4.70	3042.90	50 (3.0)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	259.84	242.45	172.84	0.40	2003.20	62 (3.8)
Al	22.22	37.38	12.59	0.80	401.05	1207 (73.6)
As	0.22	0.16	0.19	0.03	1.46	1204 (73.4)
Br	2.28	1.62	1.76	0.05	11.42	19 (1.2)
Ca	23.64	19.74	16.99	0.60	140.94	36 (2.2)
Cl	544.67	593.38	269.11	0.40	3496.04	443 (27.0)
Cr	0.93	0.81	0.55	0.02	5.77	1343 (81.9)
Cu	0.42	0.53	0.29	0.04	8.34	770 (47.0)
Fe	10.54	15.85	6.01	0.06	238.96	5 (0.3)
H	140.07	166.20	110.38	10.67	4667.39	9 (0.5)
K	36.50	27.55	28.66	1.68	266.97	1 (0.1)
Mg	69.41	64.71	46.62	3.07	513.05	1100 (67.1)
Mn	0.87	0.83	0.54	0.01	6.72	1233 (75.2)
Na	503.81	552.96	303.05	7.64	4324.62	276 (16.8)
Ni	0.34	0.36	0.25	0.03	4.71	1010 (61.6)
Pb	0.93	1.78	0.60	0.05	45.85	431 (26.3)
Rb	0.28	0.34	0.19	0.02	2.90	1371 (83.6)
Se	0.22	0.17	0.17	0.02	1.58	903 (55.1)
Si	34.48	49.74	21.00	1.00	778.02	186 (11.3)
Sr	0.48	0.42	0.35	0.02	3.59	609 (37.1)
Ti	1.94	1.93	1.30	0.02	22.28	887 (54.1)
V	1.43	1.40	0.91	0.02	18.78	1110 (67.7)
Zn	1.85	2.13	1.28	0.05	36.80	40 (2.4)
Zr	0.31	0.37	0.19	0.03	2.41	1549 (94.5)

\*: Unit is µg/m<sup>3</sup>

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). 이와 같은 과정을 거쳐 5개 오염원의 오염원 분류표와 시료채취기간 동안의 각 오염원의 기여도를 그림 2와 3에 나타내었다. 또한 표 2에는 각 오염원에 대한 계절별 기여도와 시료채취기간 동안의 평균 기여도를 나타내었다. 그림 4에는 각 오염원에 대한 CPF 결과와 NPR 결과를 도식하여 나타내었다.

첫 번째 오염원은 OC3, OC4, EC1, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Br, Ca,

Fe, K, Mg, Na, 그리고 Zn 등이 주로 기여하는 것으로 조사되어 자동차 오염원(휘발유 및 경유 자동차)으로 추정하였다. 본 연구에서는 휘발유 자동차와 경유 자동차를 분류하지 못하였지만 시료채취 장소의 특성상 경유 자동차의 영향보다는 휘발유 자동차의 기여도가 더 클 것으로 사료된다. 자동차 오염원의 계절별 평균 기여도는 가을철(48.8%, 2.46 µg/m<sup>3</sup>) > 겨울철(47.7%, 1.55 µg/m<sup>3</sup>) > 봄철(29.2%, 1.35 µg/m<sup>3</sup>) > 여름철(21.4%, 0.98 µg/m<sup>3</sup>)의 순으로 조사되었다. 오염원의 위치를 결정하기 위하여 수행한 CPF와 NPR 결과에서, 자동차 오염원은 시료채취 장소의 동

