

논문

EPA-PMF 모델을 이용한 포항 PM_{2.5} 측정망 자료에 대한 오염원 기여도 추정

Estimation of Source Apportionment for PM_{2.5} Data of Air Pollution Monitoring Site in Pohang Using the EPA-PMF Model

황인조*

대구대학교 환경공학과

InJo Hwang*

Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan, Republic of Korea

접수일 2022년 3월 10일
수정일 2022년 4월 18일
채택일 2022년 5월 4일

Received 10 March 2022
Revised 18 April 2022
Accepted 4 May 2022

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

Abstract The objective of this study was to estimate PM_{2.5} source contributions using the PM_{2.5} data collected in Pohang monitoring site from January 2015 to December 2017. A total of 132 samples were collected and 22 species were analyzed ICP (inductively coupled plasma), IC (ion chromatography), and thermal optical transmittance methods. In order to estimate source profiles and their source apportionment, this study used EPA-PMF model. The PMF modeling identified 8 sources such as seasalt (3.8%), steel industry/oil combustion (10.8%), wood/field burning (5.6%), smelter (11.1%), soil (10.3%), secondary sulfate (29.2%), vehicles (5.2%), and secondary nitrate (24.1%). The large steel factories and steel related industrial complex located in this study area. Therefore, it is consider that the contribution of related sources is relatively high compared to other study areas. The results of this study suggest that it is necessary to intensively manage for secondary sulfate and secondary nitrate to manage high concentration PM_{2.5}, and the primary gaseous pollutants that generate these secondary particles also must be managed at the same time.

Key words: Steel industry, PM_{2.5}, Source contribution, Pohang, EPA-PMF

1. 서론

우리나라를 비롯한 세계 많은 나라들은 20세기 후반부터 대기오염물질에 의한 산성 침적(acidic deposition), 가시도 감소(visibility degradation) 등과 같은 지역 규모의 대기오염 문제와 온실효과, 오존층 파괴 등과 같은 지구 규모의 심각한 다양한 대기오염 문제에 직면해 있다(Hwang and Kim, 2013; Kopp and Mauzerall, 2010; Malm and Hand, 2007; Brewer and Adloch, 2005; Malm *et al.*, 1994). 이러한 다양한 대기오염 문제들은 결국 인간의 건강과 복지에 심각한 악영향을 미치며, 재산상의 피해, 그리고 동식물에도 악

영향을 미치고 있다(Mauderly and Chow, 2008; Pope and Dockery, 2006). 이러한 이유로 우리나라 국민들의 대기오염 문제에 대한 관심이 높아졌으며, 대기오염 문제 해결을 위한 연구자들의 연구가 다양해지고 증가하는 계기가 되었다.

우리나라의 경우 최근 대기오염 문제 해결을 위하여 여러 차례에 걸친 관련 법규의 개정, 환경개선 프로그램의 확대, 정부의 저유황 연료 및 청정연료 공급 확대, 미세먼지 예보제(2014년), 미세먼지 관리 특별대책(2016년) 및 종합대책(2017년), PM_{2.5}에 대한 기준 강화(2018년), 미세먼지 저감 및 관리에 관한 특별법(2019년) 등과 같은 대기환경 정책을 이행하여 대

기오염물질(criteria air pollutants) 중 CO와 SO₂ 등과 같은 항목은 농도가 낮아지는 추세를 나타내고 있다(NIER, 2021). 그러나, 미세먼지(PM₁₀), O₃, NO₂ 등과 같은 대기오염물질의 오염도는 오히려 악화되고 있어 국민들이 체감하는 체감 오염도는 오히려 증가하고 있으며, 우리나라의 대기오염 형태가 선진국형으로 전환되는 추세이다(Hwang *et al.*, 2020).

우리 주변에 존재하는 다양한 오염원에서 배출된 다양한 대기오염물질 중 특히, 입자상물질(particulate matter; PM)은 대기 중에서 0.005~500 μm 의 다양한 크기로 존재하며 대기환경, 생태계, 재산, 인체의 건강, 복지 등에 심각한 악영향을 미치고 있다. 입자상물질은 자연적 또는 인위적 오염원에서 곧바로 대기로 배출되는 1차 입자(primary aerosol)와 소각, 연소 등에 의해 인위적으로 배출된 가스상 물질이 대기 중에서 물리, 화학적 변환과정을 통해 입자로 변환된 2차 입자(secondary aerosol)로 구분할 수 있다(US EPA, 1999). 입자상물질은 크기에 따라 총부유분진(TSP; total suspended particle), PM₁₀, PM_{2.5}, 그리고 PM_{1.0} 등으로 구분된다. PM_{2.5}는 공기역학적 직경이 2.5 μm 이하의 입자상물질을 의미한다. PM_{2.5}는 화학물질의 제조 및 자동차의 배기가스, 화석연료의 연소과정 등과 같은 인위적 오염원에서 주로 배출되거나 주로 원 인물질에 의한 2차 생성에 의해 발생된다(Seinfeld and Pandis, 2016). PM_{2.5}는 가시도(visibility)를 저하시킬 뿐만 아니라(Khanna *et al.*, 2018), 호흡을 통하여 폐에 침투하여 기관지, 폐 등에 악영향을 미치며, 장시간 노출되면 면역력의 급격한 저하로 천식, 감기, 기관지염 등의 호흡기 질환은 물론 피부 질환, 안구 질환, 심혈관 질환 등과 같은 각종 질병을 유발한다(Gauderman *et al.*, 2015; Pope and Dockery, 2006). 이와 같은 이유로 미국 및 유럽을 비롯하여 중국, 일본 등 여러 나라에서는 PM_{2.5}를 대기환경기준으로 설정하여 관리하고 있다. 미국에서는 천식환자, 노약자 등과 같은 민감계층의 건강을 포함한 공공의 건강을 위해 마련된 기준농도인 1차 기준농도(primary standard)와 동식물, 건물의 피해, 가시도 저하 등을 포함한 공공의

복지를 위해 마련된 2차 기준농도(secondary standard)와 같은 두 가지 형태의 PM_{2.5} 대기환경기준을 설정하고 있다(US EPA, 2013). 우리나라의 경우는 2015년에 PM_{2.5}에 대한 대기환경기준이 마련되었으며, 2018년 3월에는 PM_{2.5}의 24시간 대기환경기준을 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 대기환경기준을 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 강화하였다.

대기 중 PM_{2.5}를 효율적으로 관리하고 효과적인 제어방안을 마련하기 위해서는 PM_{2.5}를 배출하는 오염원에 대한 정성·정량분석이 선행되어야 하며 수용체(receptor)에서 PM_{2.5}를 채취하여 그 특성을 분석한 후 오염원의 기여도를 추정, 평가하는 수용방법론(receptor methods)이 지속적으로 수행되고 있다(Hwang and Kim, 2013; Hwang *et al.*, 2001). 수용모델은 수용체(receptor)에서 대기오염물질의 물리, 화학적 특성을 분석하고 대기질에 영향을 미치는 오염원을 확인(identification)하고 각 오염원의 기여도를 정량적으로 추정(source apportionment)하는 수학적, 통계적 방법론이다.

여러 수용모델 중 오염원분류표(source profile)가 없을 때 사용 가능한 PMF(positive matrix factorization) 모델이 개발되어 전 세계적으로 활발히 사용되고 있다(Paatero, 1997). PMF 모델과 비교하여 더 유연한 기능을 갖는 ME-2(multilinear engine) 모델이 개발되어(Pattero, 1999) PM_{2.5}의 기여도 평가 연구에 활용된 바 있어(Hwang and Hopke, 2011; US EPA, 2009; Buset *et al.*, 2006), 대기 중 PM의 오염원 기여도 추정을 위한 강력한 도구로 널리 사용되고 있다. 그러나 상기의 두 모델은 DOS 프로그램이며 특정 script language에 대한 이해가 필요하여 연구자가 사용하기 어려운 단점을 가지고 있다. 미국 EPA에서는 이러한 단점을 없애고 연구자가 사용하기 편한 EPA-PMF 모델을 개발하였다(Eberly, 2005). 현재 최신 버전에는 Fpeak와 Fkey 등과 같은 인자회전(rotational) 기능과 오차추정 방법 등이 추가되어 비교적 정확한 모델링 결과 도출이 가능하다(Hwang and Hopke, 2011).

본 연구의 연구대상지역인 포항은 우리나라의 대표

적인 기간산업인 철강산업 및 철강관련 산업이 밀집되어 있으며, 철강 관련 산업단지가 위치해 있다. 또한 생산된 철강제품 운송을 위한 대형 화물차 등의 운행이 빈번하여 $PM_{2.5}$ 와 같은 입자상물질과 다양한 가스상오염물질을 다량으로 배출하는 대기 오염도가 심한 지역 중 하나이다(Hwang *et al.*, 2021). 따라서 본 연구에서는 포항지역에서 운영 중인 $PM_{2.5}$ 성분측정망 자료를 이용하여 EPA-PMF 모델링을 수행하고, 연구지역의 $PM_{2.5}$ 농도에 영향을 미치는 오염원을 확인한 후 각 오염원의 기여도를 추정하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시료의 채취 및 분석방법

대기 중 $PM_{2.5}$ 시료는 경상북도 포항시 대송면에 위치한 $PM_{2.5}$ 성분 측정망에서 채취된 자료를 이용하였다. 경상북도의 $PM_{2.5}$ 성분측정망은 한국환경공단에서 운영하며 국립환경과학원에서 정도관리를 시행하고 있으며, 포항의 대송면 행정복지센터에 위치해 있다(그림 1). 이 장소는 다수의 도로(20, 31번 지방도로 및 대구-포항 고속도로, 울산-포항 동해 고속도로 등)를 비롯하여 교통망이 잘 발달되어 있다. 남쪽 방향으로는 운제산을 비롯한 여러 개의 산이 위치해 있으며 주변으로는 포항 제4산업단지, 포항국가산업단지 등이 위치해 있다. 또한 북동방향으로 포스코와 동해가 위치해 있다.

$PM_{2.5}$ 시료는 2015년 1월부터 2017년 12월까지 채취된 자료를 활용하였으며, 시료 채취는 $PM_{2.5}$ 채취기(Partisol 2300, Thermo Co., USA)를 이용하여 10 L/min (무기원소 분석용 여지의 채취 유량은 16.7 L/min)의 유량으로 3~6일 간격으로 24시간 동안 채취되었다. $PM_{2.5}$ 의 질량농도 및 무기원소 분석을 위하여 support ring이 부착된 PTFE 재질의 Teflon 여지(46.2 mm, 2.0 μ m, Whatman Inc, USA), 이온성분 분석을 위하여 Teflon 여지(47 mm, 2.0 μ m인, Whatman Inc, USA), 탄소성분 분석을 위하여 석영 여지(47 mm,



Fig. 1. Location of the sampling sites.

Whatman Inc, UK)가 사용되었다(NIER, 2019).

