

PMF (Positive Matrix Factorization) 수용모델을 활용한 오염원 기여도 분석 고도화 연구

Study of PM_{2.5} Using PMF Receptor Model and Advancement of Source Apportionment

유일한¹⁾, 박지은²⁾, 김태연¹⁾, 류지원¹⁾, 정연승¹⁾, 안준영³⁾, 이승묵^{1),2),*}

¹⁾서울대학교 보건대학원 환경보건학과, ²⁾서울대학교 보건대학원 보건환경연구소,

³⁾수도권 대기환경연구소

Ilhan Ryoo¹⁾, Jieun Park²⁾, Taeyeon Kim¹⁾, Jiwon Ryu¹⁾, Yeonseung Cheong¹⁾,
Joonyoung Ahn³⁾, Seung-Muk Yi^{1),2),*}

¹⁾Department of Environmental Health Sciences, Graduate School of Public Health,
Seoul National University, Seoul, Republic of Korea

²⁾Institute of Health and Environment, Seoul National University, Seoul, Republic of Korea

³⁾Air Quality Research Division, Climate and Air Quality Research Department, National Institute of Environmental Research
(NIER), Incheon, Republic of Korea

접수일 2022년 4월 5일
수정일 2022년 5월 19일
채택일 2022년 6월 2일

Received 5 April 2022
Revised 19 May 2022
Accepted 2 June 2022

*Corresponding author

Tel : +82-(0)2-880-2736

E-mail : yiseung@snu.ac.kr

Abstract The positive matrix factorization (PMF) receptor model tracks sources of fine particle (PM_{2.5}) based on data on the concentration and uncertainty of PM_{2.5} in the atmosphere, and is widely used in establishing air quality management policies worldwide. However, the conventional PMF model does not take meteorological variables such as mixing layer height (MLH) and wind speed into account which can affect the contribution of pollutants. Also, it is difficult to distinguish events over a specific period of time because one input data is constructed for the entire model period, and the uncertainty of model results cannot be calculated. Therefore, this study aimed to supplement the limitations of the conventional model by applying two advanced methods: DN-PMF and Moving Window PMF based on real-time data from the Seoul Metropolitan Air Environment Research Institute in 2019 and 2020. The DN-PMF model results showed lower contribution concentration of sources such as industry, oil combustion, aged sea salt, and mobile compared to that of the PMF, which means that the ventilation coefficient was low. For the Moving Window PMF, all six SETs showed similar trends, and an additional fireworks source was separated from SETs 5 and 6 including a specific period. In addition, with the addition of fireworks source, the standard deviation between sources, excluding sources whose contribution concentration changed, was small within 1.0. If the advantages of these two methods are appropriately utilized, it can be used as a basis for establishing air quality policies more effectively in the future.

Key words: PMF, Source apportionment, Dispersion Normalized PMF, Moving Window PMF

1. 서 론

초미세먼지 (PM_{2.5})는 공기역학적 직경이 2.5 μm 이하인 입자상 물질을 의미하며 자동차, 산업, 난방, 이차 생성 등 여러 가지 오염원에서 발생할 수 있다. 체내로 들어오면 축적되어 건강에 직접적인 악영향을

미칠 우려가 있으며 전 세계적으로 1급 발암물질로 분류되고 있다 (WHO, 2013). 이에 대한 정부의 대처로 2014년부터 미세먼지에 대한 예보를 시작하였고, 2016년 미세먼지 관리 특별대책에서 국내 배출원 집중 감축, 미세먼지·CO₂ 저감 신산업 육성, 주변국 환경협력, 예·경보체계 혁신 등의 추진 부분을 정하여

미세먼지 농도를 단계적으로 개선하려는 노력을 시작하였다. 이후 2017년 9월 미세먼지 관리 종합대책에서 단기 및 중장기대책을 마련하였고, 2018년 1월에 비상·상시 미세먼지 관리 강화대책, 2019년 2월에 미세먼지 특별법을 시행하였다. 최근 정책으로 2020년 1월부터는 항만미세먼지 저감대책이 시행되어 인천, 부산, 울산, 여수 등의 항만과 항로를 항만대기질관리 구역으로 지정해 관리하고 있다. 2월에는 2020년 미세먼지 총력 대응 계획을 시행하는 등의 노력을 꾸준히 하고 있다. 이러한 정책의 시행으로 2014년 평균 초미세먼지 평균 농도 $37.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 고농도 발생일 143일에서 2020년 평균 $21.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 고농도 발생일 49일로 전체적인 초미세먼지의 농도 및 고농도 사례 빈도는 감소하는 추세를 보이고 있다. 정책의 성과는 분명하지만 여전히 고농도 사례가 일년 중 한 달 반 이상 발생하는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라 좀 더 효과적인 저감대책을 구축하기 위해서는 미세먼지 오염원에 대한 심층적인 접근이 필요하다고 판단되었다. PMF 수용모델은 배출원 및 배출량 정보가 없을 때 사용할 수 있는 모델로서, 미세먼지 관측 값의 농도와 불확도를 활용하여 오염원의 화학적 구성비를 도출한다. 이때 최소자승을 활용하여 항상 양의 값으로 계산되며, 이 값이 최소가 되는 해를 찾는 것이 기본 원리이다 (Paatero, 1997). 현재 EPA에서 제공하는 EPA PMF 5.0은 인자회전의 모호성을 제외하고 결과의 오차를 분석하여 시각적으로 진단이 가능하므로 모델 수행 시 발생할 수 있는 불확실성을 최소화할 수 있어 미세먼지 오염원을 추적하고 저감대책을 세우는 데 널리 사용되고 있다 (Hopke, 2016; Paatero et al., 2014; Heo et al., 2009). 하지만 PMF는 크게 3가지의 제한점이 존재한다. 첫째, 관측 값의 농도를 활용하므로 측정 지점의 기상 변수들에 영향을 많이 받는 것이다. 둘째, 일반적으로 연구 기간 전체에 대해서 수행하므로 중간의 특정 사례(event)를 발견할 수 없다. 마지막으로 관측 값의 불확도를 활용하여 최적의 해를 도출해내는 모형이지만 모델 결과에 대한 불확도는 구하지 못한다. 따라서 본 연구에서는 PMF 수용모델의 이러한

제한점을 보완하기 위해 DN-PMF, Moving Window PMF 두 가지의 방법을 활용하여 고도화하며, 이를 통해 저감 대상 오염원을 구체화시키고 모델 결과의 불확도를 계산함으로써 신뢰성을 향상시키는 것을 목적으로 한다.

2. 실험 방법

2.1 시료채취 및 화학성분 분석

본 연구에서 활용된 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도 및 화학성분(탄소, 이온, 미량원소 성분) 분석 자료는 수도권 대기환경연구소(서울시 은평구 불광동 613-2, $37^{\circ}36'36.0''\text{N}$, $126^{\circ}56'05.0''\text{E}$) 2019년, 2020년 실시간 자료를 활용하였다. 대기 중 $\text{PM}_{2.5}$ 의 질량농도는 16.7 L/min의 유량으로 석영 필터에 시료를 채취하여 베타선 흡수법(β -ray absorption method, BAM1020)을 이용하여 측정하였다. 수용성 무기이온성분을 분석하기 위하여 URG 9000D인 Ambient Ion Monitor (URG Co., US)를 이용하였다. 시료는 $\text{PM}_{2.5}$ cyclone을 통해 3 L/min의 유량으로 시료를 채취하였으며, 유입되는 대기 시료 중 가스상 물질을 제거하기 위해 30% 과산화수소 용액이 코팅된 denuder에 통과시켰다. 가스상 물질이 제거된 입자상 물질의 시료는 과포화 챔버에서 수증기를 통해 입자를 액적으로 성장시키고, 성장한 입자들은 관성 입자 분리기에서 분리된 후 입자시료 수집기에 수집되었다. 이렇게 채취된 시료는 Ion Chromatography (ICS-2000, Thermo., US)로 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 를 포함하는 8종의 성분을 분석하였다. 탄소성분은 NIOSH 분석법 및 EPA STN 분석법에 기초하여 열광학적투과도법(TOT, Thermal-Optical-Transmittance method)과 비분산적외선 분석법(NDIR, Non-Dispersive Infrared method)을 사용하는 semi-continuous OCEC carbon aerosol analyzer (Sunset Lab., US) 장비를 사용하였다. 시료는 $\text{PM}_{2.5}$ cyclone을 통해 8 L/min의 유량으로 석영(quartz) 여지에 45분간 포집한 후, 이에 대한 시료를