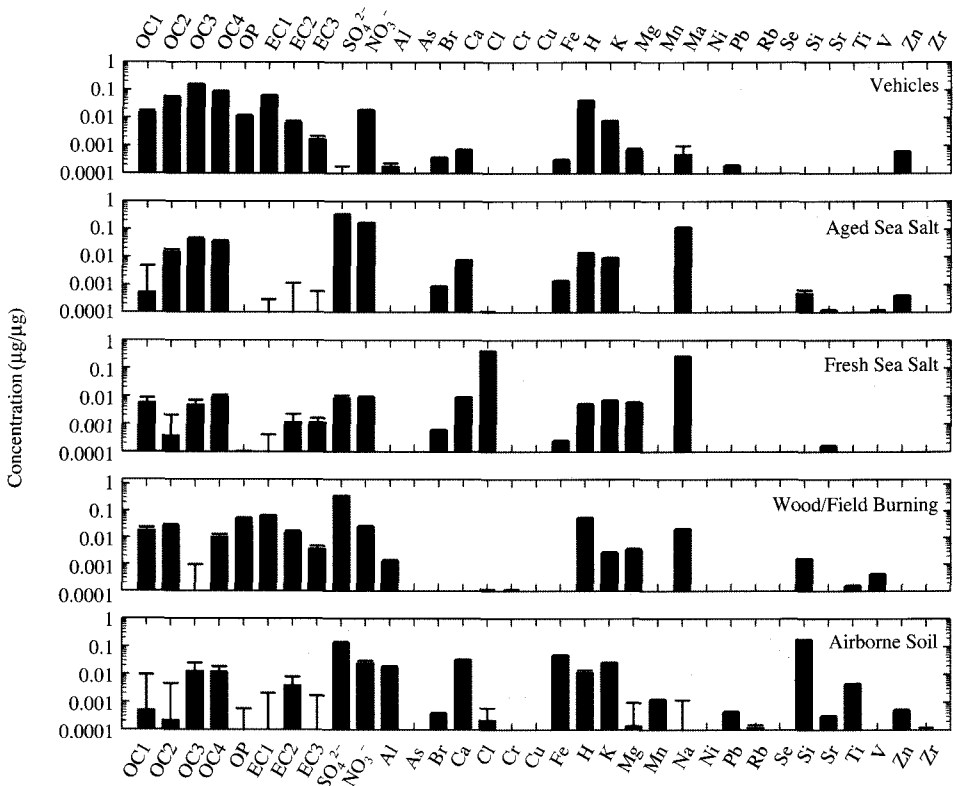


Fig. 2. Source profiles (prediction ± standard deviation) of the resolved sources measured at the Redwood National Park IMPROVE site.

쪽 및 동북동 방향에서 주로 기여하는 것으로 조사되었다(그림 4와 5). 이 장소는 주요 고속도로와 상당히 떨어진 곳에 위치하고 있지만, 전술한 바와 같이 시료채취 장소의 동쪽으로 약 1.8 km 지점에 101번 고속도로가 관통하고 있으며, 관광객들이 이용하는 차량들에 의해 많은 영향을 받는 것으로 사료된다. 본 연구지역은 여타 인위적 오염원이 없는 청정 지역으로, 도시지역에 대한 일반적 수용모델결과와 비교하여 자동차 오염원의 기여율이 상대적으로 높음을 알 수 있다.

두 번째 오염원은 aged 해염 (sea salt) 오염원으로 분류하였는데, Na,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  등이 주로 기여하였으며, K, Ca, OC3, OC4 등과 같은 항목들도 일정 부분 기여하는 것으로 조사되었다. 해염의 주성분은 Na, Cl,  $SO_4^{2-}$ , Mg, K, Ca 등으로 알려져 있지만 (Hopke, 1985), aged 해염은 Na의 기여가 높고 반면에 Cl의 경우는 NaCl이 가스상 황산( $H_2SO_4$ )과의 반

응에 의해  $Na_2SO_4$ 로 변환되어 Cl이 고갈되기 때문에 낮은 기여를 하게 된다 (Seinfeld and Pandis, 1998). Aged 해염오염원의 계절별 평균 기여도는 여름철 (29.3%,  $1.35 \mu g/m^3$ )에 가장 높은 기여도를 나타내었으며, 봄철 (26.0%,  $1.20 \mu g/m^3$ ) > 가을철 (19.1%,  $0.96 \mu g/m^3$ ) > 겨울철 (15.8%,  $0.52 \mu g/m^3$ )의 순으로 조사되었다. 또한 aged 해염의 주말 (토요일~일요일) 평균 기여도 ( $1.03 \mu g/m^3$ )와 주중 (월요일~금요일)의 평균 기여도 ( $1.02 \mu g/m^3$ )는 거의 유사한 것으로 조사되었다. 그림 4에서 보는 바와 같이 aged 해염오염원은 주로 연구지역의 북서쪽, 북쪽, 그리고 남서쪽에서 주로 기여하는 것으로 확인하였다.