무기원소의 분석을 위하여 microwave oven을 이용한 산 전처리(US EPA, 2007)를 수행하고 ICP 분석법(Ciros Vision, Spectro Inc., Germany)을 이용하여 As, Br, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, S, Si, Ti, Zn 등과 같은 총 14개 항목이 분석되었다. 이온성분의 분석은 IC 분석법(850 Professional IC, Metrohm Ltd.)을 이용하여 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , 그리고 NH_4^+ 등과 같은 8개 양이온 및 음이온 성분이 분석되었다. 탄소성분의 분석은 TOT (thermal optical transmittance) 분석법으로 원소탄소(element carbon, EC)와 유기탄소(organic carbon, OC)가 분석되었으며, 자세한 분석방법은 다음의 문헌에 제시되었다(NIER, 2019).

2.2 모델링 입력자료

측정망 자료의 전처리 이전에 측정 자료에 대한 기본적 요약 도표를 그려보고 간단한 검정을 수행하는 것은 측정성분들 간의 관계와 농도변화 경향 등을 파악하는 데 도움이 된다. 그림 2는 각 항목에 대한 상관관계를 correlation matrix로 표현하였으며, 이를 통해 그룹화되는 성분들을 확인하고 이 결과를 모델링에서 오염원의 개수를 결정하는 등 과정에서 기초자료로 활용할 수 있다.

PMF 모델링에서 첫 번째 단계는 원자료(raw data)에 대한 screening 과정으로, 모델링에 입력할 자료들

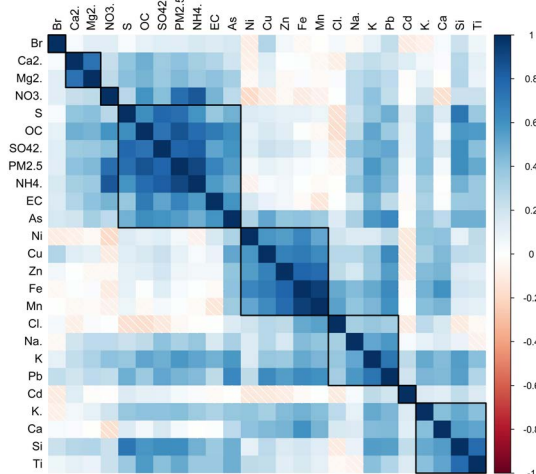


Fig. 2. The correlation matrix for each species.

을 선정하는 과정이다. 본 연구에서는 채취된 전체 시료 중 질량농도와 모든 항목의 농도가 결측치인 자료를 제외하고 최종적으로 132개의 원자료를 선택하였다. 또한 본 연구에서는 OC, EC, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , As, Br, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, S, Si, Ti, Zn 등과 같은 총 24개 탄소성분, 이온성분, 무기원소들이 분석되어 원자료로 선택하였다. 두 번째 단계에서는 각 항목의 signal-to-noise 분석을 수행하여 PMF 모델링에 입력할 항목들을 선정한다. 어떤 항목의 S/N ratio 값이 0.2 이하 즉, bad 항목일 경우는 PMF 모델링에서 제외하며, $0.2 < \text{S/N ratio} < 2$ 즉, weak 항목일 경우에는 그 영향을 낮추기 위하여 down-weighting을 수행하였다 (Paatero and Hopke, 2003).

또한 PMF 모델링 입력 자료의 선정에 있어서, 이온 성분과 무기원소 중에서 중복되는 항목은 한 개 항목을 선택해야 한다. 그 이유는 두 개 항목을 동시에 고려

Table 1. Summary statistics for the PM_{2.5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) and chemical species concentrations (ng/m^3) at the Pohang site.

Species	Category	S/N	Min.	Max.	25th	Median	75th	MDL**
PM _{2.5} *	Weak	9.0	4.00	54.00	10.60	17.66	24.72	
OC	Strong	9.8	888.08	11889.22	2243.09	3319.46	4674.57	127.88
EC	Strong	4.6	70.93	1008.03	319.44	436.42	579.87	141.86
SO_4^{2-}	Strong	7.2	261.55	12190.00	2209.27	3471.05	5596.67	523.11
NO_3^-	Strong	4.0	154.85	14912.66	154.85	522.24	3019.58	309.70
Cl^-	Weak	0.6	120.63	990.00	120.63	120.63	120.63	241.27
Mg^{2+}	Weak	1.7	11.04	219.00	11.04	11.04	34.43	22.07
Na^+	Weak	1.8	57.54	591.00	57.54	140.00	214.86	115.08
NH_4^+	Strong	3.7	314.24	7747.90	822.52	1457.76	2574.20	628.47
As	Strong	8.7	0.27	16.22	2.83	4.30	5.88	0.54
Br	Strong	9.7	0.35	50.79	2.91	5.40	7.42	0.20
Ca	Strong	6.7	19.18	434.97	35.00	50.77	72.23	2.93
Cd	Weak	3.0	0.16	7.19	1.68	1.68	1.68	0.31
Cu	Strong	5.9	0.99	28.36	4.20	7.19	12.04	1.98
Fe	Strong	10.0	49.18	1099.34	147.02	238.39	344.27	2.07
K	Strong	8.5	43.75	1013.64	148.59	237.32	324.59	3.36
Mn	Strong	10.0	2.78	192.40	12.22	26.30	41.86	0.50
Ni	Strong	7.3	0.19	12.24	1.48	2.27	3.82	0.39
Pb	Strong	9.6	1.33	56.90	13.53	20.23	27.77	1.32
Si	Strong	7.8	63.18	7369.03	336.74	466.47	745.16	14.80
Ti	Strong	7.4	0.53	82.04	3.38	5.93	8.51	1.06
Zn	Strong	10.0	15.48	611.41	80.22	127.52	223.35	1.26

*PM_{2.5} unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

**Method detection limit

하면 모델링에 의해 재계산되는 $PM_{2.5}$ (reconstructed $PM_{2.5}$ mass)의 농도 값에 중복 계산되기 때문이다. 두 개 항목 중에서 한 개 항목을 선택하는 기준은 분석방법의 정확도가 높은 항목을 선택하거나 두 항목의 상관성 분석 등을 수행하여 선택한다. 즉, 본 연구에서는 SO_4^{2-} 와 S의 경우는 상기의 기준들을 적용하여 SO_4^{2-} 를 선택하였다. Ca^{2+} 와 Ca의 경우는 Ca를 선택하였다. K^+ 와 K는 생체소각 및 불법연소(biomass burning/open burning)의 중요한 추적자(marker species)이므로 선택에 주의해야 하며 본 연구에서는 K를 선택하였다. 최종적으로 본 연구에서는 OC, EC, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , As, Br, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Si, Ti, Zn 등과 같은 21개 항목을 입력 자료로 선택하였으며, weak 변수는 $PM_{2.5}$ 를 포함하여 Cl^- , Mg^{2+} , Na^+ , Cd 등이다. 각 입력항목에 대한 S/N ratio 값, 최소, 최대 농도 등을 표 1에 제시하였다.

다음 단계는 원자료 중 검출한계 이하의 값(below detection limit; BDL)과 결측치들을 적절한 다른 값으

로 대체하여 모델링에 입력될 X 행렬과 그리고 상응하는 오차(error) 행렬을 생성하는 오차추정(error estimate) 단계이다. 만약 농도값이 검출한계 이하 값이면 MDL (method detection limit)/2 값으로, 오차행렬의 값은 $(5 \times MDL)/6$ 으로 대체하며, 또한 측정값이 결측치일 경우, 기하평균으로, 그에 상응하는 오차행렬은 기하평균의 4배 값으로 대체한다(Hwang and Hopke, 2006; Polissar *et al.*, 1998).

3. 결과 및 고찰

3.1 각 오염원의 기여도 평가

본 연구에서는 물리적으로 가장 합리적인 모델링 결과 및 최적의 오염원 수를 결정하기 위하여 오염원의 수를 변경하면서 모델링을 수행하였으며 FPEAK 값이 -0.1일 때 최적의 오염원 수를 8개로 정하였다. 그림 3과 그림 4에 총 8개 오염원의 오염원분류표와

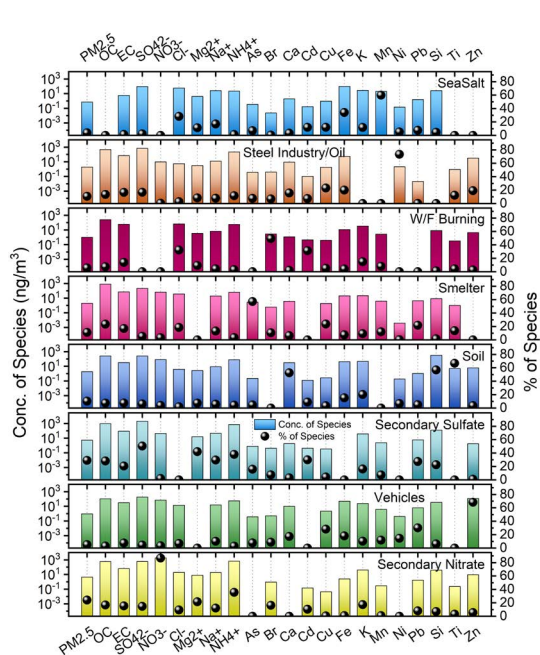


Fig. 3. Source profiles of the resolved sources measured at the Pohang site ($PM_{2.5}$ unit: $\mu g/m^3$).

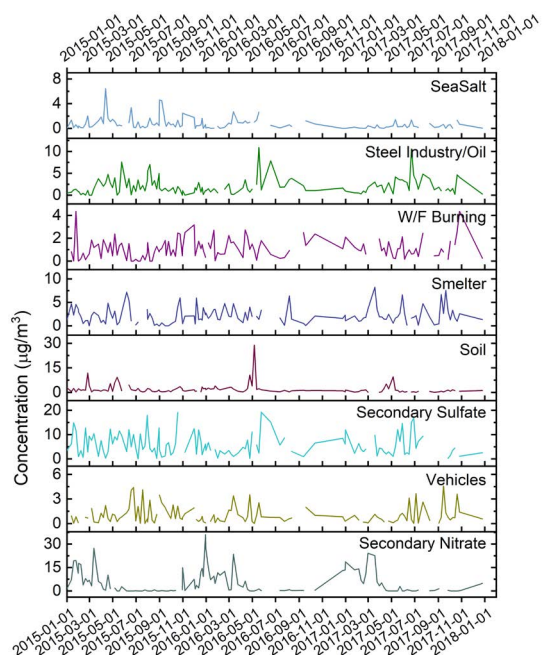


Fig. 4. Temporal variation of source contribution for the Pohang site.

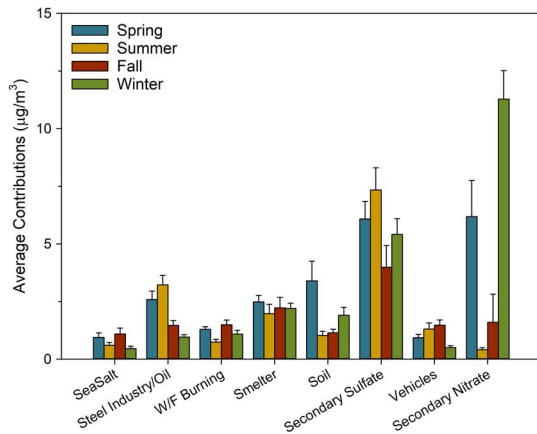


Fig. 5. Average seasonal source contributions at Pohang site.