NIOSH (National Institute Occupational Safety and Health) 5040 protocol에 따라 온도를 단계적으로 올려 탄소성분을 15분간 분석하였다. 유기탄소 분석을 위해 필터에 채취된 시료에 헬륨가스를 주입하여 오븐에서 840°C까지 가열하여 휘발시키고, 휘발된 유기탄소는 산화 오븐으로 이동되어 이산화탄소로 산화된다. 이산화탄소는 즉시 비분산 적외선(NDIR) 검출기에 의해 탄소 농도로 측정된다. 유기탄소 분석 후에는 오븐을 550°C로 냉각하고, 10% 산소 가스(balance 90% He)를 주입하여 남아있는 원소 탄소를 필터에서 산화시킨 후 유기탄소와 동일하게 검출한다. 미량원소 성분 분석을 하기 위해 비파괴 방식의 XRF (X-Ray Fluorescence spectroscopy)를 이용하는 Online-XRF인 Xact 620 (Cooper Co., US)를 사용하였다. 시료는 PM_{2.5} cyclone을 통해 16.7 L/min의 유량으로 테플론 재질의 여지 테이프에 포집하고, 여지에 포집된 입상 미량원소 성분들을 XRF 분석 과정을 통해 질량을 분석한다. 여기서 포집된 시료에 고에너지 X-ray를 방출하여 파장대별 여기된 에너지 양이 검출된다. 시료 채취는 15분에서 4시간까지 총 5단계로 설정할 수 있으며, 본 연구에서는 1시간 간격으로 시료 포집을 수행하였으며, 시료 채취와 동시에 미량원소 분석을 연속적으로 측정하였다. 측정항목은 S, K, Ca, Ti, Si, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Pb 16개 항목을 측정하였다(Park *et al.*, 2018).

2.2 PMF 수용모형 원리

PMF의 기본 알고리즘 수식은 다음과 같다.

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

여기서, x_{ij} 는 i 번째 시료에서 측정된 j 번째 화학종의 농도이며, g_{ik} 는 i 번째 시료에 기여하는 k 번째 오염원의 대기 중 질량농도이다. f_{kj} 는 k 번째 오염원에서 배출된 j 번째 화학종의 중량농도이고, e_{ij} 는 i 번째 시료에서 측정된 j 번째 화학종 농도의 잔차(residual)이다. p 는 독립된 오염원의 전체 개수를 의미한다. 이때,

PMF 모델은 개별 자료의 가중치를 활용하여 최소자승 값이 최소(least-squares minimization)가 되게 하는 인자분석(Factor Analysis)의 원리를 바탕으로 하므로, 불확도를 활용하여야 한다. PMF 모델은 측정 자료의 불확도에 근거하여 목적 함수인 Q 를 최소화 하는 해를 찾는다.

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

여기서, σ_{ij} 는 i 번째 시료에서 측정된 j 번째 화학종의 불확도이다.

PMF 프로그램에 내장되어 있는 DISP (Displacement) 방법은 모델 결과에 대한 신뢰성을 높이는 방법 중 하나로 오차추정법에 의해서 변수의 상한하한 범위를 도출한다. 이를 통해 각 오염원별 성분의 불확도를 추정할 수 있으며, DISP 범위의 간격이 좁을수록 오염원에 주요성분으로 활용되었음을 나타낸다(Brown *et al.*, 2015).

PMF 수용모형은 배출원 및 배출량 정보 없이 초미세먼지를 포함한 총 27개 성분의 실시간 단위 농도 및 불확도를 활용하여 입력자료를 생성하여 수행하였다. 입력자료는 전체 8,760개의 자료에서 초미세먼지 및 성분 모두 결측인 경우를 제외하며, 이온밸런스 값의 0.5~1.5 범위와 매스클로저 값의 평균±50% 범위를 고려하여 최종적으로 6,063개의 입력자료를 생성하였다. 이온밸런스와 매스클로저에 대한 계산 식은 다음과 같다.

$$\text{Ion balance} = \frac{[NH_4^+]}{2 \times [SO_4^{2-}] + [NO_3^-]}$$

$$\text{Mass closure} = \frac{\sum \text{Chemical concentration}}{PM_{2.5} \text{ mass concentration}}$$

2.3 PMF 수용모형 고도화

2.3.1 Dispersion Normalized PMF (DN-PMF)

DN-PMF는 모델 결과에 영향을 줄 수 있는 기상효과를 환기계수를 활용하여 보정하는 방법이다(Song *et al.*, 2021; Dai *et al.*, 2020). i 의 기간 동안의 평균 혼

합고(MLH)와 평균 풍속(u)을 곱하여 환기계수(VC)를 도출하며 식은 아래와 같다.

$$VC_i = MLH_i \times \bar{u}_i$$

환기계수를 도출하기 위한 풍속은 수도권 대기환경 연구소 인근인 김포공항 공항기상자료를 활용하였으며, 혼합고는 <https://cds.climate.copernicus.eu/> 사이트에서 다운받아서 사용하였다. 혼합고의 경우 1시간 단위로 측정된 자료를 활용하였고 실시간 자료에 적용하였다. 도출한 환기계수를 활용하여 기존 입력자료의 농도인 C_i 에 VC_i/VC_{mean} 을 곱하여 PMF 입력자료의 농도를 보정하는데, 이때, VC_i 는 시간별 환기계수 값을 의미하며 VC_{mean} 은 전체 기간 동안의 환기계수 평균 값을 의미한다.

$$C_{VC,i} = C_i \times \frac{VC_i}{VC_{mean}}$$

보정된 농도 입력자료를 활용하여 기존의 방식으로 PMF 모델을 수행하면 기상효과를 보정한 오염원 및 기여도를 도출할 수 있다. 단, 실제 농도 값에 의도적으로 환기계수를 고려한 것이므로 모델 수행 후 도출한 오염원별 기여도 농도를 unnormalized한다.

2.3.2 Moving Window PMF

Window PMF는 기존의 PMF 입력자료를 특정 주기를 단위로 옮겨서 여러 개를 구성하여 각각의 입

력자료를 대상으로 PMF 모델링을 수행하는 것이다 (Song *et al.*, 2021; Dai *et al.*, 2020). 본 연구에서는 2주를 단위로 하여 하루마다 SET를 옮겨서 구성하였다. 첫 번째 SET를 2020년 1월 15일부터 1월 29일까지 구성하였고, 두 번째 SET는 1월 16일부터 1월 30일까지, 세 번째 SET는 1월 17일부터 1월 31일까지 구성하는 방식으로 총 6개의 SET를 구성하였다. 이와 같이 구성된 입력자료를 활용하여 PMF 모델을 수행하면 특정 날에 해당하는 오염원의 기여도가 여러 개 도출되므로 모델 결과에 대한 표준편차를 계산할 수 있다는 장점이 생긴다. 또한 하루마다 옮겨서 모델링을 수행하므로 특정 날에 추가되는 오염원 파악이 가능해진다.

3. 연구 결과

3.1 DN-PMF 결과 및 PMF와 비교

모델에 활용한 성분의 대략적인 농도수준을 파악하기 위해서 성분에 대한 월별 평균 농도를 표 1에 나타내었다. 전체적인 $PM_{2.5}$ 수준은 겨울과 봄에 높고 여름을 지나며 낮아져 9월에 가장 낮게 나타났다. 이온 성분과 탄소성분의 경우 그 경향이 $PM_{2.5}$ 의 추세와 유사하였으나 지각성분의 함은 경향이 다르게 나타났다. DN-PMF 모델 수행 결과 프로파일은 그림 1에 나타내었으며, 총 10개의 오염원(이차 질산염(Second-

Table 1. Monthly average concentration of chemical species.

(unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Month	$PM_{2.5}$	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	OC	EC	Anthropogenic	Crustal
1	27.7	2.73	6.14	2.74	4.48	1.19	2.06	0.82
2	30.8	3.43	6.63	3.45	4.35	1.04	2.49	0.71
3	45.0	5.99	12.1	6.58	5.65	1.32	4.14	0.80
4	23.3	3.65	6.02	3.03	3.21	0.88	2.52	0.75
5	28.9	5.20	7.25	3.80	4.08	1.03	3.43	0.95
6	20.8	3.97	2.63	2.47	2.56	0.61	2.99	0.38
7	31.2	7.28	3.70	3.90	3.48	0.87	5.96	0.41
8	17.1	4.09	0.75	1.48	2.99	0.53	2.83	0.27
9	7.96	1.08	0.46	0.45	2.13	0.32	0.97	0.16
10	18.5	2.65	2.03	1.59	2.42	0.62	2.30	0.84
11	16.6	1.33	2.97	1.41	2.43	0.57	1.19	0.91
12	25.0	2.79	5.68	3.03	2.93	0.77	1.79	0.45

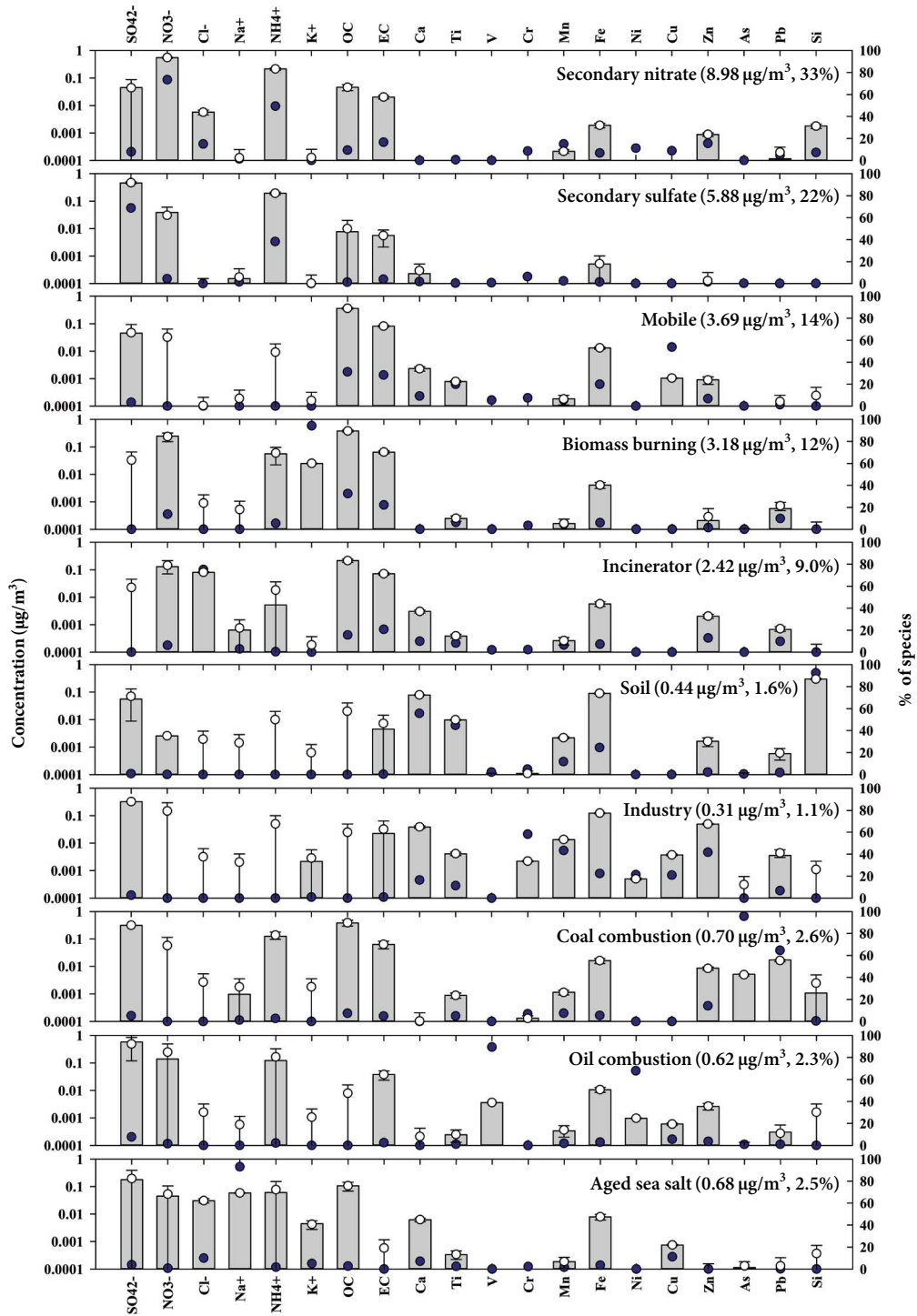


Fig. 1. DN-PMF receptor model result profile at 2019.

ary nitrate, $8.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 33%), 이차 황산염 (Secondary sulfate, $5.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 22%), 자동차 (Mobile, $3.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 14%), 생물성 연소 (Biomass burning, $3.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 12%), 소각 (Incinerator, $2.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 9.0%), 토양 (Soil, $0.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1.6%), 산업 (Industry, $0.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1.1%), 석탄 연소 (Coal combustion, $0.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2.6%), 기름 연소 (Oil combustion, $0.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2.3%), 노후 해염 입자 (Aged sea salt, $0.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2.5%)가 도출되었다. 오염원의 명명은 성분의 기여도 농도와 수용모델의 DISP 결과 값을 기준으로 정하였다. 프로파일 그림에서 보면 파란색 점은 성분의 오염원들에 대한 분율을 나타내는 것으로 파란점의 값이 높을수록 해당 오염원에 많이 기여했다는 뜻으로 해석할 수 있다. 하얀점과 상한-하한선의 경우는 DISP 작업 후에 도출할 수 있는 성분별 불확도의 범위로 이 간격이 좁을수록 성분이 해당 오염원의 주요한 지표로 활용되었다고 판단할 수 있다. 이때 특정 성분의 분율 자체는 상대적으로 작더라도 DISP 간격이 좁다면 해당 성분이 오염원에 함께 붙어서 도출된 것으로 해석할 수 있다. 이차 질산염 오염원은 주로 NO_3^- 와 NH_4^+ 성분이 좁은 DISP 간격을 보이는 특징이 있으며, 추가적으로 OC, EC, Fe, Zn 등의 성분들도 함께 마커로 활용되었다 (Khan *et al.*, 2021; Waked *et al.*, 2014; Viana *et al.*, 2008). 이차 황산염은 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 의 DISP 간격이 좁은 것이 특징이며 이는 황산염이 암모늄염과 광화학반응에 의해 반응하여 이차 생성되는 것을 잘 설명한다 (Taghvaei *et al.*, 2018; Huang *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016; Biggins and Harrison, 1979). 자동차 오염원은 OC, EC, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn 성분의 DISP 간격이 좁게 나타났다. OC와 EC 성분은 자동차 오염원의 전형적인 마커이며 (Cui *et al.*, 2016), Cu, Zn 성분은 자동차 브레이크 패드 마모에서 주로 발생한다 (Thorpe and Harrison, 2008). 추가로 Ca, Ti와 같은 성분은 자동차가 지나가며 발생하는 도로 먼지 재비산과 관련이 있다 (Taghvaei *et al.*, 2018; Harrison *et al.*, 2012; Song *et al.*, 2006). 생물성 연소는 마커로 활용되는 K^+ 성분과 함께 NO_3^- , OC, EC, Fe, Pb 성분들이 DISP 간격이 좁게 나

타났으며 K^+ 와 함께 OC, EC는 생물성 연소의 대표적인 마커 성분이다 (Park *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2020; Fourtziou *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2013; Song *et al.*, 2006). 소각 오염원은 Cl^- 및 NO_3^- , OC, EC, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Pb 성분의 DISP 간격이 좁았다. Cl^- 성분은 연소와 관련하여 주로 발생하는 성분으로 흔히 알려져 있으며 Zn, Pb 등의 성분과 함께 발생하면 고체 폐기물의 연소 시 발생하는 것으로 판단할 수 있다 (Pan *et al.*, 2013). 토양 오염원은 Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Pb, Si와 같이 지각성분을 포함하는 미량원소의 DISP 간격이 좁은 것이 특징이다 (Taghvaei *et al.*, 2018; Lee and Hopke, 2006). 산업 오염원은 대표적인 지역적 오염원으로 Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb 성분과 같은 인위적 성분의 DISP 간격이 좁은 것이 특징으로 나타났으며, 이러한 중금속은 야금, 철강 산업에서 주로 발행한다 (Park *et al.*, 2022; Liu and Zhou, 2018; Zhu *et al.*, 2018; Sylvestre *et al.*, 2017; Owoade *et al.*, 2015). 본 연구의 결과에서는 Ca, Ti, SO_4^{2-} 성분이 함께 마커로 활용되었다. 석탄 연소 오염원은 Cu와 As 성분의 DISP 간격이 좁은 것이 특징이며 (Zhu *et al.*, 2016; Duan *et al.*, 2012), NH_4^+ , OC, EC, Ti, Mn, Fe 등의 성분도 함께 마커로 활용되었다. 기름 연소는 V, Ni 성분의 DISP 간격이 좁은 것이 특징이며 (Moreno *et al.*, 2010), 노후 해염 입자는 Na^+ 성분의 간격이 좁은 것이 특징이다 (Dai *et al.*, 2013; Viana *et al.*, 2008). DN-PMF 모델의 신뢰성을 확인하기 위해서 도출된 오염원의 합으로 재계산한 $\text{PM}_{2.5}$ 값과 관측된 $\text{PM}_{2.5}$ 값을 비교한 결과를 그림 2에 나타내었으며, 모델이 잘 모사하는 것으로 판단되었다 ($r^2=0.9619$).