세 번째 오염원의 경우는 Na와 Cl이 주로 기여하였으며, 또한 Mg, K, Ca, Br,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  등이 기여하는 것으로 조사되어 해염 (fresh sea salt) 오염원으로 결정하였다. 계절별 평균 기여도의 경우, 봄철 ( $1.17 \mu g/m^3$ )의 기여도가 다른 계절에 비해 높은 것으로

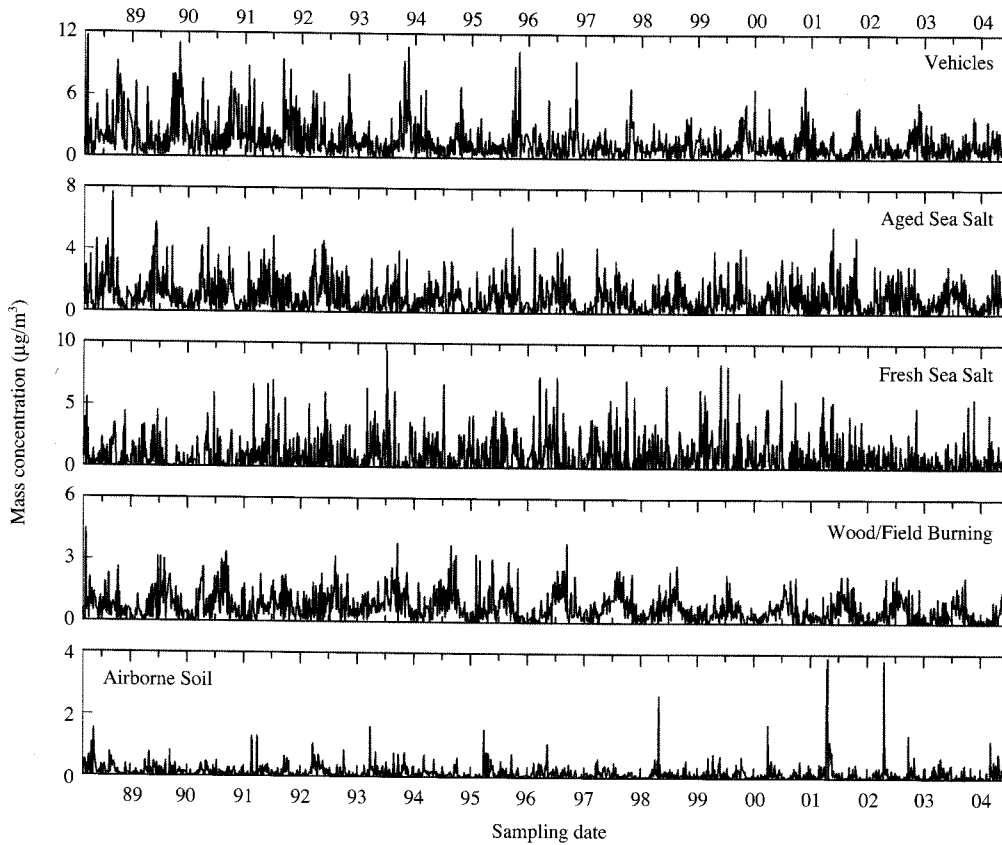


Fig. 3. Temporal variation of source contribution for the Redwood National Park site constructed using the PMF2 model.

