한국대기환경학회지 제 25 권 제 1 호
J. KOSAE Vol. 25, No. 1 (2009) pp. 75~89
Journal of Korean Society for Atmospheric Environment

PMF 모델을 이용한 미세분진의 오염원 확인과 기여도 추정 : 탄소성분을 이용한 휘발유 및 경유차량 오염원의 분리

Identifying Ambient $PM_{2.5}$ Sources and Estimating their Contributions by Using PMF : Separation of Gasoline and Diesel Automobile Sources by Analyzing ECs and OCs

이 형 우 · 이 태 정 · 김 동 술*
경희대학교 대학원 환경응용과학과 대기오염연구실 및 환경연구센터

(2008년 12월 16일 접수, 2009년 2월 16일 채택)

Hyung-Woo Lee, Tae-Jung Lee and Dong-Sool Kim*
College of Environment & Applied Chemistry and
Center for Environmental Studies, Kyung Hee University-Global Campus

(Received 16 December 2008, accepted 16 February 2009)

Abstract

The purpose of this study was to identify $PM_{2.5}$ sources and to estimate their contributions to the border of Yongin-Suwon area, based on the analysis of the $PM_{2.5}$ mass concentration and the associated inorganic elements, ions and carbon components. The contribution of $PM_{2.5}$ sources were estimated by using a positive matrix factorization (PMF) model to identify air emission sources. For this study, $PM_{2.5}$ samples were collected from May, 2007 to April, 2008. The inorganic elements were analyzed by an ICP-AES. The ionic components in $PM_{2.5}$ were analyzed by an IC. The carbon components were also analyzed by DRI/OGC analyzer. After performing PMF modeling, a total of 12 sources were identified and their contributions were quantitatively estimated. The contributions from each emission source were as follows : 11.3% from oil combustion source, 3.4% from bus/highway source, 5.8% from diesel vehicle source, 4.7% from gasoline vehicle source, 8.8% from biomass burning source, 15.1% from secondary sulfate, 5.2% from secondary nitrate source, 13.4% from industrial related source, 4.1% from Cl-rich source, 19.6% from soil related source, 1.0% from aged sea salt, and 7.4% from coal combustion source, respectively. This study provides basic information on the major sources affecting air quality, and then it will help to effectively control $PM_{2.5}$ in this study area.

Key words : Carbons, EC, OC, $PM_{2.5}$, PMF model, Automobile sources

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

1. 서 론

우리나라는 1990년대 이후 본격적으로 시행된 청정연료의 사용의무화, 배출허용기준 강화, 저공해자동차 보급 등 다양한 대기관리정책을 바탕으로, 1차 오염물질인 아황산가스(SO_2), 일산화탄소(CO), 납(Pb) 등의 오염물질을 저감시키기 위하여 노력하고 있다. 그 결과, 1차 오염물질의 농도는 크게 감소하고 있으며, 연평균 · 일평균 환경기준의 초과횟수도 대폭 줄어들고 있다. 그러나 이른바 선진국형 대기오염물질인 미세먼지(PM_{10}), 이산화질소(NO_2), 오존(O_3) 등의 오염도는 개선이 미흡하거나 오히려 증가하고 있는 추세이며, 연평균 및 일평균기준을 초과하는 사례도 빈번히 나타나고 있다. 특히, 도시대기 중 호흡성 분진인 $PM_{2.5}$ (aerodynamic equivalent diameter, AED, less than 2.5 μm)는 다양한 오염원에서 배출된 독성 미량원소(Ni, Cd, Hg, Pb, Cr, As, Cu, Mn, Se, Zn)와 동반 작용하여 인간의 호흡기 계통에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Gauderman *et al.*, 2000; Dockery *et al.*, 1993).