연구기간 동안의 각 오염원의 기여도 경향을 나타내었다. 또한 그림 5에는 각각 시료채취기간 동안의 각 오염원에 대한 계절 평균 기여도, 그리고 그림 6에는 시료채취기간 동안의 각 오염원에 대한 전체 평균 기여도를 나타내었다.

첫 번째 오염원은 해염(sea salt) 오염원으로 결정하였는데, Na^+ , Cl^- , 그리고 SO_4^{2-} 등이 주로 기여하였으며, Mn, Fe 등과 같은 항목들도 기여하는 것으로 조사되었다. 해염의 주성분은 Na, Cl, SO_4^{2-} , Ca, K, Mg 등으로 알려져 있다(Hopke, 1985). 계절별 평균 기여도는 가을철(7.6%, $1.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 최고 기여도를 나타내었으며, 봄철(4.0%, $0.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 여름철(3.6%, $0.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 겨울철(1.9%, $0.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 순으로 조사되었다. 즉, 겨울철의 경우는 동풍이 거의 없는 것으로 조사되어 위와 같은 계절 기여도 특성을 나타낸다. 그림 S1에서 보는 바와 같이 해염 오염원은 주로 연구지역의 북동쪽, 그리고 동쪽인 영일만 또는 동해에서 주로 기여하는 것으로 확인되었으며, 또한 장거리 이동과 관련하여 CWT 모델링을 수행한 결과(Supporting Information) 해염 오염원은 동해에서 기인한 것으로 조사되어 오염원의 위치를 정확히 파악할 수 있었다(그림 6).

두 번째 오염원은 철강 산업 및 기름연소(steel industry/Oil combustion) 오염원으로 추정하였다. 철

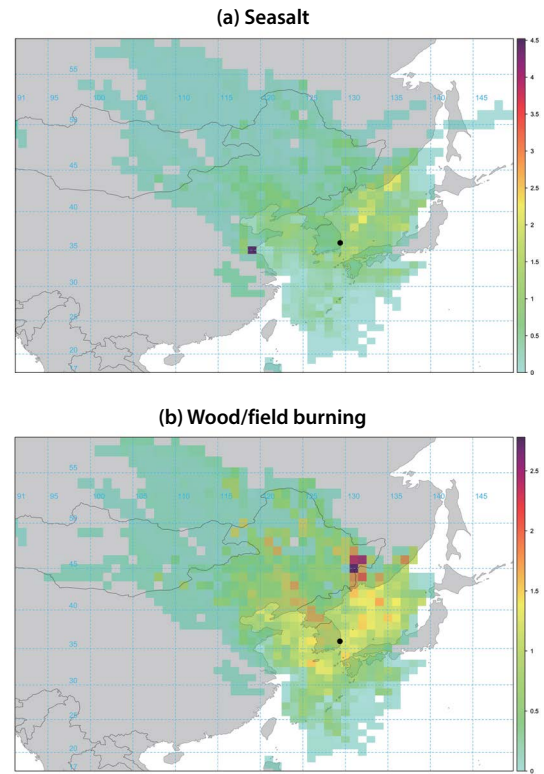


Fig. 6. CWT plot for seasalt and wood/field burning sources resolved by EPA-PMF in Pohang site.

강 산업 관련 오염원에 주로 기여하는 항목은 Fe, Ca, Zn, SO_4^{2-} , Cl^- , OC, EC 등으로 조사되었다(Rheingrover and Gordon, 1988; Hopke, 1985). 또한 기름 연소에 의해 주로 배출되는 항목은 Ni와 V 등으로 알려져 있어(Chow, 1995), 기름연소 오염원으로 분류하였다. 본 연구에서는 V이 분석되지 않았지만 두 번째 오염원에서는 Ni이 높은 기여를 하는 것으로 조사되었다. 철강 산업 및 기름연소 오염원의 계절별 평균 기여도는 여름철(19.4%, $3.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 최고 기여도를 나타내었으며, 봄철(10.8%, $2.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 가을철(10.1%, $1.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 겨울철(4.0%, $0.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 순으로 조사되었다(그림 5). 본 연구지역의 철강산업은 1년 내내 가동되면서 철강을 비롯한 관련 제품들을 생산하기 때문에 연도별, 계절별 생산량의 차이는 거의 없다(POSCO, 2018). 즉, 계절별 기여도의 차이는 철강 관

련 산업에서 배출되는 $PM_{2.5}$ 의 배출량에 의한 것이 아니라 기상요인에 의한 기여도 차이인 것으로 판단된다. 시료채취지점의 북동 방향, 남동 방향, 그리고 동쪽 방향으로 철강관련 오염원들이 주로 분포해 있으며, 연구기간 동안의 계절별 바람장미에 의하면 여름철, 봄철, 가을철에 전술한 방향의 주풍향이 주로 영향을 주어 계절별 기여도 특성을 나타내는 것으로 판단된다. 그림 S2에서 보는 바와 같이 철강 산업 및 기름연소 오염원은 주로 연구지역의 북동쪽에 위치해 있는 P사, 그리고 동쪽인 국가산업단지 및 인접해 있는 D사에서 주로 기여하는 것으로 확인되어 오염원의 위치를 정확히 파악하는 것으로 조사되었다.

세 번째 오염원은 OC, EC, Cl^- , K, Si 등이 기여하는 것으로 조사되어 불법/노천/생체소각(wood/field/biomass burning) 오염원으로 분류하였다. 이러한 오염원의 주요 추적자(marker species)는 K, OC, Cl^- 등으로 알려져 있는데, Cl^- 의 경우 농업관련 식물성 소각과정과 폐기물의 연소과정에서 배출되는 것으로 알려져 있으며, 목재 연소과정에서 다량의 OC와 K이 배출되는 것으로 보고된 바 있다(Nava *et al.*, 2020; Harrison *et al.*, 2012; Hwang and Hopke, 2006). 계절별 평균 기여도는 가을철(10.3%, $1.49 \mu g/m^3$)이 최고 기여도를 나타내었으며 봄철(5.4%, $1.29 \mu g/m^3$) > 겨울철(4.6%, $1.09 \mu g/m^3$) > 여름철(4.4%, $0.74 \mu g/m^3$)의 순으로 조사되었는데, 본 연구대상지역 주변에 많은 농경지가 존재하여 그에 따른 논, 밭두렁 소각, 농업폐기물 소각 등과 같은 불법 소각이 가을철과 봄철에 주로 발생하는 것으로 사료된다. CPF 분석 결과, 불법/노천/생체소각 오염원은 연구지역의 북쪽 방향과 북동쪽 방향에서 기인하는 것으로 조사되었다(그림 S3). 또한 CWT 모델링 결과 중국의 하이룽장 성 동쪽 지역과 러시아의 블라디보스토크 지역에서 기인하는 것으로 조사되었는데 이 지역은 연구기간 동안에 수백 건 이상의 산불이 빈번하게 발생하여(NASA FIRMS, 2022) 수용체에 영향을 준 것으로 사료된다(그림 6).

네 번째 오염원의 경우는 OC, EC, Fe, Pb, 그리고 특히, As가 높은 기여를 나타내어 제련(smelter) 관련 오

염원으로 결정하였다(Taiwo *et al.*, 2014; Hwang *et al.*, 2008; Chow, 1995). 제련 관련 오염원의 계절별 평균 기여도는 가을철(15.4%, $2.22 \mu g/m^3$)이 최고 기여도를 나타내었으며 여름철(11.9%, $1.98 \mu g/m^3$) > 봄철(10.4%, $2.48 \mu g/m^3$) > 겨울철(9.3%, $2.20 \mu g/m^3$)의 순이지만, 계절별 기여도의 차이는 거의 없는 것으로 조사되었다. CPF 분석 결과, 제련 관련 오염원은 연구지역의 동쪽 방향에서 주로 기인하는 것으로 조사되었다(그림 S4).

다섯 번째 오염원은 Si, Ti, Ca, Fe, 그리고 K 등이 높은 기여를 나타내 토양 오염원으로 분류하였다. 토양 오염원의 주요 추적자(marker species)는 Si, Al, Fe, Ca, K, Mg, Ti 등으로 알려져 있다(Hopke, 1985). 그림 4에서 토양 오염원의 기여도는 시료채취기간 동안 매우 낮으며 큰 변동없이 일정한 것으로 조사되었다. 그러나 2016년 5월 7일의 경우는 $28.78 \mu g/m^3$ 의 높은 기여도를 나타내었는데, 이는 중국에서 발생한 황사의 장거리 이동에 의한 영향으로 사료되며, 역궤적 분석 결과 정확하게 일치하는 것으로 조사되었다(그림 S9). 계절별 평균 기여도의 경우, 봄철(14.2%, $3.39 \mu g/m^3$)의 기여도가 다른 계절과 비교하여 높은 것으로 조사되었으며, 겨울철(8.0%, $1.91 \mu g/m^3$), 가을철(7.9%, $1.14 \mu g/m^3$), 그리고 여름철(6.2%, $1.02 \mu g/m^3$)의 순으로 조사되어 일반적인 계절 특성을 잘 나타내고 있다. CPF 분석 결과, 토양 오염원은 연구지역의 서쪽 방향에서 주로 기인하는 것으로 조사되었다(그림 S5).

여섯 번째 오염원은 SO_4^{2-} , NH_4^+ , OC, EC 등이 기여하여 2차 황산염(secondary sulfate aerosol) 오염원으로 분류하였다. 2차 황산염의 중요 추적자는 SO_4^{2-} , NH_4^+ 로 알려져 있으며, 대기 중으로 배출된 SO_2 가 산화되고, NH_3 와 결합하여 $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, $(NH_4)_2SO_4$ 등과 같은 황산염 형태로 존재하게 된다(Hwang, 2010). 또한 강한 일사에 의해 광화학반응을 일으켜 입자로의 전환이 발생하기 때문에 강한 일사 및 고온이 여름철에 잘 발생하는 것으로 보고되어 있다(Kim and Hopke, 2004). 본 연구에서는 다른 계절에 비해 여름철에 가장 높은 기여도(44.2%, $7.34 \mu g/m^3$)를 나타

내는 것으로 조사되었다.

일곱 번째 오염원은 OC, EC, SO_4^{2-} , NO_3^- , Zn, 그리고 Fe 등이 주로 기여하는 것으로 조사되어 휘발유 및 경유 자동차가 포함된 자동차 오염원으로 분류하였다. 본 연구에서는 자동차 오염원을 휘발유 자동차와 경유 자동차로 구분하지 못하였지만 철강 관련 제품들의 운송을 위한 대형 트럭들의 교통량이 많아 휘발유 자동차의 영향보다는 경유 자동차의 기여도가 더 높을 것으로 판단된다. 계절별 평균 기여도는 가을철 (10.2%, $1.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 여름철 (7.8%, $1.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 봄철 (3.9%, $0.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 겨울철 (2.1%, $0.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 순으로 조사되었다. 오염원의 위치를 추정하기 위하여 수행한 CPF 결과에서, 자동차 오염원은 시료채취 장소의 북쪽 및 북동 방향에서 주로 기여하는 것으로 조사되었다(그림 S7). 이 장소는 20, 31번 지방 국도가 관통하고 있으며, 공단을 이용하는 경유 차량들에 의해 많은 영향을 받는 것으로 판단된다.