조사되었다(여름철 1.02 µg/m<sup>3</sup>, 겨울철 0.78 µg/m<sup>3</sup>, 가을철 0.76 µg/m<sup>3</sup>). 또한 주말의 평균 기여도(1.02 µg/m<sup>3</sup>)가 주중의 평균 기여도(0.88 µg/m<sup>3</sup>)에 비해 좀 더 높은 것으로 계산되었다. 해염오염원이 기여하는 방향은 주로 북쪽, 북동쪽, 그리고 남서쪽인 것으로 조사되었는데(그림 4), 이는 미국 서부해안지역에 대한 이전 연구의 해염오염원의 위치와 조금 다른 결과를 나타내고 있다(Hwang and Hopke, 2007; Hwang and Hopke, 2006). 연구지역의 서쪽에 태평양이 위치하고 있기 때문에 해염오염원의 위치는 연구지역의 서쪽이어야 하는데, 해염보다는 aged 해염이 주로 서쪽에서 기여하는 것으로 조사되었다. 따라서 해염의 경우는 연구지역의 서쪽에서, 그리고 aged 해염의 경우는 북동쪽에서 기인하는 것이 좀 더 합리적인 결과라고 사료된다. 이러한 결과에 대한 정확한 원인은

파악할 수 없었지만, 연구지역의 주변에 대규모의 인위적 오염원이 존재하지 않고, 해안지방의 기상상태(풍향 및 풍속)가 내륙지방과는 조금 다른 패턴을 보이기 때문으로 사료된다.

네 번째 오염원은 목재연소 및 불법소각 오염원으로 결정하였다. 주로 기여하는 항목은 OC1, OC2, OP, EC1, EC2, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K, Mg, Na, 그리고 Si 등으로 조사되었다. 이 오염원의 계절별 평균 기여도는 여름철(24.7%, 1.13 µg/m<sup>3</sup>)이 가장 높은 기여도를 나타내었으며 가을철(14.4%, 0.73 µg/m<sup>3</sup>) > 봄철(13.5%, 0.62 µg/m<sup>3</sup>) > 겨울철(10.4%, 0.34 µg/m<sup>3</sup>)의 순으로 조사되었다. 본 연구지역은 도시지역에서 멀리 떨어진 곳이며, 국립공원 지역이기 때문에 목재연소 및 불법소각 오염원의 기여도는 크지 않을 것으로 사료된다. 목재연소 및 불법소각 오염원의 주말 평균 기