PMF 모델 결과와 비교하여 오염원 기여도 변화를 보면, DN-PMF에서 높아지는 오염원은 이차 질산염 (27% → 33%), 생물성 연소 (10% → 12%), 소각 (8.9% → 9.0%)이었고 반대로 낮아지는 오염원은 이차 황산염 (25% → 22%), 자동차 (15% → 14%), 토양 (1.7% → 1.6%), 산업 (2.8% → 1.1%), 석탄 연소 (2.9% → 2.6%), 기름 연소 (3.5% → 2.3%), 노후 해염 입자 (3.5% → 2.5%)였다. 두 모델 결과를 박스 플롯과 월별 시계열

로 나타낸 것을 보면 전반적인 기여도 농도의 경향은 비슷한 것으로 나타났다(그림 3, 4). 또한 성분별 농도의 월별 수준과 비교하여 경향이 잘 맞는 것으로 확인되었다. 산업, 기름 연소, 노후 해염 입자, 자동차 오염원 등의 오염원에서 DN-PMF 결과가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 자동차 오염원의 시계열에서는 겨울

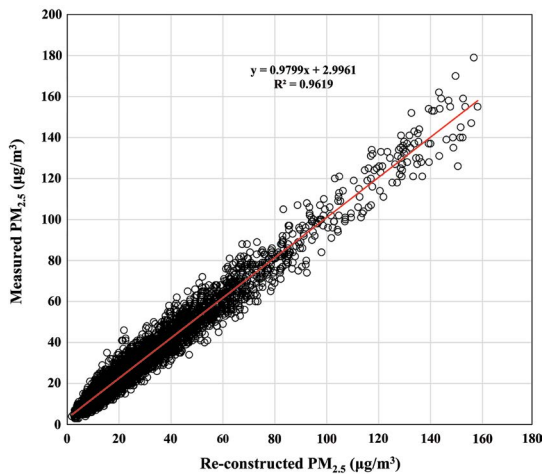
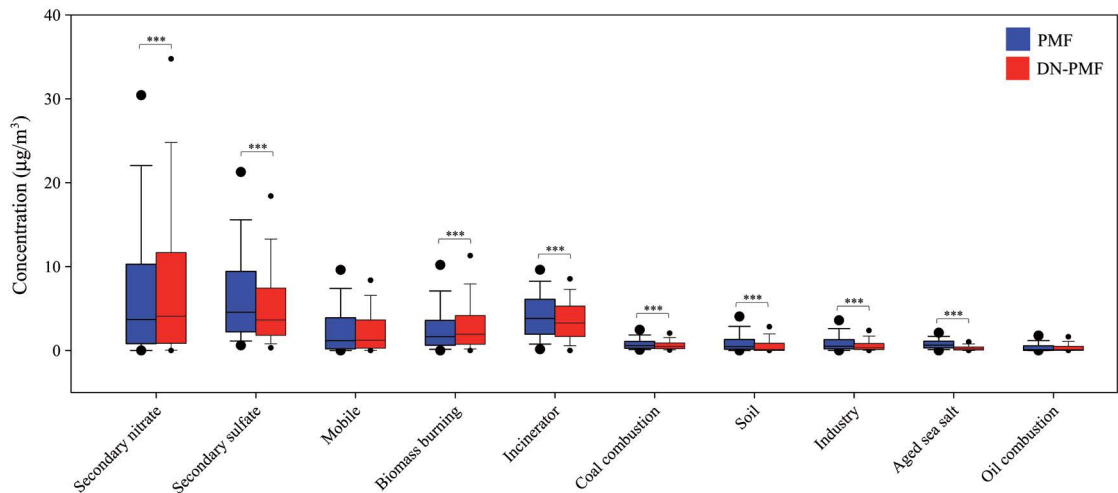


Fig. 2. Comparison of measured $PM_{2.5}$ and re-constructed $PM_{2.5}$.

철에 PMF와의 결과 차이가 더 크다가 여름철로 갈수록 그 차이가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 일반적으로 여름철이 겨울철에 비해서 혼합고가 높다는 특징을 잘 나타낸다(Allabakash and Lim, 2020; Park *et al.*, 2002). 하루 중 시간에 따른 오염원 기여도 농도 추이를 보면 기름 연소를 제외한 대부분의 오염원에서 주로 오후 시간이 농도가 높았다(그림 5). 특히 산업 오염원의 경우 오전 6시부터 증가하기 시작하여 오후 시간대에 높았으며 퇴근 시간인 오후 6시 이후 감소하는 형태를 보였다. 자동차 오염원은 출퇴근 시간대에 기여도 농도가 증가하는 것으로 오염원의 특징이 잘 나타났다. 추가적으로 요일별 오염원 기여도 농도 추이도 확인하였다(그림 6). 산업 및 소각 오염원에서 평균적으로 평일에 농도가 높았으며, 일요일에 급격히 낮아지는 경향을 보였다. 이러한 시간적, 요일적 특징을 보이는 것은 그림 7에서 나타낸 것과 같이 풍속이나 혼합고의 경향을 잘 반영된 것으로 판단된다.

DN-PMF를 적용한 결과 전체적인 오염원별 기여도 경향이 유사했으나 기존 결과와 비교하여 수준이 낮아지는 것을 확인하였다. 이러한 결과가 나타나는 것은 혼합고와 풍속의 곱인 환기계수가 환기계수의



***: Mann-Whitney Ranksum Test p -value < 0.001

Fig. 3. Comparison of the box plot of source contribution of DN-PMF and PMF.