여덟 번째 오염원은 2차 질산염(secondary nitrate) 오염원으로 결정하였는데 NO_3^- , NH_4^+ 가 주로 기여하는 것으로 조사되었다. 2차 질산염은 대기 중으로 배출된 NO_x 등이 HNO_3 로 산화되고, NH_3 와 결합하여 NH_4NO_3 등과 같은 질산염 형태로 존재하게 된다(Chow *et al.*, 1992). 또한 질산염은 높은 습도와 낮은 온도일 때 생성되기 쉽기 때문에 겨울철 및 봄철에 높은 기여도를 나타내는 것으로 알려져 있다(Nava *et al.*, 2020). 연구 결과 역시 겨울철 (47.4%)과 봄철 (25.9%)에 높은 기여도, 여름철 (2.5%)에 낮은 기여도 경향을 나타내었다. 특히, 겨울철은 난방에 의해 배출되는 NO_x 의 배출 증가 때문에 높은 기여도를 보이는 것으로 판단된다. CPF 연구지역의 동쪽 방향과 북쪽 및 서쪽 방향에서 기인하는 것으로 조사되었다. 특히 겨울철의 경우는 모든 방향에서 기여하는 것으로 조사되었다.

전체 시료채취기간 동안 확인된 모든 오염원에 대한 평균 기여도를 그림 7에 나타내었다. 실제 측정된 PM_{2.5}의 평균농도는 $18.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며, PMF 모델링에 의해 계산된 PM_{2.5}의 평균농도는 $18.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 조

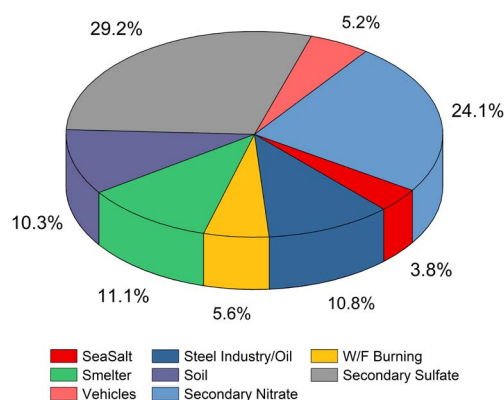


Fig. 7. Average source contributions during the sampling period at Pohang site.

사되었다. 본 연구지역의 PM_{2.5} 농도에 영향을 미치는 오염원은 총 8개로 확인되었으며, 2차 황산염 오염원이 29.2% ($5.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 기여도를 나타내는 것으로 조사되어 연구지역의 PM_{2.5} 농도에 기여를 가장 많이 하는 것으로 조사되었다. 그 다음으로는 2차 질산염 24.1% ($4.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 제련 11.1% ($2.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 철강 산업 및 기름연소 10.8% ($1.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 순으로 높은 기여도를 나타내었다. 즉, 2차 입자의 기여도와 더불어 철강 관련 오염원의 기여도(약 22%)가 많은 부분을 차지하고 있다. 이러한 결과는 시료채취 장소가 대규모 철강 공장과 철강 관련 산업이 큰 규모로 위치하고 있는 특수성을 잘 대변해 주는 것으로 판단된다. 참고로 본 연구에서 확인되고 추정된 철강 관련(제련 오염원 포함) 오염원의 기여도와 국내의 선행연구 중 철강 관련(제련 및 산업 오염원 포함) 오염원의 기여도 평가 연구 결과 비교를 Supporting Information의 S-4에 나타내었다. 전술한 바와 같이 본 연구에서는 철강, 제련 관련 오염원의 기여도가 22%를 나타내는 것으로 조사되었는데, 미국의 대표적인 공업도시인 St. Louis의 경우는 20.1%, 중국의 전형적인 공업도시인 창즈의 경우는 17.6%, 우리나라 대전의 산업단지의 경우는 6.8%의 기여도를 나타내어 본 연구지역의 철강 공장과 철강 관련 산업에서 PM_{2.5}를 다량 배출하는 것으로 판단된다.

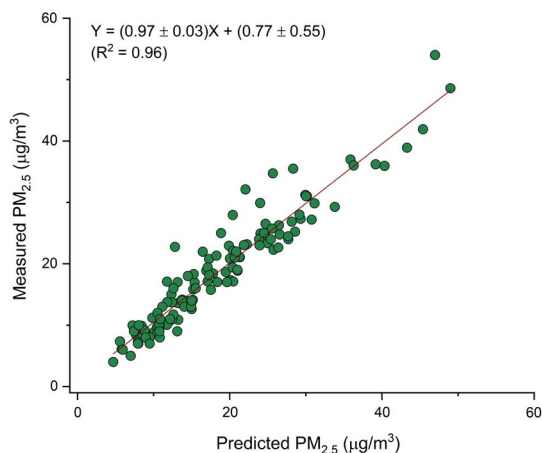


Fig. 8. Comparison of the predicted total PM_{2.5} mass concentrations from the EPA-PMF analysis with measured PM_{2.5} mass concentrations for the Pohang site.

그림 8에 모델링된 PM_{2.5} 농도 값과 측정된 PM_{2.5} 농도 값에 대한 산점도(scatter plot)와 모델링된 값이 실제 농도 값을 얼마나 설명하는가를 나타내는 값(결정계수, R²)을 나타내었다. 실제 농도 값은 PMF에 의해 모델링된 값의 약 96% (R²=0.96, 기울기=0.97)를 설명하고 있으며, 따라서 모델링 결과는 아주 양호한 것으로 사료된다.

3.2 PM_{2.5} 농도 사례별 각 오염원의 기여도 비교

PMF 모델링에 의해 계산된 PM_{2.5} 농도를 좋음(good), 보통(moderate), 그리고 나쁨(unhealthy)으로 구분하여 각 사례별 각 오염원의 기여도를 비교하여 그림 9에 나타내었다. 우리나라 환경부에서 미세먼지 농도 예보 시 ‘좋음’은 0~15 µg/m³, ‘보통’은 16~35 µg/m³, ‘나쁨’은 36~75 µg/m³, ‘매우 나쁨’은 76 µg/m³ 이상의 기준으로 예보를 시행하고 있으며(NIER, 2021), 본 연구에서는 이 기준을 준용하였다. 참고로 매우 나쁨 등급은 사례가 나타나지 않았다.

PM_{2.5} 농도 등급이 ‘좋음’일 경우에는 2차 황산염 오염원이 평균 28%의 기여도를 나타내어 가장 높은 기여를 하는 것으로 조사되었다. PM_{2.5} 농도 등급이 ‘보통’일 경우에는 2차 질산염 오염원이 평균 30%의 기

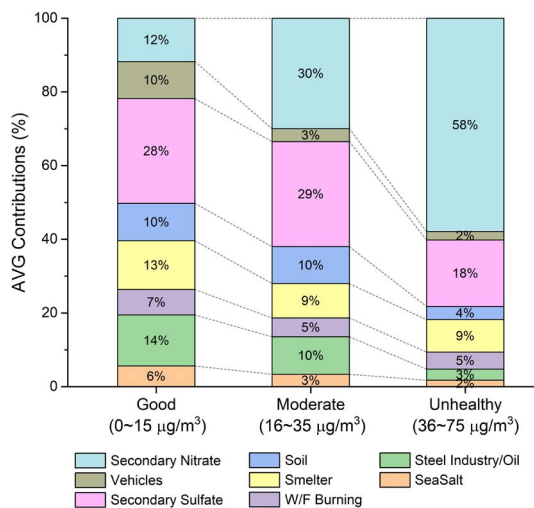


Fig. 9. Comparison of the contributions of each source by case (good, moderate, unhealthy) of PM_{2.5} concentrations calculated by the PMF model.

여도를 나타내어 가장 높은 기여를 하는 것으로 조사되었으며, 2차 황산염 오염원은 29%의 기여를 하는 것으로 나타났다. ‘나쁨’ 등급일 경우는 2차 질산염 오염원이 평균 58%의 기여도로 가장 높은 기여도를 나타내었다. 2차 질산염 오염원은 좋음 등급에서 12%의 기여도를 나타내었지만 나쁨 등급에서는 58%로 대폭 증가하였다. 즉, 고농도의 PM_{2.5}일 때는 2차 질산염이 가장 큰 영향을 준다는 것이다. NO₃⁻는 대표적인 2차 입자로서, 도시지역의 자동차 및 화석연료의 연소 등에 의해 배출된 NO_x의 광화학반응에 의해 생성되며(Chow *et al.*, 1992) 이와 같은 이유로 국외 또는 다른 지역에서 유입된 것이 아니라 연구대상지역에서 발생한 것으로 사료된다. 또한 나쁨 등급으로 갈수록 2차 입자 오염원(2차 황산염+2차 질산염)의 기여도는 2배 정도 증가(40%, 59%, 76%)하는 것으로 조사되어 서울의 대기환경연구소에서 측정한 PM_{2.5} 기여도와 매우 유사한 결과를 나타내었다(Lee *et al.*, 2019).

자동차 오염원은 좋음 등급에서 나쁨 등급으로 갈수록 기여도는 감소(10%→3%→2%)하는 것으로 조사되었다. 2차 황산염의 경우는 좋음, 보통 등급에서는 유사한 기여도(각각 28, 29%)를 나타내었지만 나

뽕일 경우는 18%로 감소하는 것으로 조사되었다. 또한 토양 오염원의 경우도 좋음, 보통 등급에서는 동일한 기여도(각각 10%)를 나타내었지만 나뽕일 경우는 4%로 감소하였다. 제련 관련 오염원도 좋음 등급에서는 13%의 기여도를, 보통과 나뽕에서는 각각 9%의 일정한 기여도를 나타내었다. 불법/노천/생체소각 오염원은 각각의 등급에서 5~7%의 일정한 기여도를 나타내는 것으로 조사되었다. 철강 산업 및 기름연소 오염원은 좋음 등급에서 나뽕 등급으로 갈수록 기여도는 감소(14% → 10% → 3%)하는 것으로 조사되었다.

나뽕 등급의 경우 2차 질산염이나 황산염의 기여도가 높은 이유는 외부에서의 유입과 함께 대기가 정체되면서 자동차 또는 산업시설에서 배출되는 가스상 오염물질의 2차 생성에 의한 것으로 사료된다. 즉, 이러한 2차 입자들의 기여는 전술한 바와 같이 외부 유입이 아니라 연구지역에서 발생한 것이라는 것으로 의미하며, 이러한 1차 가스상 오염물질도 동시에 엄격하게 관리해야 고농도 $PM_{2.5}$ 의 발생 빈도를 줄일 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 이와 같은 결과에서, 고농도의 $PM_{2.5}$ 발생을 줄이거나 방지하기 위해서는 2차 질산염, 2차 황산염 오염원 등을 집중적으로 관리하는 것이 효과적일 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 우리나라의 대표적인 철강산업이 밀집되어 있는 연구대상지역에서 운영 중인 $PM_{2.5}$ 성분 측정망에서 2015년 1월부터 2017년 12월까지의 기간 동안 채취된 24시간 $PM_{2.5}$ 자료에 대한 EPA-PMF 모델링을 수행하여 오염원을 확인하고 각 오염원의 기여도를 추정하였다. 또한 연구기간 동안의 기상자료와 각 오염원의 기여도 결과를 이용하여 지역규모의 오염원 위치 및 장거리 이동 가능한 오염원의 위치를 추정하고자 하였다.