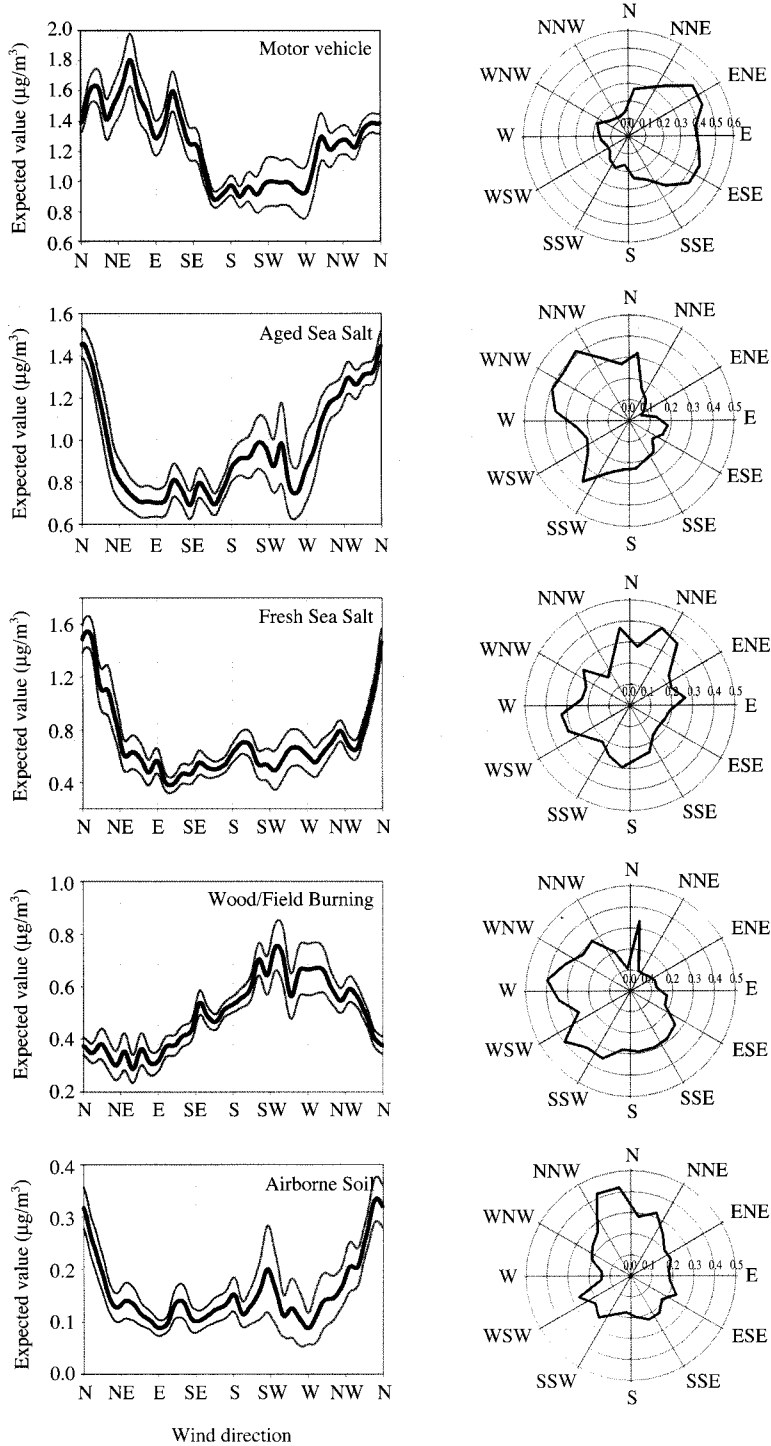


Fig. 4. Nonparametric regression (NPR) and conditional probability function (CPF) results based on source contributions obtained by the PMF analysis of the data from the Redwood National Park site.

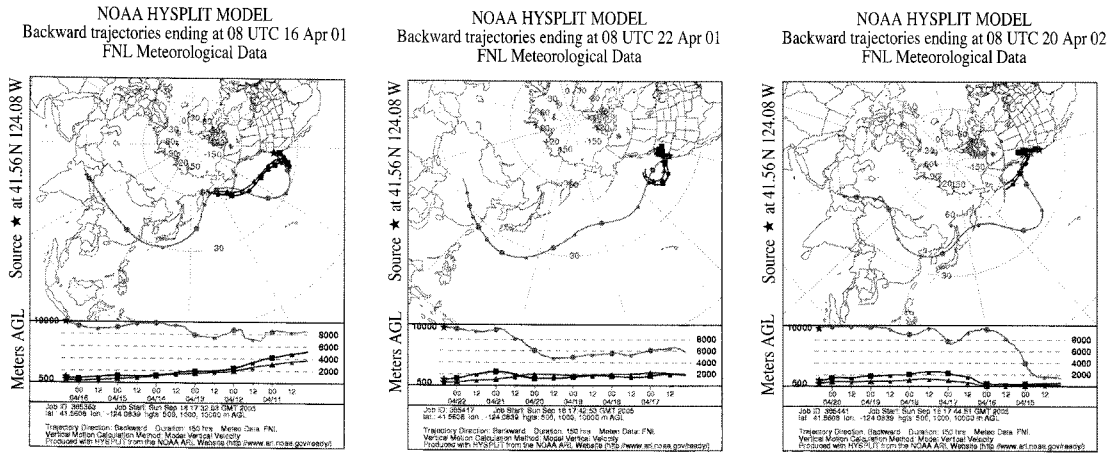


Fig. 5. HYSPLIT back trajectories calculated for April 16, 2001, April 22, 2001, and April 20, 2002.

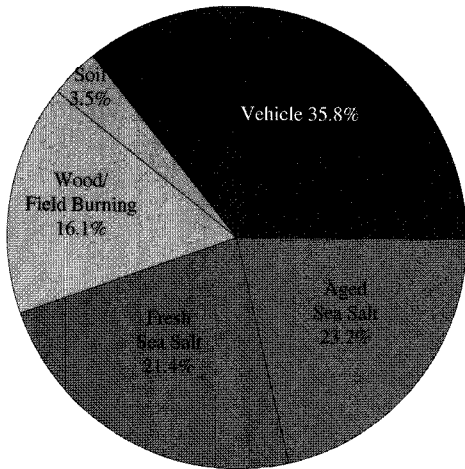


Fig. 6. Average source contribution for the sampling period at Redwood National Park IMPROVE site.