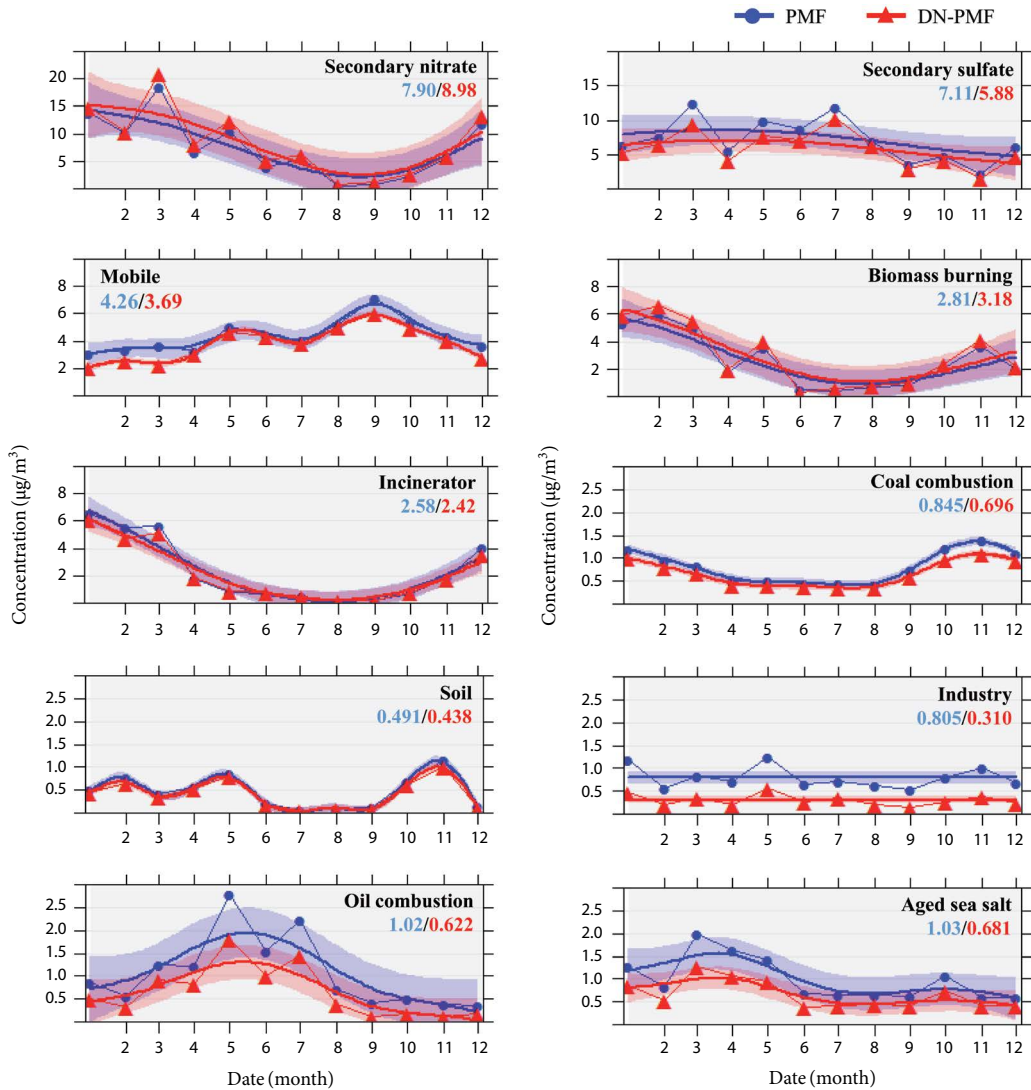


Fig. 4. Comparison of the monthly time series of DN-PMF and PMF.

평균보다 낮은 것을 의미하며, 해당 기간의 혼합고 및 풍속이 낮아서 배출된 초미세먼지가 정체하는 시간이 길어 농도가 높게 나타난 것이다.

3.2 Moving Window PMF

총 6개의 SET에 대해서 PMF 수용모델을 수행한 결과 SET 1~4는 총 10개(이차 질산염, 황산염(Sulfate), 생물성 연소, 자동차, 석탄 연소, 토양, 소각, 기름 연

소, 산업, 노후 해염 입자)의 오염원이 도출되었으며, SET 5, 6은 총 10개(이차 질산염, 생물성 연소+ 황산염, 자동차, 석탄 연소, 토양, 소각, 기름 연소, 산업, 불꽃놀이(Firework), 노후 해염 입자)의 오염원이 도출되었다. SET별 시간에 따른 기여도 농도 변화 경향이 비슷했으며, 2월 1일을 포함하는 SET에서는 불꽃놀이 오염원이 도출되었다(그림 8). 불꽃놀이 오염원은 중국 춘절 기간에 대규모로 진행되는 불꽃놀이에 영

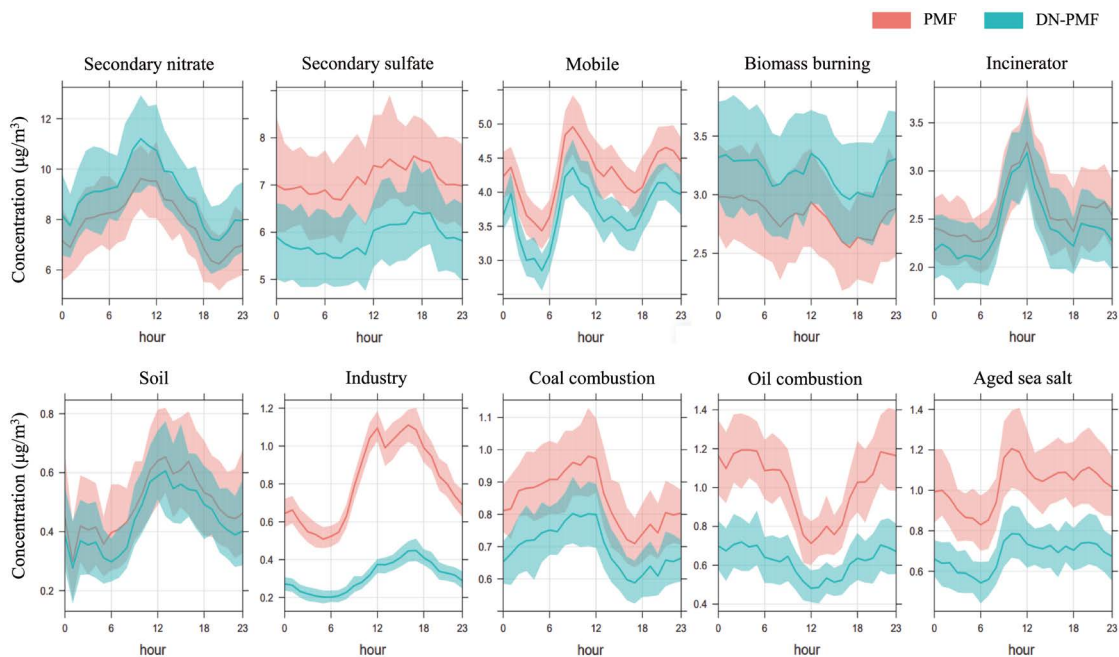


Fig. 5. Comparison of the hourly contribution concentration trend of DN-PMF and PMF.

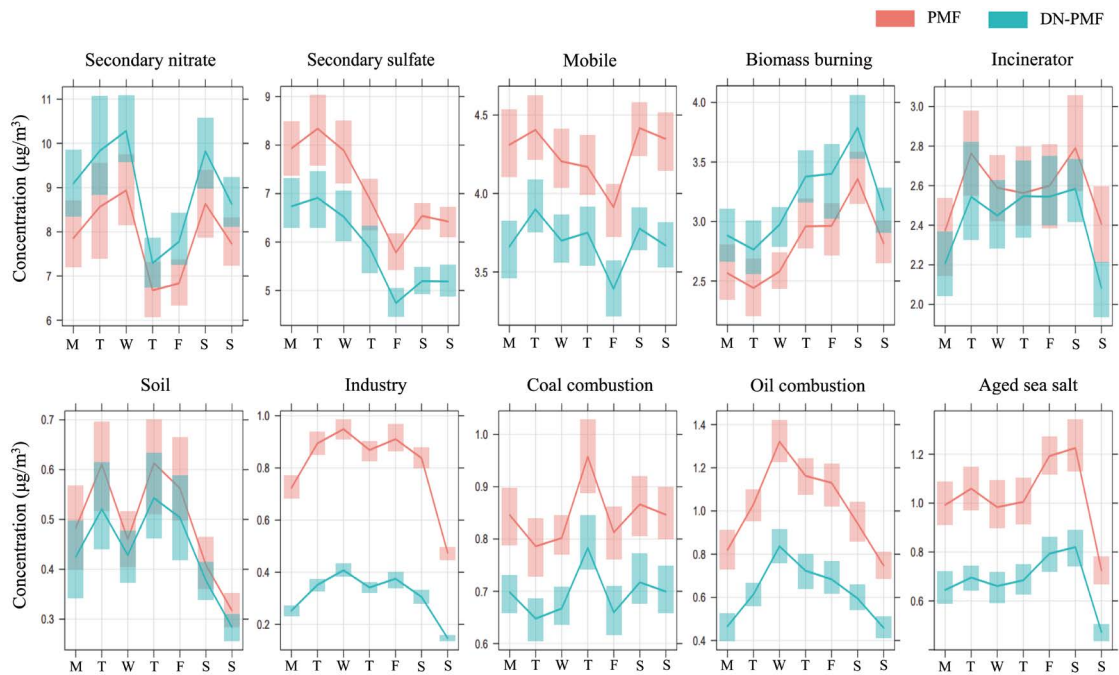


Fig. 6. Comparison of the daily contribution concentration trend of DN-PMF and PMF.

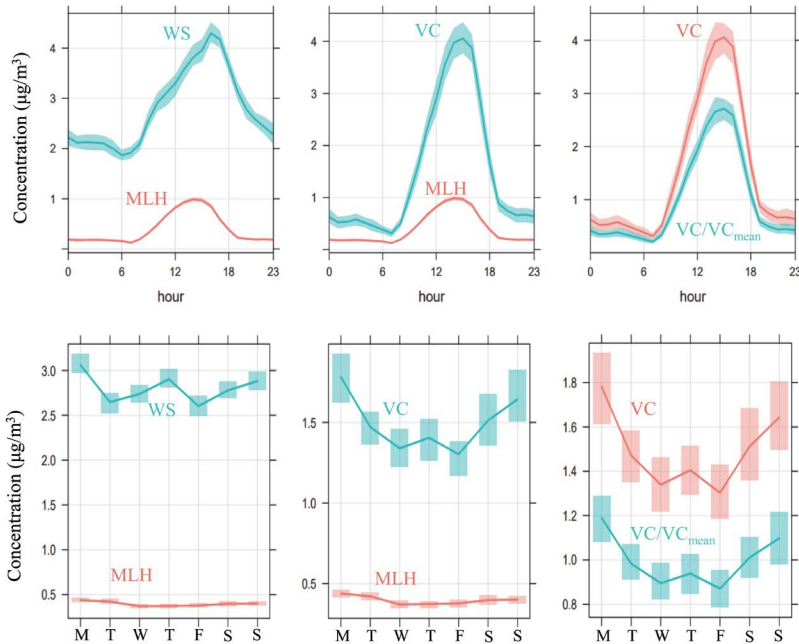


Fig. 7. Hourly and daily contribution concentration trends for weather variables and ventilation coefficients.