EPA-PMF 모델링 결과, 본 연구지역의 $PM_{2.5}$ 오염원은 해염, 철강산업 및 기름연소, 불법/생체소각, 제련, 토양, 2차 황산염, 자동차, 2차 질산염 오염원 등과

같은 8개 오염원이 확인되었다. 각 오염원의 평균 기여도는 2차 황산염 오염원이 29.2%의 기여도를 나타내어 가장 많은 영향을 미치는 것으로 조사되었으며 2차 질산염 24.1%, 제련 11.1%, 철강 산업 및 기름연소 10.8%의 순으로 높은 기여도를 나타내었다. 본 연구지역은 대규모 철강 공장과 철강 관련 산업이 위치해 있어 관련 오염원의 기여도가 다른 지역에 비해 상대적으로 높은 기여도를 나타낸 것으로 판단된다. 이러한 결론은 오염원의 잠재적 위치 파악을 위한 CPF 모델링 결과와도 잘 일치하는 것으로 조사되었다.

또한 PMF 모델링에 의해 계산된 $PM_{2.5}$ 농도를 좋음, 보통, 그리고 나뽕으로 구분하여 각 사례별 각 오염원의 기여도를 비교하였다. 좋음 등급일 경우에는 2차 황산염 오염원이 평균 28%의 기여도로 가장 높은 기여를, 보통 등급일 경우는 2차 질산염 오염원이 평균 30%의 기여도로 가장 높은 기여를 또한, 2차 황산염 오염원은 29%의 기여를 하는 것으로 조사되었다. 나뽕 등급일 경우는 2차 질산염 오염원이 평균 58%의 기여도로 가장 높은 기여도를 나타내었다. 따라서 고농도 $PM_{2.5}$ 의 발생을 줄이거나 방지하기 위해서는 2차 질산염, 2차 황산염 오염원 등을 집중적으로 관리하고 이러한 2차 입자 생성에 관여하는 1차 가스상 오염물질에 대해서도 엄격하게 관리해야 효과적일 것으로 사료된다.

본 연구의 결과들은 $PM_{2.5}$ 오염원의 제어, 그리고 효과적인 관리방안과 방지대책 등을 수립하기 위해서, 개별 오염원 중심의 규제 및 합리적인 대기환경정책 수립을 위한 자료로 중요한 역할을 할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 대규모 철강 공장과 관련 산업 등이 위치해 있는 특징을 갖는 본 연구지역에 대한 오염원 기여도 평가 자료는 일반적으로 널리 수행되었던 연구지역에 대한 오염원 기여도 연구 결과와 달리 중요성이 크다고 할 수 있다.

감사의 글

본 연구의 PMF 모델링 수행을 위해 $PM_{2.5}$ 측정망

농도 자료를 제공해 주신 국립환경과학원 대기환경연구과에 감사드립니다.

References

- Brewer, P.E., Adloch, J.P. (2005) Trends in speciated fine particulate matter and visibility across monitoring networks in the southeastern United States, *Journal of Air & Waste Management Association*, 55(11), 1663-1674. <https://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464755>
- Buset, K.C., Evans, G.J., Leaitch, W.R., Brook, J.R., Toom-Sauntry, D. (2006) Use of advanced receptor modeling for analysis of an intensive 5-week aerosol sampling campaign, *Atmospheric Environment*, 40, S482-S499. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.074>
- Chow, J.C. (1995) Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, *Journal of Air & Waste Management Association*, 45, 320-382. <https://doi.org/10.1080/10473289.1995.10467369>
- Chow, J.C., Liu, C.S., Cassmassi, J., Watson, J.G., Lu, Z., Pritchett, L.C. (1992) A neighborhood-scale study of PM₁₀ source contributions in Rubidox, CA, *Atmospheric Environment*, 26A(4), 693-706.
- Eberly, S.I. (2005) EPA PMF 1.1 User's guide, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- Gauderman, W.J., Urman, R., Avol, E., Berhane, K., McConnell, R., Rappaport, E., Chang, R., Lurmann, F., Gilliland, F. (2015) Association of improved air quality with lung development in children. *The New England Journal of Medicine*, 372, 905-913. <https://doi.org/10.1056/NEJMoa1414123>
- Harrison, R.M., Beddows, D.C.S., Hu, L., Yin, J. (2012) Comparison of methods for evaluation of wood smoke and estimation of UK ambient concentrations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(17), 8271-8283. <https://doi.org/10.5194/acp-12-8271-2012>
- Hopke, P.K. (1985) *Receptor modeling in Environmental chemistry*, John Wiley & Sons.
- Hwang, I.J. (2010) Source Identification and Estimation of Source Apportionment of Ambient PM_{2.5} at Western National Park Site in USA, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 26(1), 21-33, (in Korean with English abstract).
- Hwang, I.J., Hopke, P.K. (2006) Comparison of source apportionments of fine particulate matter at two San Jose STN sites, *Journal of Air & Waste Management Association*, 56(9), 1287-1300. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464586>
- Hwang, I.J., Hopke, P.K. (2011) Comparison of source apportionment of PM_{2.5} using PMF2 and EPA PMF version 2, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 5(2), 86-96. <https://doi.org/10.5572/ajae.2011.5.2.086>
- Hwang, I.J., Kim, D.S. (2013) Research Trends of Receptor Models in Korea and Foreign Countries and Improvement Directions for Air Quality Management, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29(4), 459-476, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2013.29.4.459>
- Hwang, I.J., Hopke, P.K., Pinto, J.P. (2008) Source apportionment and spatial distributions of coarse particles during the Regional Air Pollution Study, *Environmental Science and Technology*, 42(10), 3524-3530. <https://doi.org/10.1021/es0716204>
- Hwang, I.J., Kim, T.O., Kim, D.S. (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, (in Korean with English abstract).
- Hwang, I.J., Lee, T.J., Kim, T.O., Bae, G.N. (2021) Characteristics of Air Pollutant Emissions and Distribution for Particulate Matter Concentration of Air Pollution Networks in Gyeongsangbuk-do, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 37(3), 536-551, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2021.37.3.536>
- Hwang, I.J., Yi, S.M., Park, J.S. (2020) Estimation of source apportionment for filter-based PM_{2.5} data using the EPA-PMF model at air pollution monitoring supersites, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(5), 620-632, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.5.620>
- Khanna, I., Khare, M., Gargava, P., Khan, A.A. (2018) Effect of PM_{2.5} chemical constituents on atmospheric visibility impairment, *Journal of Air & Waste Management Association*, 68(5), 430-437. <https://doi.org/10.1080/10962247.2018.1425772>
- Kim, E., Hopke, P.K. (2004) Source apportionment of fine particles in Washington, DC, utilizing temperature resolved carbon fractions, *Journal of Air & Waste Management Association*, 54(7), 773-785. <https://doi.org/10.1080/10473289.2004.10470948>
- Kopp, R.E., Mauzerall, D.L. (2010) Assessing the climatic benefits of black carbon mitigation, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of*

- America, 107(26), 11703-11708. <https://doi.org/10.1073/pnas.0909605107>
- Lee, T.J., Park, M.B., Kim, D.S. (2019) Time series assessment of PM_{2.5} source contributions and classification of haze patterns in Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 35(1), 97-124, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2019.35.1.097>
- Malm, W.C., Hand, J.L. (2007) An examination of the physical and optical properties of aerosols collected in the IMPROVE program, *Atmospheric Environment*, 41, 3407-3427. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.12.012>
- Malm, W.C., Sisler, J.F., Huffman, D., Eldred, R.A., Cahill, T.A. (1994) Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States, *Journal of Geophysical Research*, 99(D1), 1347-1370. <https://doi.org/10.1029/93jd02916>
- Mauderly, J.L., Chow, J.C. (2008) Health effects of organic aerosols, *Inhalation Toxicology*, 20(3), 257-288. <https://doi.org/10.1080/08958370701866008>
- National Aeronautics and Space Administration Fire Information for Resource Management System (NASA FIRMS) (2022) <https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov>
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2019) Guidelines of air pollution monitoring network installation and operation, NIER-GP2019-004.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2021) Annual report of air quality in Korea 2020, NIER-GP2021-072.
- Nava, S., Calzolari, G., Chiari, M., Giannoni, M., Giardi, F., Becagli, S., Severi, M., Traversi, R., Lucarelli, F. (2020) Source apportionment of PM_{2.5} in Florence (Italy) by PMF analysis of aerosol composition records, *Atmosphere*, 11(5), 484. <https://doi.org/10.3390/atmos11050484>
- Paatero, P. (1997) Least squares formulation of robust nonnegative factor analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37, 23-35. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(96\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(96)00044-5)
- Paatero, P. (1999) The multilinear engine-a table-driven least squares program for solving multilinear problems, including the n-way parallel factor analysis model, *Journal of Computational Graphical Statistics*, 8, 854-888. <https://doi.org/10.2307/1390831>
- Paatero, P., Hopke, P.K. (2003) Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models, *Analytica Chimica Acta*, 490, 277-289. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01643-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01643-4)
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F. (1998) Atmospheric aerosol over Alaska 2. Elemental composition and sources, *Journal of Geophysical Research*, 103(D15), 19045-19057. <https://doi.org/10.1029/98jd01212>
- Pope, C.A., Dockery, D.W. (2006) Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect, *Journal of Air & Waste Management Association*, 56(6), 709-742. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464485>
- POSCO (2018) POSCO and subsidiaries; Condensed consolidated interim financial statements (Mar. 31, 2018).
- Rheingrover, S.W., Gordon, G.E. (1988) Wind-trajectory method for determining compositions of particles from major air pollution sources, *Aerosol Science and Technology*, 8(1), 29-61. <https://doi.org/10.1080/02786828808959170>
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.H. (2016) *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, John Wiley & Sons, New Jersey, USA.
- Taiwo, A.M., Harrison, R.M., Shi, Z. (2014) A review of receptor modeling of industrial emitted particulate matter, *Atmospheric Environment*, 97, 109-120. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.07.051>
- United States Environmental Protection Agency (US EPA) (1999) Air quality criteria for Particulate Matter, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA) (2007) Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils, Revision 1. Washington, DC.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA) (2009) Guidance document for PMF applications with the multilinear engine, EPA 600/R-09/032, Washington, DC.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA) (2013) National ambient air quality standard for Particulate Matter, Federal Register, 78 (10), 40 CFR Parts 50, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.

Authors Information

황인조 (대구대학교 환경공학과 교수) (ihwang@daegu.ac.kr)

Supplementary Materials

S-1. CPF (Conditional Probability Function)

수용모델링에서 일반적으로 지역규모의 잠재적 오염원 위치를 파악하기 위해서는 CPF를 주로 사용하며 (Hwang and Hopke, 2006), 장거리 이동과 관련된 오염원 위치를 파악하기 위해서는 PSCF (potential source contribution function) 모델을 사용한다 (Hwang and Kim, 2013).