여도(0.77  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )가 주종의 평균 기여도(0.67  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 비해 좀 더 높은 것으로 조사되었다.

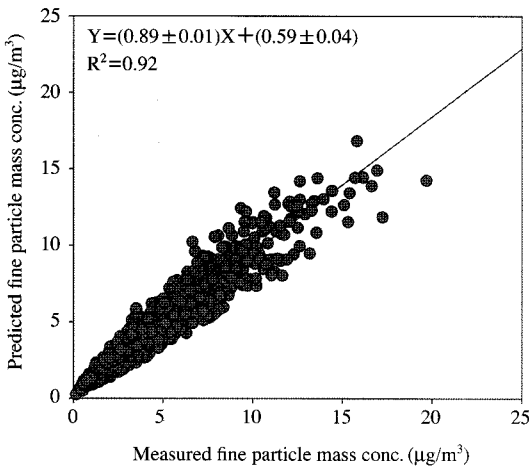
마지막으로 다섯 번째 오염원은 Si, K, Fe, Ca, Al, 그리고 Ti 등이 주로 기여하는 것으로 나타나 토양 오염원으로 추정하였다. 그림 3에서 전체 시료채취 기간 동안의 토양오염원의 기여도는 매우 낮고 일정한 것으로 조사되었다. 그러나 2001년 4월 22일(3.86  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 2002년 4월 20일(3.76  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 그리고 2001년 4월 16일(3.56  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )의 경우는 상대적으로 높은

기여도를 나타내었는데, 이는 황사기간 동안에 중국에서 발생한 토양이 장거리 이동에 의해 영향을 준 것으로 사료된다(그림 5). 계절별 평균 기여도의 경우, 봄철(6.0%, 0.28  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )의 기여도가 다른 계절에 비해 높은 것으로 조사되었으며, 가을철(2.7%, 0.14  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 여름철(2.4%, 0.11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 그리고 겨울철(2.1%, 0.07  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )의 순으로 나타났다.

그림 6에 전체 시료채취기간 동안의 확인된 모든 오염원에 대한 평균 기여도를 나타내었다. 측정된 PM<sub>2.5</sub>의 평균농도는(4.53  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )으로 계산되었으며, PMF 모델링에 의해 계산된 PM<sub>2.5</sub>의 평균농도는 4.41  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 조사되었다. 본 연구지역의 PM<sub>2.5</sub> 농도에 영향을 미치는 오염원은 총 5개로 추정되었으며, 자동차 오염원이 35.8% (1.58  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )의 기여도를 나타내어 연구지역의 PM<sub>2.5</sub> 농도에 가장 많은 영향을 미치는 것으로 조사되었다. 그 다음으로는 aged 해염 23.2% (1.02  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 해염오염원 21.4% (0.94  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 목재연소 및 불법소각 오염원 16.1% (0.71  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 그리고 토양오염원 3.5% (0.15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )의 순으로 기여도를 나타내었다. 이러한 결과는 연구지역의 특수성(즉, 시료채취 장소가 해안으로부터 약 1 km 정도 떨어져 있으며, 주변에 오염물질을 배출하는 도시지역 또는 인위적 오염원이 존재하지 않음)을 잘 대변해 주는 것으로 사료된다. 마지막으로 그림 7에 실제 측정된 PM<sub>2.5</sub> 농도값과 모델링된 PM<sub>2.5</sub> 농도값에 대한 산포도(scatter plot)와 모델링된 값이 얼마