향을 받는 오염원으로 해당 날에만 피크가 치솟는 형태가 특징이다. PMF의 경우는 연구기간 전체를 한번에 수행하기 때문에 전반적으로 영향을 미치는 오염원을 분리하는 것에는 효과적이지만 이처럼 특정 날에 높아지는 요인은 이상치처럼 반영되어 오염원 분리에 영향을 줄 수 있다는 점을 보완하는 결과로 판단된다. 이러한 점에서 SET를 구분해서 SET 1~4까지는 오염원 구분이 황산염과 이차 질산염으로 잘 분리되었지만 SET 5, 6에서는 잘 분리되지 않았다. 이는 황산염이 가지는 계절적인 특성상 겨울철에 농도가 높지 않아 주요 마커 성분으로 분리되지 못하였으며, 2주라는 짧은 기간에 대한 모델 수행으로 인해 SO_4^{2-} 성분과 상관성이 높게 나타난 K ($r=0.888$)과 NO_3^- ($r=0.867$) 성분이 주요 마커로 사용되는 생물성 연소와 이차 질산염 오염원에 함께 분리되어 나오는 것으로 확인되었다. 성분들의 상관계수는 Moving Window PMF를 수행한 기간인 2020년 1월 15일부터 2월 3일까지의 농도를 바탕으로 spearman 순위 상관계수

법을 이용하여 구하였다. Moving Window PMF 결과에 대한 프로파일을 보면 몇몇 성분을 제외하면 성분들의 폭이 좁게 나타났다(그림 9). 특히 오염원의 주요 마커로 활용되는 성분들의 폭이 가장 좁게 나타났다. 이는 6개의 SET들에서 동일한 오염원들이 잘 분리되었음을 나타낸다. 추가적으로 불꽃놀이 오염원이 가장 두드러지게 나타났던 2020년 2월 1일과 모든 SET에 포함된 날인 2020년 1월 25일에 대해서 박스플롯을 나타내었다(그림 10). 공통적으로 노후 해염 입자(0.17, 0.19), 기름 연소(0.34, 0.12), 산업(0.17, 0.76), 토양(0.47, 0.08) 등의 오염원에서 표준편차가 작은 것으로 나타났고 반대로 생물성 연소(3.11, 5.37) 오염원은 표준편차가 다른 오염원에 비하여 크게 나타났다. 대체로 표준편차가 커지는 원인은 분리가 잘 되지 않았던 오염원에 있으며, 불꽃놀이 오염원이 추가되면서 황산염이 이차 질산염 및 생물성 연소에 붙으면서 기존의 경향과 조금씩 달라져서 유발되는 것으로 판단된다.

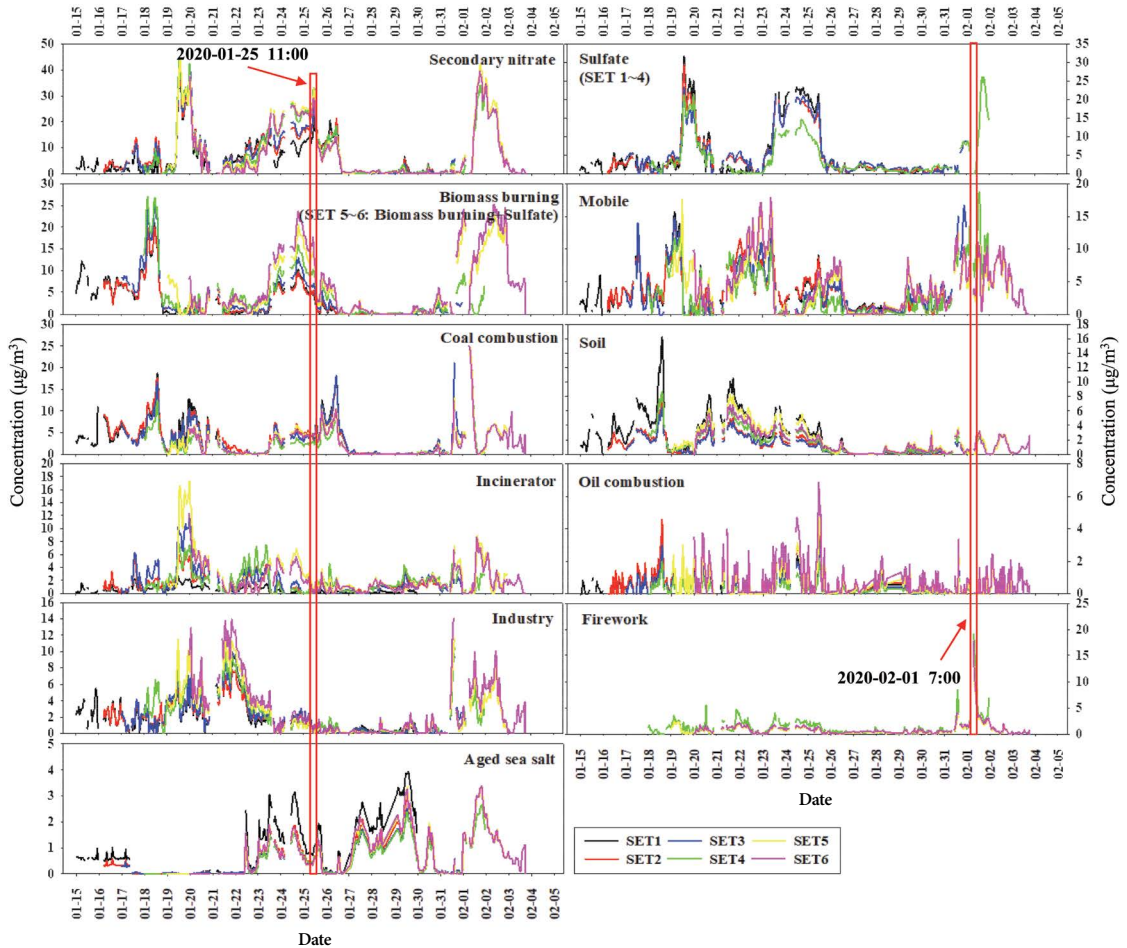


Fig. 8. Time series of sources by input data SET.

4. 결 론

본 연구에서는 초미세먼지의 오염원을 도출하기 위하여 전 세계적으로 널리 사용되고 있는 PMF 수용모형을 고도화하는 두 가지 방법을 적용하였다. 기상효과가 반영된 현재의 농도를 파악하고 관리하는 PMF 수행 결과도 중요하지만 오염원 중심으로 대기질을 효과적으로 관리하기 위해서는 기상효과를 보정한 오염원의 본질적인 기여도를 고려하는 것이 중요하다. DN-PMF 방법을 활용하면 기상효과를 보정하여 실질적인 오염원의 기여도를 파악할 수 있으므로 관리

가 되어야 하는 오염원의 우선순위를 선정하는 데 유용할 수 있다. Window PMF 적용한 결과 불꽃놀이 기간이 포함된 SET에서 오염원이 추가 도출되었으며, 각 SET별 오염원 추이가 비슷하였다. 기존의 PMF의 경우 특정 기간을 한번에 수행하여 결과를 얻으므로 반영되기 어려운 짧은 기간에 대한 추가적인 오염원을 반영하지 못한다. Window PMF는 불꽃놀이, 산불 등의 특정 event를 분리해내기 수월하므로 특정 오염원의 영향을 파악하기 용이하다. 또한 여러 개의 SET를 수행하면서 겹치는 날들에 대한 값을 활용하여 표준편차를 계산할 수 있어서 PMF 모형이 가지는 수행