다양한 풍향에 따른 잠재적 오염원의 위치를 파악하기 위하여 EPA-PMF에 의해 추정된 각 오염원의 기여도와 수용체 위치에서 측정된 풍향자료를 결합하여 CPF 값을 계산한다. 특정 풍향에 대한 CPF 값(최대 1)이 크면, 그 방향에 오염원이 존재할 가능성이 높다는 것을 의미한다. CPF 값은 식 (1)에 의해 계산할 수 있다.

$$CPF = \frac{m_{\Delta\theta}}{n_{\Delta\theta}} \quad (1)$$

여기서, $m_{\Delta\theta}$ 는 오염원의 분율 기여도 값이 한계값 (threshold criterion) 이상일 때, 특정영역 (wind sector, $\Delta\theta = 15^\circ$) 풍향의 발생 횟수를, $n_{\Delta\theta}$ 는 동일영역 풍향의 총 발생횟수를 의미한다.

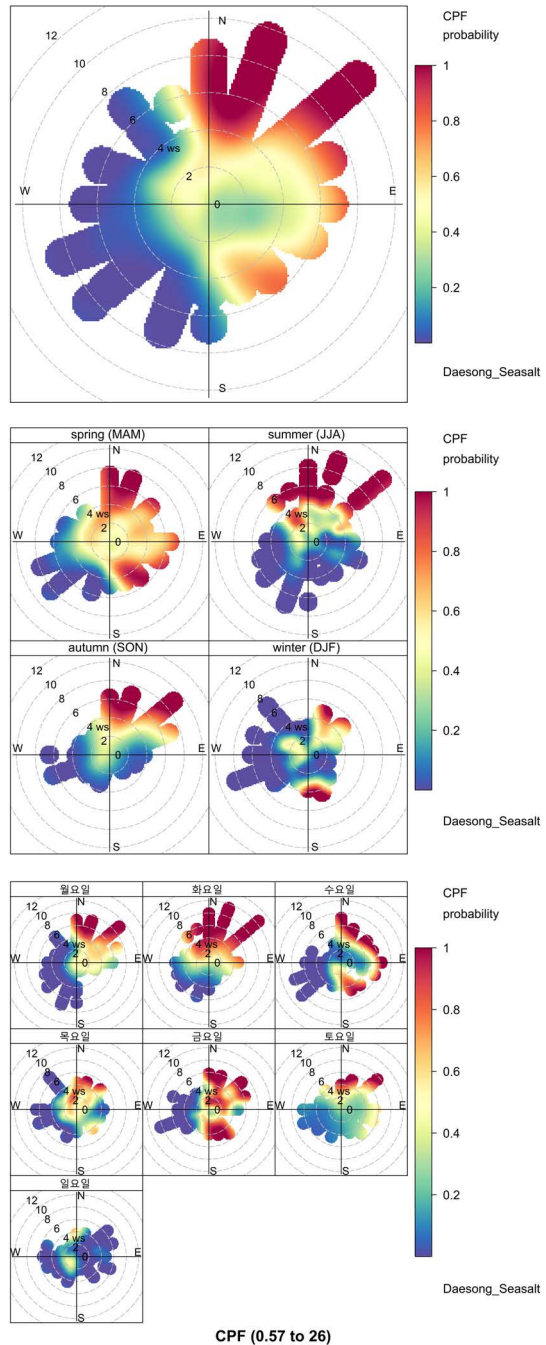


Fig. S1. CPF plots for sea salt source (total, seasonal, daily).

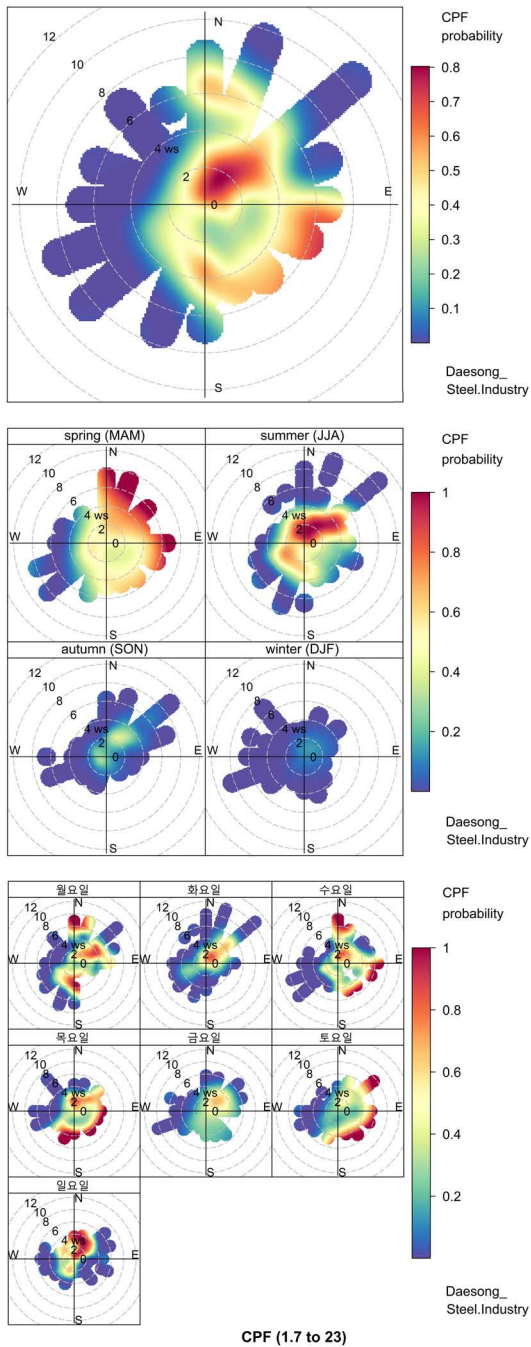


Fig. S2. CPF plots for steel industry and oil combustion source (total, seasonal, daily).

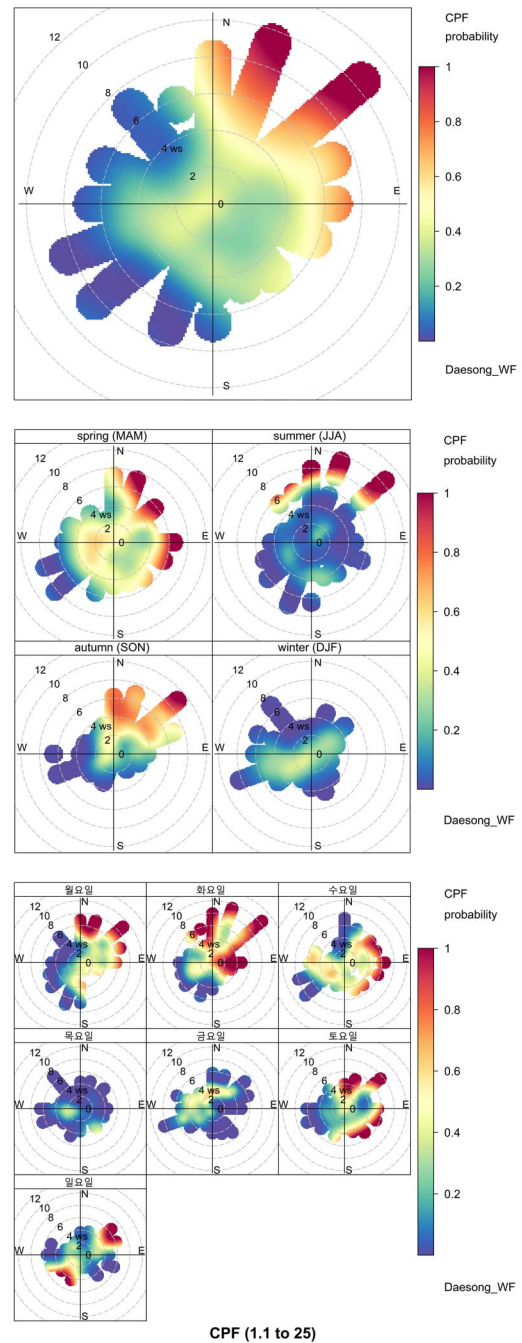
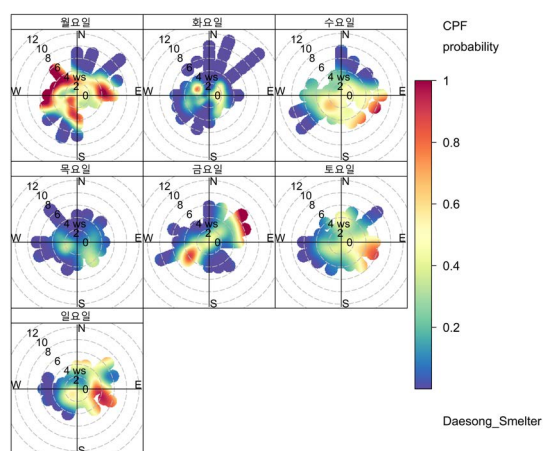
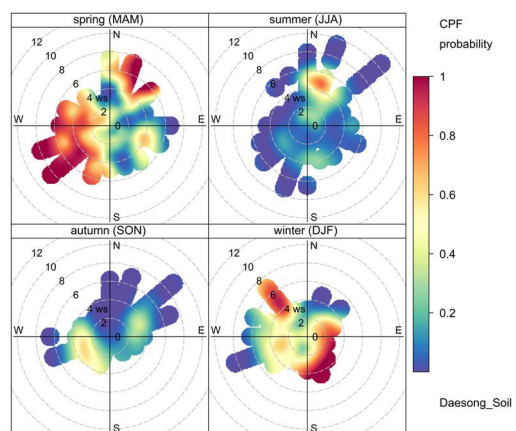
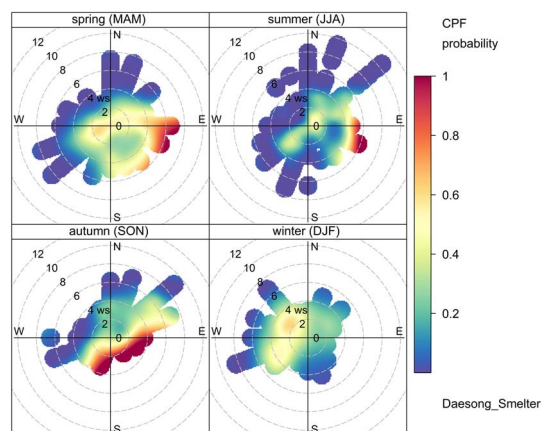
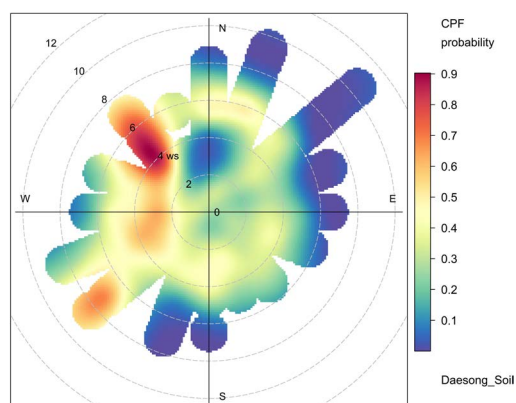
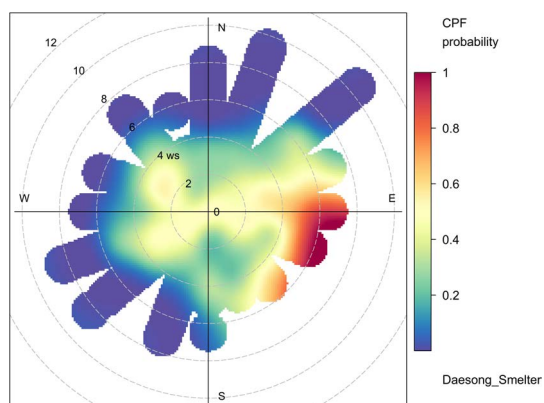
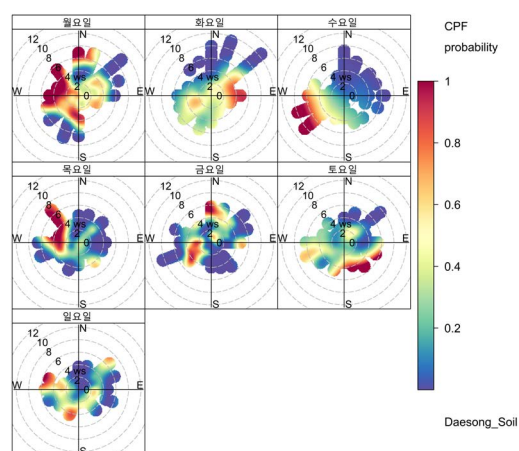


Fig. S3. CPF plots for wood/field burning source (total, seasonal, daily).