1995년에 이르러 우리나라는 PM_{10}에 대한 대기환경기준을 설정하였지만, $PM_{2.5}$에 대한 기준은 아직 설정되어 있지 않다. 인위적인 오염원에서 주로 기인하는 $PM_{2.5}$는 1차 오염물질보다 2차 오염물질이 주요 성분으로 인식되고 있으며, 인체 및 시정에 직접적인 영향을 미치는 것으로 파악되고 있다. 미국과 유럽 같은 선진국의 경우, 위해성 등의 문제로 인하여 $PM_{2.5}$의 규제기준도 설정하여 운영하고 있는 바, 우리나라도 곧 대기질 개선을 위하여 $PM_{2.5}$의 배출 및 환경기준을 설정할 필요가 있다. 따라서 인간의 건강, 오염원, 대기 중 농도와의 관계를 파악하기 위하여 $PM_{2.5}$의 오염원을 확인하고 그에 대한 기여도를 추정하는 것은 매우 중요한 과정이다(Zhao and Hopke, 2004). $PM_{2.5}$에 대한 오염원을 추정하기 위하여 수용모델(receptor model)을 이용하고자 한다. 본 연구는 용인 · 수원 경계지역에 위치한 경희대학교 국제캠퍼스에서 2007년 5월부터 2008년 4월(12개월)까지 $PM_{2.5}$의 시료를 채취하고 화학적 분석을 실시하였다. $PM_{2.5}$의 질량농도 및 무기원소, 이온성분 및 탄소성분을 분석하여, 이를 토대로 본 연구지역의 일반적인 대기현황을 파악하였다. 특히, 기존 연구와 달리 $PM_{2.5}$에 대한 인위적인 오염원으로 가장 문제시 되고 있는 자동차 오염원을 가솔린자동차 오염원과 디젤자동차 오염원으로 분리 및 확인하기 위하여 이들 오염원의 추적자로 사용될 수 있는 탄소성분을 분석하였다. 기존에 분석된 탄소성분은 크게 OC, EC로만 분류하여 분석한 반면, 이번 연구는 총 8종의 탄소성분을 분석하여 보다 정확한 연구결과를 얻을 수 있었다. 또한 각 원소별 상관관계를 분석하여 $PM_{2.5}$에 대한 오염원별 기여도를 평가하였다. 기여도를 추정하기 위하여 PMF 모델을 이용하였으며, 그에 대한 효율적인 관리방안을 마련하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 측정지점

본 연구를 위한 $PM_{2.5}$ 시료의 채취는 2007년 5월부터 2008년 4월까지 이루어졌으며, 시료채취는 그림 1과 같이 경희대학교 국제캠퍼스 공과대학 옥상(지상 20 m)에서 이루어졌다. 본 연구지역은 수원시와 용인시의 경계지역에 위치하고 있으며, 2008년 12월 현재 약 98,000명 정도의 인구가 거주하는 신흥 개발도시로 발전하였다. 시료채취 주변에는 231 ha의 저수면적을 가진 신갈호수가 있으며, 신갈호 지천유역으로 중소 산업시설들이 위치하고 있다. 또한 경부고속도로, 영동고속도로, 신갈-안산간 고속도로 등과 수원과 용인을 잇는 42번 국도, 성남과 화성을 연결하는 23번 국도 등과 같은 크고 작은 산업도로들이 위치하고 있어 교통량이 상당히 많은 편이다(차재두와 김동술, 2005).

본 연구지역 주변의 대기오염 배출업소는 2008년 기준으로 수원시의 경우, 1종 6개, 2종 7개, 3종 3개, 4종 39개, 5종 126개로 총 181개의 업소가 존재하고 있다. 용인시의 경우, 대기오염 배출업소는 1종 8개, 2종 8개, 3종 13개, 4종 164개, 5종 443개로 총 636개의 업소가 존재하고 있다.