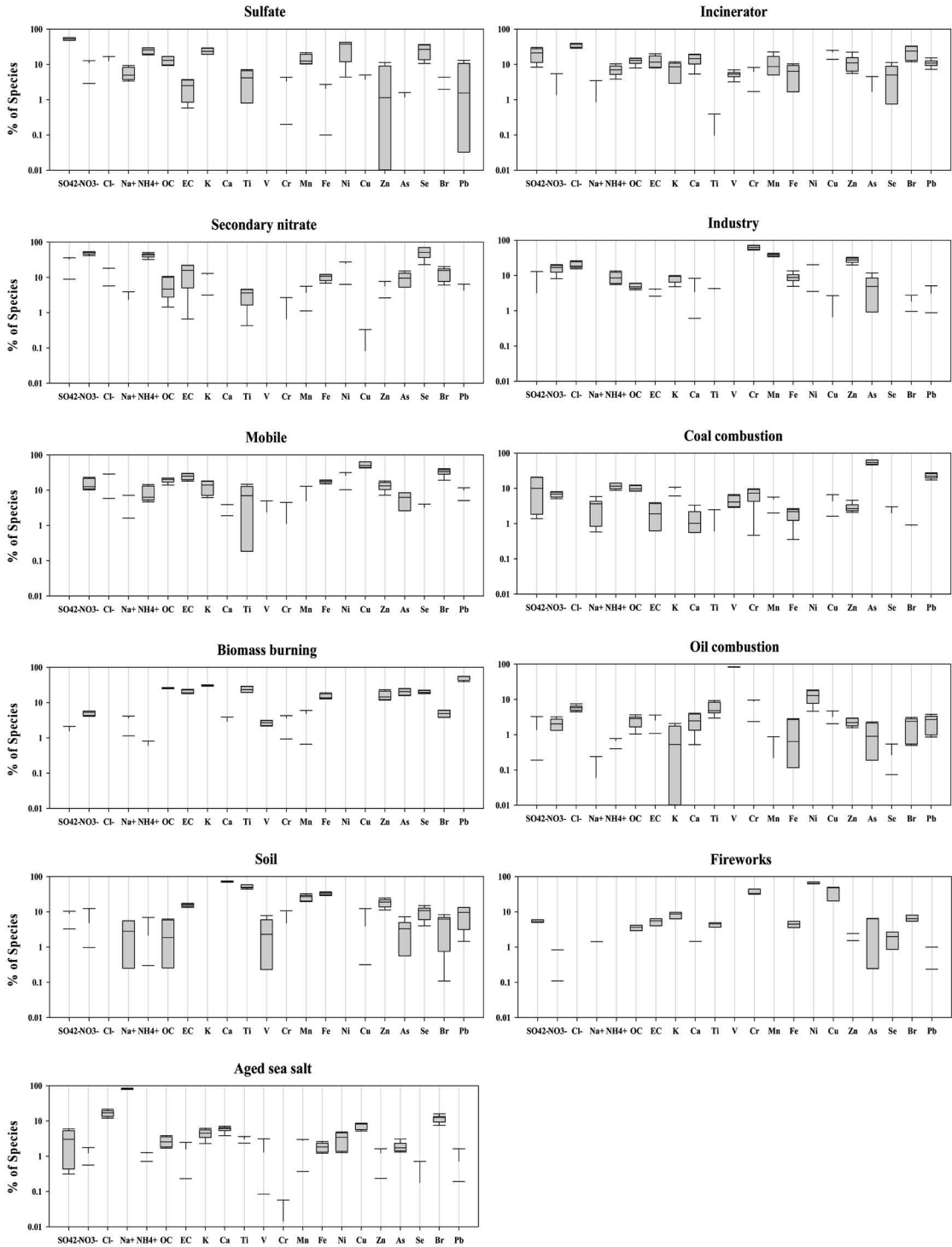


Fig. 9. Window PMF model result profile.

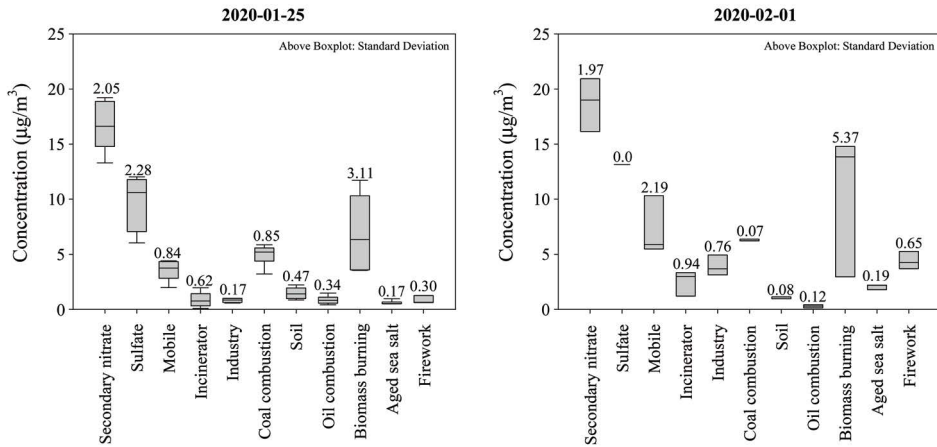


Fig. 10. Box plot by sources for a specific date.

결과에 대한 불확도를 알 수 없는 단점을 보완할 수 있다. 하지만 본 연구의 결과에서 보였듯이 오염원이 추가되는 기간이 포함되면 성분들이 다른 오염원에 붙는 경향이 발생하여 모델 결과 값에 차이를 유발하는 것을 확인하였다. 따라서 Window PMF는 사전에 이를 수행하는 목적을 설정하는 것이 중요한 것으로 사료된다. 특정 event에 대한 영향을 파악할 것인지 PMF 모형의 결과 신뢰성을 평가할 것인지에 따라서 적절한 기간과 단위의 구분이 지어질 필요가 있다.

본 연구에서 제시한 PMF 고도화 방안을 적용한다면 초미세먼지를 좀 더 효과적으로 저감할 수 있는 대책을 세우는 데 도움이 될 수 있으며, 이를 위해서는 추후 좀 더 장기간에 걸친 DN-PMF 수행이 이루어져야 할 필요가 있다. 또한 Window PMF는 여러 개의 SET에 대한 모델 결과를 얻을 수 있도록 프로그래밍 언어(python 등)와 접목시키는 연구 등이 진행된다면 이러한 방법의 효과를 극대화시킬 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 국립환경과학원의 “국내 권역별 대기질

의 장단기적 변화 특성 분석” 연구의 지원을 받아 수행된 연구이다(NIER-2021-04-02-174).

References

- Allabakash, S., Lim, S. (2020) Climatology of planetary boundary layer height-controlling meteorological parameters over the Korean Peninsula, *Remote Sensing*, 12(16), 2571. <https://doi.org/10.3390/RS12162571>
- Biggins, P.D.E., Harrison, R.M. (1979) Characterization and Classification of Atmospheric Sulfates, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 29(8), 838-840. <https://doi.org/10.1080/00022470.1979.10470871>
- Brown, S.G., Eberly, S., Paatero, P., Norris, G.A. (2015) Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results, *Science of The Total Environment*, 518-519, 626-635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.022>
- Cui, M., Chen, Y., Tian, C., Zhang, F., Yan, C., Zheng, M. (2016) Chemical composition of PM_{2.5} from two tunnels with different vehicular fleet characteristics, *Science of The Total Environment*, 550, 123-132. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.077>
- Dai, Q., Liu, B., Bi, X., Wu, J., Liang, D., Zhang, Y., Feng, Y., Hopke, P.K. (2020) Dispersion normalized PMF provides insights into the significant changes in source contributions to PM_{2.5} after the Covid-19 outbreak, *Envi-*