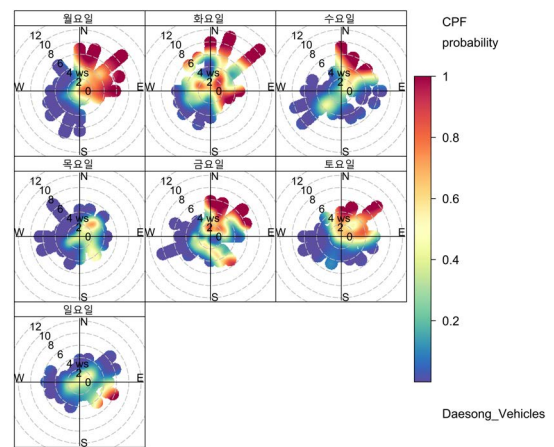
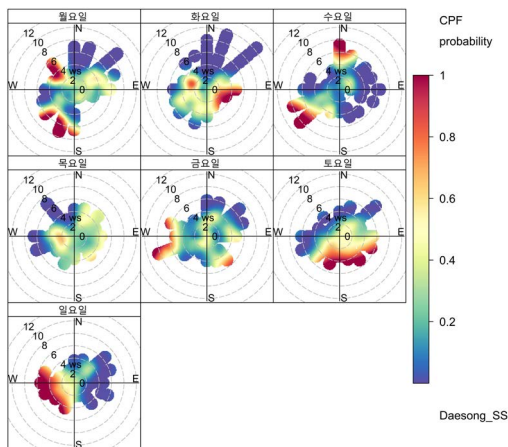
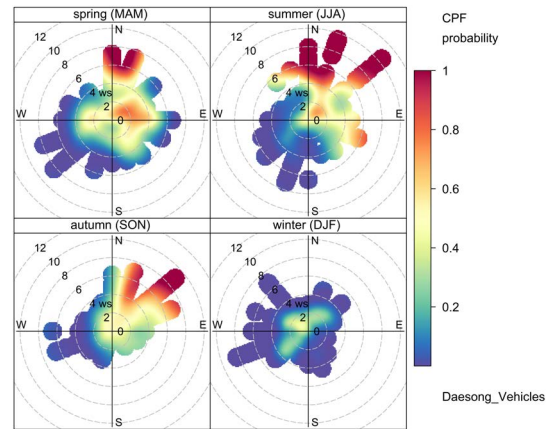
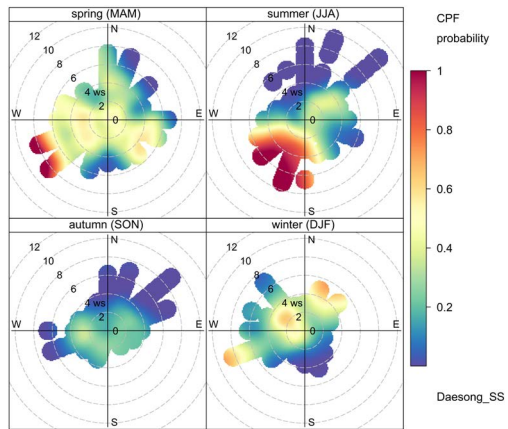
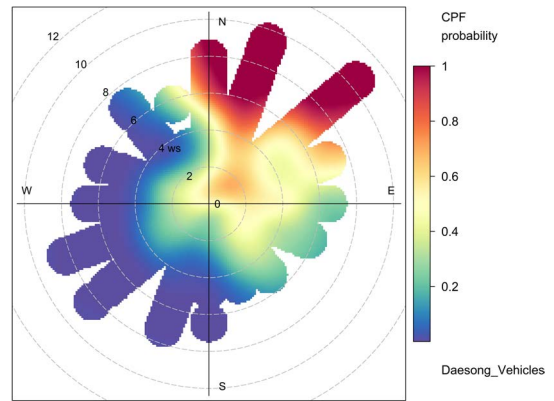
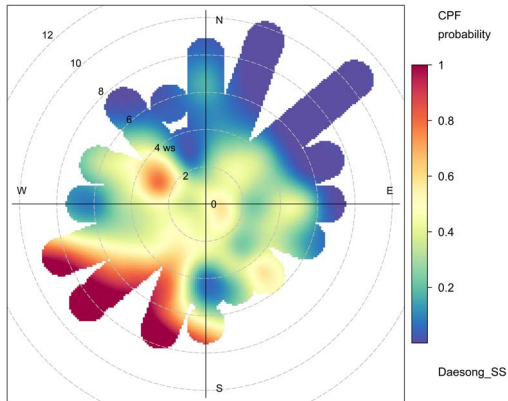
CPF (2 to 28)



CPF (1.4 to 29)

Fig. S4. CPF plots for smelter source (total, seasonal, daily).

Fig. S5. CPF plots for soil source (total, seasonal, daily).



CPF (5 to 24)

CPF (0.77 to 26)

Fig. S6. CPF plots for secondary sulfate source (total, seasonal, daily).

Fig. S7. CPF plots for vehicles source (total, seasonal, daily).

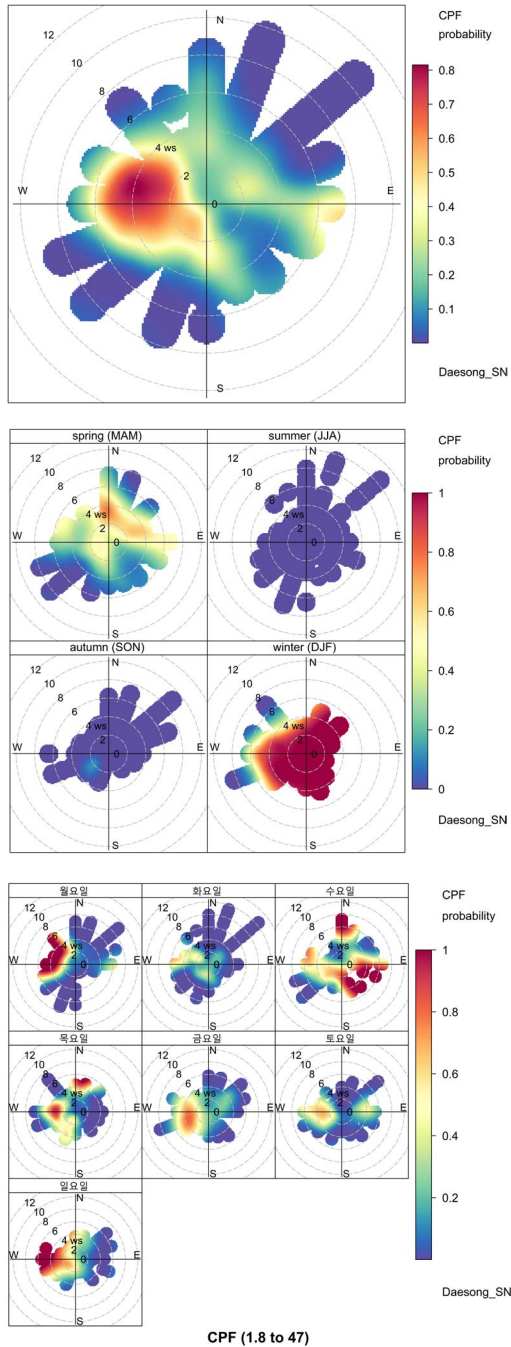


Fig. S8. CPF plots for secondary nitrate source (total, seasonal, daily).

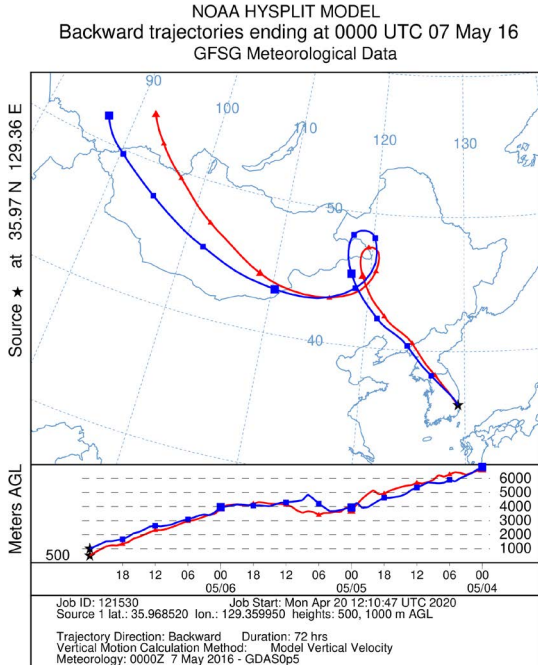


Fig. S9. Pathway of air mass 3-days backward trajectory arriving at Pohang site using the HYSPLIT model for highest soil contribution in 7 May 2016.

S-2. CWT (concentration weighted trajectory)

PSCF (potential source contribution function) 모델은 일정 기준치보다 높은 기여도를 나타낸 역궤적들을 동일한 선상에서 계산하기 때문에 이들 중 높은 기여도를 나타내는 역궤적에 대하여 과소 평가될 수 있고 이러한 역궤적들을 분리해서 평가할 수 없다는 단점이 있다. 이러한 한계점을 보완하기 위하여 Hsu *et al.* (2003)은 CWT (concentration weighted trajectory) 모델을 제안하였다. PSCF 모델이 수용체에서 일정 기준치보다 높은 기여도를 보인 역궤적만을 사용하여 오염원의 잠재적 위치를 확인하지만, CWT 모델은 전체 기간 중 역궤적을 수용체에서의 기여도와 결합하여 각 오염원 위치별 영향 정도를 표현하기 때문에 PSCF의 단점을 보완할 수 있다 (Kang *et al.*, 2008). CWT 모델은 다음과 같이 정의된다.

$$C_{ij} = \frac{1}{\sum_{k=1}^M \tau_{ijk}} \sum_{k=1}^M C_k \tau_{ijk}$$

여기서, C_{ij} 은 격자 (i, j)에서의 가중평균 기여농도, C_k

는 각 오염원의 기여도(또는 농도), τ_{ijk} 은 격자 (i, j)에서 C_k 와 관련있는 궤적 endpoint들의 수, M 은 격자 (i, j)에서 궤적 endpoint를 갖는 시료들의 수를 의미한다 (Park *et al.*, 2020).