2.2 시료채취 및 분석방법

본 연구에서 $PM_{2.5}$의 측정은 $PM_{2.5}$ Inlet을 설치한 고용량 시료채취 장치인 high-volume air sampler (Model GV2360, Thermo electron corp., USA)를 사용하여 평균 1.2 m^3/min의 유량으로 약 24시간 동안 총

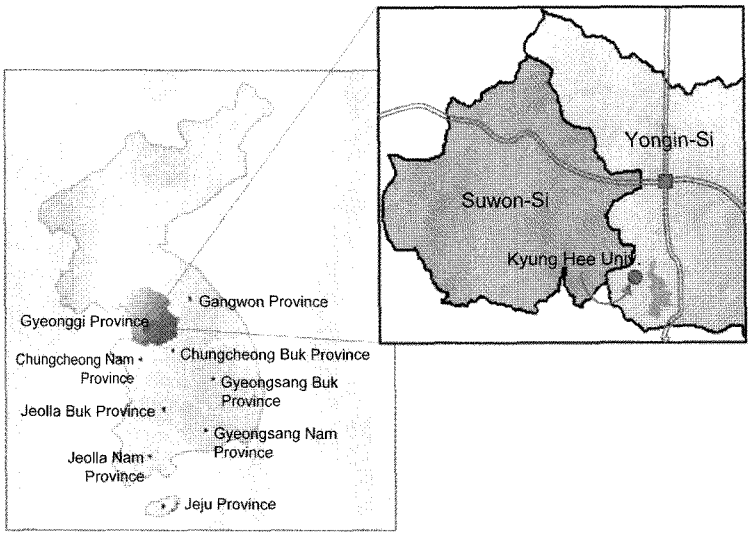

Fig. 1. Location of the study area and the sampling site.

104개의 시료를 채취하였다. 시료채취는 수정섬유여지(quartz microfiber filter, QM-A, 8″ × 10″, Whatman)를 사용하였다. 이 여지는 재질이 SiO_2로서, 약 500°C까지의 고온에 견딜 수 있으며 시료의 채취시 SO_2나 NO_2에 의해 여지의 표면에 생성되는 SO_4^{2-}, NO_3^- 등과 같은 생성물(artifact)이 거의 발생하지 않아 부유분진의 채취에 적합하다. 여지는 시료채취 전후로 3일간 항온, 항습상태의 전자 데시게이터(Sanplatec Corp., Model Oyin 09678BN) 내에 보관하여 항량시킨 후, 0.01 mg의 감도를 갖는 전자저울(A & D Co., Model HM-202)로 칭량하였다. 칭량 전후의 무게차를 분진의 무게로 간주하였다. 이를 유량으로 나누어 $PM_{2.5}$ 농도를 계산하였다.

채취한 $PM_{2.5}$ 시료에 대하여 총 13개(Al, Mn, V, Cr, Fe, Ni, Zn, Cd, Pb, Si, Ti, Ba, Ag)의 무기원소를 ICP-AES 분석법(DRE ICP, Leeman Labs Inc.)을 이용하여 분석하였다. 또한, 수용성 이온성분의 농도를 분석하기 위하여 이온 크로마토그래피(Dionex사, Model DX-400)를 이용하여 총 8개 성분(Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-})을 분석하였다. 시료 중에 포함되어 있는 탄소성분은 DRI/OGC 분석기를 사용하여 TOR/IMPROVED (Thermal Optical Reflectance/Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) protocol법(Chow *et al.*, 1993)에 의해 분석하였다. 이 방법을 통해 OC1, OC2, OC3, OC4, OP, EC1, EC2, EC3를 포함하는 8가지 탄소성분 항목들을 측정할 수 있었다. 탄소성분의 분석은 휘발성의 OC 성분을 온도에 따라 분류하여 측정한 후 EC를 측정한다. 우선 헬륨 조건하에 120°C에서 OC1, 250°C에서 OC2, 450°C에서 OC3, 550°C에서 OC4의 분석이 이루어진다. OC4 측정 후, 550°C의 2%의 산소와 98%의 헬륨 공기 안에서 산화시켜 필터를 초기 상태로 되돌려 EC의 과대평가를 최소화한다. 이 때 발생되는 탄소성분을 pyrolyzed organic carbon, 즉 OP라 한다. 그 후 550°C에서 EC1, 700°C에서 EC2, 850°C에서 EC3 항목을 각각 측정한다. Kim and Hopke (2004)의 연구에 의하면, 탄소성분은 자동차 오염원을 분류하는데 있어 중요한 확인자(marker)이기 때문에 디젤자동차와 가솔린자동차의 오염원으로 분리 확인하기 위해서는 반드시 분석하여야 한다고 언급한 바 있다. 각 분석방법에 대한 자세한 전처리 과정 및 분석과정은 이형우 등(2008)을 참고하기 바란다.