- ronmental Science and Technology, 54(16), 9917-9927. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02776>
- Dai, W., Gao, J., Cao, G., Ouyang, F. (2013) Chemical composition and source identification of PM_{2.5} in the suburb of Shenzhen, China, *Atmospheric Research*, 122, 391-400. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.12.004>
- Duan, J., Tan, J., Wang, S., Hao, J., Chai, F. (2012) Size distributions and sources of elements in particulate matter at curbside, urban and rural sites in Beijing, *Journal of Environmental Sciences*, 24(1), 87-94. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60731-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60731-6)
- Fourtziou, L., Liakakou, E., Stavroulas, I., Theodosi, C., Zampas, P., Psiloglou, B., Sciare, J., Maggos, T., Bairachtari, K., Bougiatioti, A., Gerasopoulos, E., Sarda-Esteve, R., Bonnaire, N., Mihalopoulos, N. (2017) Multi-tracer approach to characterize domestic wood burning in Athens (Greece) during wintertime, *Atmospheric Environment*, 148, 89-101. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.011>
- Harrison, R.M., Jones, A.M., Gietl, J., Yin, J., Green, D.C. (2012) Estimation of the contributions of brake dust, tire wear, and resuspension to nonexhaust traffic particles derived from atmospheric measurements, *Environmental Science and Technology*, 46(12), 6523-6529. <https://doi.org/10.1021/es300894r>
- Heo, J., Hopke, P.K., Yi, S. (2009) Source apportionment of PM_{2.5} in Seoul, Korea, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14), 4957-4971.
- Hopke, P.K. (2016) Review of receptor modeling methods for source apportionment, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 66(3), 237-259. <https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1140693>
- Huang, X., Liu, Z., Zhang, J., Wen, T., Ji, D., Wang, Y. (2016) Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions during pollution episodes in Beijing, *Atmospheric Research*, 168, 70-79. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.08.021>
- Khan, J.Z., Sun, L., Tian, Y., Shi, G., Feng, Y. (2021) Chemical characterization and source apportionment of PM₁ and PM_{2.5} in Tianjin, China: Impacts of biomass burning and primary biogenic sources, *Journal of Environmental Sciences (China)*, 99, 196-209. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.06.027>
- Lee, J.H., Hopke, P.K. (2006) Apportioning sources of PM_{2.5} in St. Louis, MO using speciation trends network data, *Atmospheric Environment*, 40(SUPPL. 2), 360-377. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.11.074>
- Liu, J., Zhou, M. (2018) The ALMT gene family performs multiple functions in plants, *Agronomy*, 8(2), 1-18. <https://doi.org/10.3390/agronomy8020020>
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., Minguillón, M.C., Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Monfort, E., Gibbons, W. (2010) Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air, *Science of The Total Environment*, 408(20), 4569-4579. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.016>
- Owoade, K.O., Hopke, P.K., Olise, F.S., Ogundele, L.T., Fawole, O.G., Olaniyi, B.H., Jegede, O.O., Ayoola, M.A., Bashiru, M.I. (2015) Chemical compositions and source identification of particulate matter (PM_{2.5} and PM_{2.5-10}) from a scrap iron and steel smelting industry along the Ife-Ibadan highway, Nigeria, *Atmospheric Pollution Research*, 6(1), 107-119. <https://doi.org/10.5094/APR.2015.013>
- Paatero, P. (1997) Least squares formulation of robust non-negative factor analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37(1), 23-35. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(96\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(96)00044-5)
- Paatero, P., Eberly, S., Brown, S.G., Norris, G.A. (2014) Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions, *Atmospheric Measurement Techniques*, 7(3), 781-797. <https://doi.org/10.5194/amt-7-781-2014>
- Pan, Y., Wu, Z., Zhou, J., Zhao, J., Ruan, X., Liu, J., Qian, G. (2013) Chemical characteristics and risk assessment of typical municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in China, *Journal of Hazardous Materials*, 261, 269-276. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.038>
- Park, J., Kim, H., Kim, Y., Heo, J., Kim, S.-W., Jeon, K., Yi, S.-W., Hopke, P.K. (2022) Source apportionment of PM_{2.5} in Seoul, South Korea and Beijing, China using dispersion normalized PMF, *Science of The Total Environment*, 833(March), 155056. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155056>
- Park, S.-M., Song, I.-H., Park, J.S., Oh, J., Moon, K.J., Shin, H.J., Ahn, J.Y., Lee, M.-D., Kim, J., Lee, G. (2018) Variation of PM_{2.5} chemical compositions and their contributions to light extinction in Seoul, *Aerosol and Air Quality Research*, 18(9), 2220-2229. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.10.0369>
- Park, S.S., Kim, Y.J., Fung, K. (2002) PM_{2.5} carbon measurements in two urban areas: Seoul and Kwangju, Korea, *Atmospheric Environment*, 36(8), 1287-1297. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00552-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00552-0)
- Song, L., Dai, Q., Feng, Y., Hopke, P.K. (2021) Estimating uncertainties of source contributions to PM_{2.5} using moving window evolving dispersion normalized PMF,

- Environmental Pollution, 286(June), 117576. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117576>
- Song, Y., Zhang, Y., Xie, S., Zeng, L., Zheng, M., Salmon, L.G., Shao, M., Slanina, S. (2006) Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing by positive matrix factorization, *Atmospheric Environment*, 40(8), 1526-1537. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.10.039>
- Sylvestre, A., Mizzi, A., Mathiot, S., Masson, F., Jaffrezo, J.L., Dron, J., Mesbah, B., Wortham, H., Marchand, N. (2017) Comprehensive chemical characterization of industrial PM_{2.5} from steel industry activities, *Atmospheric Environment*, 152, 180-190. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.032>
- Taghvaei, S., Sowlat, M.H., Mousavi, A., Hassanvand, M.S., Yunesian, M., Naddafi, K., Sioutas, C. (2018) Source apportionment of ambient PM_{2.5} in two locations in central Tehran using the Positive Matrix Factorization (PMF) model, *Science of The Total Environment*, 628-629 (1547), 672-686. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.096>
- Thorpe, A., Harrison, R.M. (2008) Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review, *Science of The Total Environment*, 400(1-3), 270-282. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.007>
- Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prevot, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wahlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitenberger, R. (2008) Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results, *Journal of Aerosol Science*, 39(10), 827-849. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007>
- Waked, A., Favez, O., Alleman, L.Y., Piot, C., Petit, J.E., Delaunay, T., Verlinden, E., Golly, B., Besombes, J.-L., Jaffrezo, J.-L., Leoz-Garziandia, E. (2014) Source apportionment of PM₁₀ in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(7), 3325-3346. <https://doi.org/10.5194/acp-14-3325-2014>
- Wang, D., Zhou, B., Fu, Q., Zhao, Q., Zhang, Q., Chen, J., Yang, X., Duan, Y., Li, J. (2016) Intense secondary aerosol formation due to strong atmospheric photochemical reactions in summer: observations at a rural site in eastern Yangtze River Delta of China, *Science of The Total Environment*, 571, 1454-1466. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.212>
- World Health Organization (WHO) (2013) https://www.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/07/pr221_E.pdf
- Zhang, R., Jing, J., Tao, J., Hsu, S.C., Wang, G., Cao, J., Lee, C.S.L., Zhu, L., Chen, Z., Zhao, Y., Shen, Z. (2013) Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: Seasonal perspective, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(14), 7053-7074. <https://doi.org/10.5194/acp-13-7053-2013>
- Zhang, W., Liu, B., Zhang, Y., Li, Y., Sun, X., Gu, Y., Dai, C., Li, N., Song, C., Dai, Q., Han, Y., Feng, Y. (2020) A refined source apportionment study of atmospheric PM_{2.5} during winter heating period in Shijiazhuang, China, using a receptor model coupled with a source-oriented model, *Atmospheric Environment*, 222(38), 117157. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117157>
- Zhu, C., Tian, H., Cheng, K., Liu, K., Wang, K., Hua, S., Gao, J., Zhou, J. (2016) Potentials of whole process control of heavy metals emissions from coal-fired power plants in China, *Journal of Cleaner Production*, 114, 343-351. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.008>
- Zhu, C., Tian, H., Hao, Y., Gao, J., Hao, J., Wang, Y., Hua, S., Wang, K., Liu, H. (2018) A high-resolution emission inventory of anthropogenic trace elements in Beijing-Tianjin-Hebei (BTH) region of China, *Atmospheric Environment*, 191(May), 452-462. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.08.035>

Authors Information

- 유일한 (서울대학교 보건대학원 환경보건학과 박사과정) (adsf904@snu.ac.kr)
- 박지은 (서울대학교 보건대학원 보건환경연구소 연구원) (jieunp625@gmail.com)
- 김태연 (서울대학교 보건대학원 환경보건학과 석사과정) (tykim1221@snu.ac.kr)
- 류지원 (서울대학교 보건대학원 환경보건학과 석사과정) (jiwon9611@snu.ac.kr)
- 정연승 (서울대학교 보건대학원 환경보건학과 석사과정) (bean215@snu.ac.kr)
- 안준영 (수도권 대기환경연구소 연구관) (nierair@korea.kr)
- 이승묵 (서울대학교 보건대학원 환경보건학과 교수, 서울대학교 보건대학원 보건환경연구소 교수) (yiseung@snu.ac.kr)