S-3. PMF 모델링 결과에 대한 Diagnostics

- Base model run summary

Run #	Q (Robust)	Q (True)	Converged	# Steps	Q (true)/Qexp
1	7040.62	8427.57	Yes	882	8.327639
2	7172.48	8679.34	Yes	1283	8.576423
3	7274.94	8403.1	Yes	1530	8.303458
4	7040.7	8427.42	Yes	1404	8.32749
5	7173.39	8678.05	Yes	676	8.575149
6	7040.63	8427.64	Yes	1059	8.327707
7	7040.62	8427.58	Yes	1046	8.327648
8	7040.59	8427.68	Yes	1137	8.327747
9	7040.57	8427.46	Yes	725	8.32753
10	7274.98	8403.08	Yes	1329	8.303439
11	7040.55	8427.71	Yes	1097	8.327777
12	7172.63	8679.2	Yes	701	8.576284
13	7172.66	8680.27	Yes	979	8.577342
14	7040.55	8427.75	Yes	1292	8.327816
15	7172.65	8679.34	Yes	1279	8.576423
16	7172.41	8679.97	Yes	1044	8.577045
17	7172.43	8679.55	Yes	1406	8.576631
18	7040.62	8427.61	Yes	1212	8.327678
19	7172.55	8679.37	Yes	1106	8.576452
20	7172.62	8679.41	Yes	1155	8.576492

- Fpeak run summary

Fpeak #	Strength	dQ (Robust)	Q (Robust)	Q (True)	Converged	# Steps
1	0.2	36.98	7077.53	8431.02	Yes	781
2	-0.2	22.62	7063.17	8427.96	Yes	483
3	0.1	9.58	7050.13	8428.94	Yes	868
4	-0.1	6.84	7047.39	8427.81	Yes	688
5	0.4	149.43	7189.98	8433.66	Yes	556

- DISP diagnostics

Error code	0							
Largest decrease in Q	-0.033							
% dQ	-0.00047							
Swaps by factor	0	0	0	0	0	0	0	0

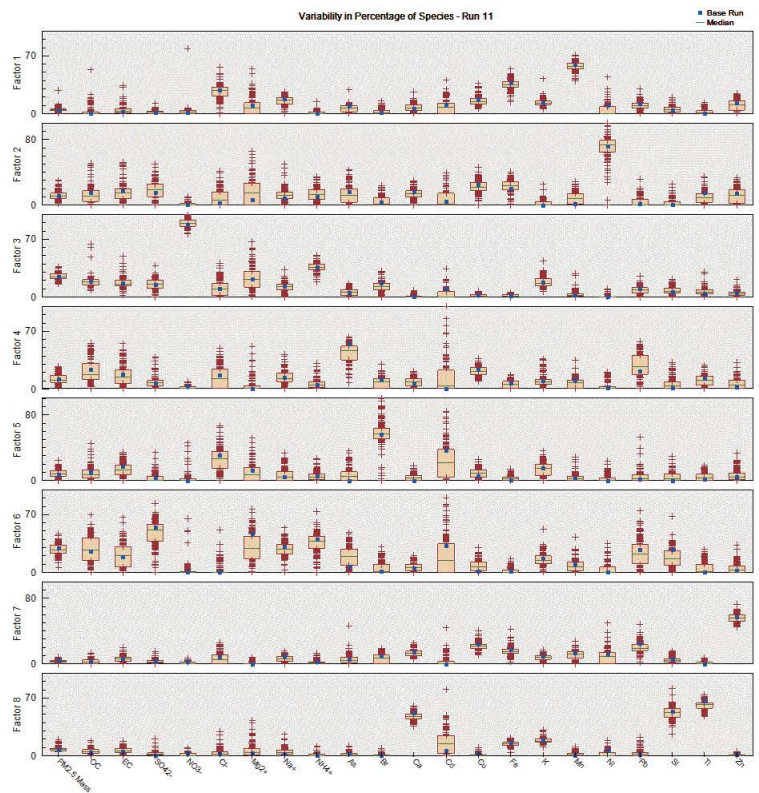
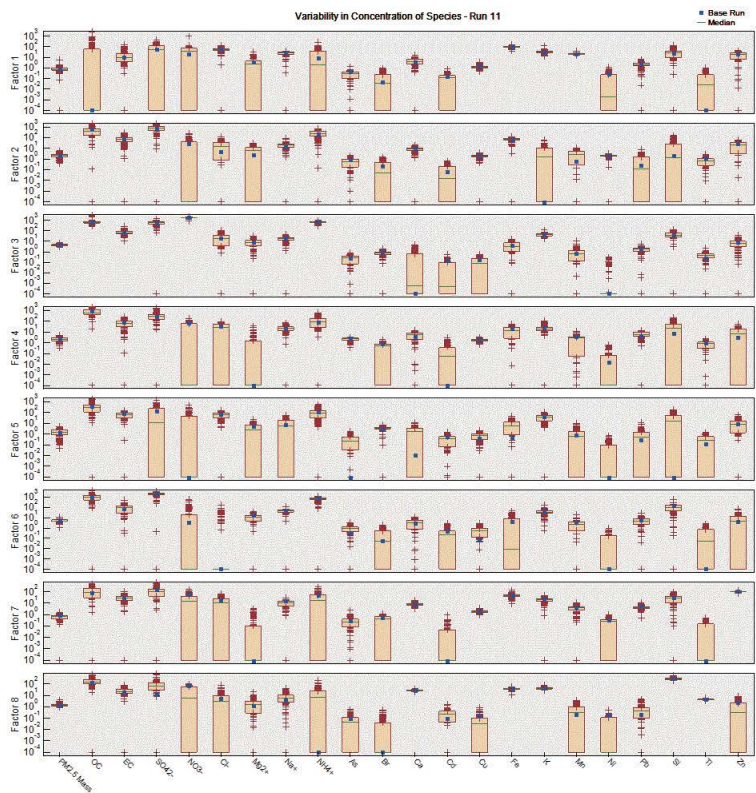
- BS mapping

	Factor1	Factor2	Factor3	Factor4	Factor5	Factor6	Factor7	Factor8	Unmapped
Boot factor1	119	1	0	0	0	0	0	0	0
Boot factor2	0	119	0	0	0	1	0	0	0
Boot factor3	1	0	115	0	0	4	0	0	0
Boot factor4	0	2	0	110	5	3	0	0	0
Boot factor5	0	0	0	0	118	0	0	0	2
Boot factor6	1	1	0	1	2	115	0	0	0
Boot factor7	0	0	0	0	0	0	120	0	0
Boot factor8	0	0	0	0	0	0	0	120	0

- Regression diagnostics

Species	Intercept	Slope	SE	R ²
PM _{2.5}	1.67	0.86	4.11	0.81
OC	740.32	0.71	1001.76	0.64
EC	114.10	0.66	143.54	0.40
SO ₄ ²⁻	832.19	0.75	845.54	0.86
NO ₃ ⁻	42.47	0.97	197.27	1.00
Cl ⁻	167.33	0.18	111.61	0.08
Mg ²⁺	31.51	0.12	19.03	0.13
Na ⁺	103.70	0.33	61.62	0.21
NH ₄ ⁺	312.71	0.83	345.48	0.93
As	0.32	0.92	0.52	0.96
Br	3.20	0.41	2.56	0.41
Ca	1.57	0.89	21.10	0.83
Cd	1.24	0.07	0.70	0.02
Cu	1.77	0.73	2.20	0.74
Fe	36.98	0.82	72.86	0.85
K	86.23	0.57	80.29	0.56
Mn	1.23	0.94	6.86	0.95
Ni	0.02	0.94	0.61	0.92
Pb	4.35	0.74	4.72	0.77
Si	116.03	0.69	159.47	0.91
Ti	0.42	0.91	1.33	0.97
Zn	6.44	0.95	20.42	0.98

- Modeling bootstrap result



S-4.

Table S1. Comparison of steel and industry related source contributions (%) in this study and previous studies.

	This study	Lee and Hopke (2006)	Hwang (2009)	Lim <i>et al.</i> (2010)	Hsu <i>et al.</i> (2021)	Duan <i>et al.</i> (2021)	Hsu <i>et al.</i> (2017)
Sea salt	3.8						
Steel industry	10.8	3.7	2.6	14.2	22	17.6	8.1
Oli combustion				3.5	12		7.5
W/F burning	5.6		2.4	2.6			
Smelter	11.1	3	3.2	5.9	6.8	14	6.7
Soil	10.3	15.4	3.2	1.1	28	22	26.3
Secondary Sulfate	29.2	39.9	36.1	40.7	23		31.8
Secondary Nitrate	24.1	19.7	12.9	35.1			
Vehicles	5.2	17.2	26.1	2.9	9	10	26.6
Ca-rich			11.6				18.1
Cement/Construction				20			
Incineration				7.5	10		
Coal combustion					15	29.5	22.5

References

- Duan, X., Yan, Y., Li, R., Deng, M., Hu, D., Peng, L. (2021) Seasonal variations, source apportionment, and health risk assessment of trace metals in PM_{2.5} in the typical industrial city of Changzhi, China, *Atmospheric Pollution Research*, 12, 365-374. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.09.017>
- Hsu, Y., Holsen, T.M., Hopke, P.K. (2003) Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago, *Atmospheric Environment*, 37, 545-562. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00886-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00886-5)
- Hsu, C.Y., Chi, K.H., Wu, C.D., Lin, S.L., Hsu, W.C., Tseng, C.C., Chen, M.J., Chen, Y.C. (2021) Integrated analysis of source-specific risks for PM_{2.5}-bound metals in urban, suburban, rural, and industrial areas, *Environmental Pollution*, 275, 116652. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116652>
- Hsu, C.Y., Chiang, H.C., Chen, M.J., Chuang, C.Y., Tsen, C.M., Fang, G.C., Tsai, Y.I., Chen, T.Y., Lin, S.L., Chen, Y.C. (2017) Ambient PM_{2.5} in the residential area near industrial complexes: Spatiotemporal variation, source apportionment, and health impact, *Science of the Total Environment*, 590-591, 204-214. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.212>
- Hwang, I.J. (2009) Estimation of Source Apportionment for Semi-Continuous PM_{2.5} and Identification of Location for Local Point Sources at the St. Louis Supersite, USA, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 25(2), 154-166.
- Kang, B.W., Kang, C.M., Lee, H.S., Sunwoo, Y. (2008) Identification of Potential Source Locations of PM_{2.5} in Seoul using Hybrid-receptor Models, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 24(6), 662-673.
- 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, 360-377. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.11.074>
- Lim, J.M., Lee, J.H., Moon, J.H., Chung, Y.S., Kim, K.H. (2010) Source apportionment of PM₁₀ at a small industrial area using Positive Matrix Factorization, *Atmospheric Research*, 95, 88-100. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2009.08.009>
- Park, J., Ryoo, J., Jee, J., Song, M. (2020) Origins and distributions of atmospheric ammonia in Jeonju during 2019-2020, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(2), 262-274. (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.2.262>