2.3 분석 정확도 평가

원소분석의 과정에서 장비에 대한 정도관리는 매우 중요하다. 정도관리는 정확도 분석과 정밀도 분석 평가로 나누어진다. 정확도 분석은 측정치의 참

Table 1. Analytical uncertainty of ICP-AES, IC and DRI/OGC analyzer.

ICP-AES			IC			DRI/OGC analyzer	
Species	RE(%)	CV(%)	Species	RE(%)	CV(%)	Species	CV(%)
Ba	2.25	1.26	Na^+	−1.69	1.07	OC1	6.78
Mn	−0.43	1.06	NH_4^+	9.55	0.23	OC2	4.19
Cr	2.25	1.26	K^+	1.20	1.98	OC3	5.83
Cd	1.25	1.90	Mg^{2+}	2.42	0.89	OC4	14.74
Zn	1.50	1.23	Ca^{2+}	3.29	2.72	OP	7.53
Fe	0.30	1.12	Cl^-	−4.99	2.57	EC1	10.12
Ni	0.43	3.09	NO_3^-	−1.69	12.54	EC2	14.26
Cu	−2.00	3.07	SO_4^{2-}	−4.46	5.48	EC3	23.18
Al	−1.00	2.13	–	–	–	–	–
V	1.00	0.75	–	–	–	–	–
Si	17.63	11.08	–	–	–	–	–
Pb	0.50	6.15	–	–	–	–	–
Ag	−3.67	3.87	–	–	–	–	–
Ti	−10.00	1.94	–	–	–	–	–

값(true value)에 대한 접근도를 나타내는 것이고, 정밀도 분석은 반복분석 시 자료의 변동 크기로 평가한다. 또한, 정확도는 상대오차(RE, relative error)로 평가되며, 정밀도는 측정값들의 상대표준편차(RSD, relative standard deviation)와 백분율 값인 변동계수(CV, coefficient of variation)로 나타낸다.

IC 및 ICP-AES 평가를 위하여, 시료의 농도수준과 비슷한 표준용액을 주입하고 분석하여 상대오차를 계산하였으며, 시료의 반복측정(n=3) 결과를 토대로 상대표준편차를 계산하였다. 탄소분석의 경우, 현재 OC/EC를 구분할 수 있는 표준시료가 존재하므로, 동일시료에 대한 반복측정(n=22)을 통하여 상대표준편차를 계산하였다(이형우 등, 2008). 표 1은 각 측정원소에 대한 상대오차와 상대표준편차를 나타낸 것이다. IC와 ICP-AES의 정확도는 전반적으로 양호한 수준을 나타내고 있으며, 정밀도 결과 역시 일부 원소를 제외하고 비교적 양호한 수준으로 나타내고 있다. 반면, DRI/OGC 분석기의 경우 전반적으로 양호한 수준으로 나타났지만, EC3의 경우에는 CV값이 23.2%로 비교적 높게 분석되었다.