**Table 2. Average seasonal source contributions for the Redwood National Park site during sampling periods.**

	Winter		Spring		Summer		Fall		AVG	
	µg/m <sup>3</sup>	%	µg/m <sup>3</sup>	%	µg/m <sup>3</sup>	%	µg/m <sup>3</sup>	%	µg/m <sup>3</sup>	%
Vehicle	1.55	47.7	1.35	29.2	0.98	21.4	2.46	48.8	1.58	35.8
Aged Sea Salt	0.52	15.8	1.20	26.0	1.35	29.3	0.96	19.1	1.02	23.2
Fresh Sea Salt	0.78	24.0	1.17	25.3	1.02	22.1	0.76	15.0	0.94	21.4
Wood/Field Burning	0.34	10.4	0.62	13.5	1.13	24.7	0.73	14.4	0.71	16.1
Airborne Soil	0.07	2.1	0.28	6.0	0.11	2.4	0.14	2.7	0.15	3.5
Sum	3.26	100.0	4.63	100.0	4.59	100.0	5.05	100.0	4.41	100.0



**Fig. 7. Comparison of the predicted total PM<sub>2.5</sub> mass concentrations from the PMF analysis with measured PM<sub>2.5</sub> mass concentrations for the Redwood National Park IMPROVE site.**

나 실제 농도값을 설명하는가를 나타내는 결정계수 ( $R^2$ )값을 나타내었다. 실제 농도값의 변이가 PMF 모델에 의해 모델링된 값의 약 92% ( $R^2=0.92$ , 기울기  $=0.891$ )를 설명하고 있으며, 모델링된 결과가 아주 양호한 결과를 나타내는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 1988년 3월 2일부터 2004년 5월 30일까지 미국 서부인 캘리포니아 주에 위치한 IMPROVE 측정소인 Redwood 국립공원에서 채취한 PM<sub>2.5</sub> 자료를 이용하여 PMF 모델링을 수행하였으며, 본 연구지역에 존재하는 각 오염원의 파악 및 그 오염원의 정량적 기여도를 추정하고자 하였다. 또한

CPF와 NPR 모델을 적용하여 지역규모의 오염원 위치를 파악하고자 하였으며, 본 연구의 수행을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

본 연구지역에 존재하는 오염원을 확인하기 위하여 PMF 모델을 적용하였으며, 최적의 오염원 수를 5개로 결정하고 오염원분류표를 이용하여 본 연구지역의 대기질에 영향을 주는 자동차 오염원, aged 해염, 해염, 목재연소 및 불법소각 오염원, 그리고 토양오염원 등을 확인하였다. 본 연구지역에서 연구기간 동안의 전체 평균 기여도는 자동차 오염원이 35.8%의 기여도를 나타내어 연구지역의 PM<sub>2.5</sub> 농도에 가장 많은 영향을 미치는 것으로 조사되었으며, 다음으로는 aged 해염 23.2%, 해염 오염원 21.4%, 목재연소 및 불법소각 오염원 16.1%, 그리고 토양오염원 3.5%의 순으로 기여도를 나타내었다. 또한 CPF와 NPR 모델링의 결과를 비교하여 지역오염원의 위치를 파악할 수 있었다. 따라서 PMF 모델링에 의한 기여도 결과와 CPF 및 NPR 모델의 결합은 비교적 간단하게 지역규모의 오염원 위치를 파악하는데 효과적으로 이용할 수 있으며, 장거리 이동에 의한 오염원 또는 지구 규모의 오염원 위치 파악에는 다른 모델인 PSCF (potential source contribution function) 모델을 이용하면 좀 더 효과적으로 오염원의 위치를 파악할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 California Air Resources Board의 지원과제 (지원과제 번호: 04-326)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한 저자는 이 연구를 수행하기 위하여 미국 NOAA의 HYSPLIT 모델을 사용하였으며, 이 모델을 제공한 Air Resources Labora-

tory (ARL) 그리고 READY (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>)에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 한영지 (2006) 수용원 모델을 사용한 대기 중 수은 오염원의 위치 추정에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 22(2), 179-189.
- 황인조 (2003) PMF 모델을 이용한 대기 중 PM-10 오염원의 정량적 기여도 추정, 경희대학교 대학원 환경학과 박사학위 논문.
- 황인조, 김동술 (2003) PMF 모델을 이용한 대기 중 PM-10 오염원의 확인, 한국대기환경학회지, 19(6), 701-717.
- Begum, B.A., P.K. Hopke, and W. Zhao (2005) Source identification of fine particles in Washington, DC, by expanded factor analysis modeling, Environmental Science and Technology, 39, 1129-1137.
- Calcabrini, A., S. Meschini, M. Marra, L. Falzano, M. Colone, B.D. Berardis, L. Paoletti, G. Arancia, and C. Fiorentini (2004) Fine environmental particulate engenders alterations in human lung epithelial A549 cells, Environmental Research, 95, 82-91.
- Chan, Y.C., R.W. Simpson, G.H. Mctainsh, P.D. Vowles, D.D. Cohen, and G.M. Bailey (1999) Source apportionment of visibility degradation problems in Brisbane (Australia) using the multiple linear regression techniques, Atmospheric Environment, 33, 3237-3250.
- 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.
- Chow, J.C., J.G. Watson, L.C. Pritchett, W.R. Pierson, C.A. Fraizer, and R.G. Purcell (1993) The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system, description, evaluation and applications in US air quality studies, Atmospheric Environment, 27A, 1185-1201.
- Härdle, W. (1990) *Applied Nonparametric Regression*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Harrison, R.M. and J. Yin (2000) Particulate matter in the atmosphere: Which particle properties are important for its effects on health? Science of the Total Environment, 249, 85-101.
- Henry, R.C., Y.-S. Chang, and C.H. Spiegelman (2002) Location nearby sources of air pollution by non-parametric regression of atmospheric concentrations on wind direction, Atmospheric Environment, 36, 2237-2244.
- Hopke, P.K. (1985) *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- Hopke, P.K., R.E. Lamb, and D.F.S. Natusch (1980) Multielemental characterization of urban roadway dust, Environmental Science Technology, 14, 164-172.
- 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. 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<sub>2.5</sub> at a west coastal IMPROVE site, Atmospheric Environment, 41, 506-518.
- 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 (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. and J.L. Hand (2007) An Examination of the physical and optical properties of aerosols collected in the IMPROVE program, Atmospheric Environment, 41, 3407-3427.
- 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 down-weighting high-noise variables in factor analytic models, *Analytica Chimica Acta*, 490, 277-289.
- Paatero, P., P.K. Hopke, B.A. Begum, and S.K. Biswas (2005) A graphical diagnostic method for assessing the rotation in factor analytical models of atmospheric pollution, *Atmospheric Environment*, 39, 193-201.
- Polissar, A.V., P.K. Hopke, and R.D. Poirot (2001) Atmospheric aerosol over Vermont: chemical composition and sources, *Environmental Science and Technology*, 35, 4604-4621.
- 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.
- Polissar, A.V., P.K. Hopke, P. Paatero, Y.J. Kaufmann, D.K. Hall, B.A. Bodhaine, E.G. Dutton, and J.M. Harris (1999) The aerosol at Barrow, Alaska: long-term trends and source locations, *Atmospheric Environment*, 33, 2441-2458.
- Ramadan, Z., X.H. Song, and P.K. Hopke (2000) Identification of sources of Phoenix aerosol by positive matrix factorization, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 50, 1308-1320.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, New York.
- Yu, K.N., Y.P. Cheung, T. Cheung, and R.C. Henry (2004) Identifying the impact of large urban airports on local air quality by nonparametric regression, *Atmospheric Environment*, 38, 4501-4507.
- Zhao, W. and P.K. Hopke (2006) Source identification for fine aerosols in Mammoth Cave National Park, *Atmospheric Research*, 80(4), 309-322.
- Zhou, L., P.K. Hopke, and W. Liu (2004) Comparison of two trajectory based models for locating particle sources for two rural New York sites, *Atmospheric Environment*, 38, 1955-1963.
- Zhou, L., P.K. Hopke, P. Paatero, J.M. Ondov, J.P. Pancras, N.J., Pekney, and C.I. Davidson (2004a) Advanced factor analysis for multiple time resolution aerosol composition data, *Atmospheric Environment*, 38, 4909-4920.