2. 4 PMF 모델링

양행렬인자분석법인 PMF(Positive Matrix Factorization) 모델은 1990년 이후부터 활발히 사용된 인자분석(factor analysis)의 한 종류이다. 이 모델은 인자분석의 단점을 보완하기 위하여 개발되었다(Paatero and Tapper, 1994). PMF 모델은 인자의 분석 시 발생할 수 있는 음수의 인자부하량(factor loading)이 향상된 수학적 알고리즘을 통하여 항상 양의 값이 생성될 수 있도록 계산한다(남보현과 김동술, 2001). 상관행렬의 정보에 의존하는 것이 아니라 개개 자료의 최소 자승값이 최소가 되게 하는(least square minimization) 알고리즘을 가지고 있으며, PMF 모델식은 식(1)과 같다.

$$X=GF+E \quad (1)$$

위 식에서 X는 차원이 m×n 행렬구조를 갖는 자료로서 m은 시료의수, n은 분석 화학종의 수를 의미한다. 따라서 X 행렬은 하나의 시료에 대한 화학종의 농도로 구성된 행(row)과 채취된 각각의 시료로 구성된 열(column)의 구조로 이루어진다. G 행렬은 m×p 차원으로 표시되며, 각각의 시료에 대한 오염원의 기여도를 나타낸다. 또한 F 행렬은 p×n으로 표현되고, 오염원 분류표(source profile)를 의미한다. 앞에서 언급했듯이, 행렬 G 와 F의 값들은 항상 양의 값을 가진다. E는 잔차행렬(residual matrix)을 의미하며, 식(2)와 같이 표현할 수 있다. PMF 모델은 적절한 인자수를 결정하는데 유용하기 사용되는 Q값을 최소화하는 것을 기본 목적으로 한다. Q값은 식(3)에서와 같이 구할 수 있다. 여기서 σ_{ij}는 xii의 불확실도를 의미하며 연구자에 의해 결정된다. 연구자는 불확실도를 추정하는데 있어 개별 농도데이터에 가중치를 부과할 수 있다. 이점이 기존의 인자분석과 차별되는 PMF의 장점이라고 할 수 있다.

$$E_{ij}=X_{ij}-\sum_{h=1}^{p} G_{ih}F_{hj} \quad (2)$$

$$Q=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}(E_{ij}^2/\sigma_{ij}^2) \quad (3)$$

따라서 robust mode를 이용하여 이상치(outlier)와 극한값(extreme value)의 영향을 감소시켜 전체 자료의 왜곡 문제를 해결한다. 이 때 Q값은 식(4)와 같이 구할 수 있다.

$$Q=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}\left(\frac{e_{ij}}{h_{ij}\sigma_{ij}}\right)^2 \quad (4)$$

이 때 잔차가 표준편차 값의 4배를 초과하면, 불확실도 σ_{ij}는 시료의 농도 값에 대한 가중치를 감소시키기 위한 목적으로 증가하게 된다(오미석과 김동술, 2008). PMF와 같은 인자분석법은 모델링의 결과를 해석하기 쉬운 구조로 변경시키기 위하여 인자의 회전을 수행한다. 이 때 'FPEAK' 변수가 회전 자유도(rotational freedom)를 제어할 수 있는 역할을 한다(Paatero *et al.*, 2002; Song *et al.*, 2001). 보통 0.1의 단위로 −1.0에서 1.0까지의 FPEAK값을 이용하여 PMF를 수행하는데, FPEAK에 따른 Q값이 증가하기 시작할 때의 FPEAK를 선택한다(Lee *et al.*, 2002).

2.5 CPF (Conditional Probability Function) 방법론

Conditional Probability Function (CPF) 분석은 시료채취 지점에서 측정된 농도를 각 시료채취 기간의 풍향을 고려하여 오염원의 잠재적인 위치를 추정하는 분석방법으로, 모델식은 식(5)와 같이 표현할 수 있다(Perney *et al.*, 2006).

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

여기서 $n_{\Delta\theta}$는 전체자료에 대해 $\Delta\theta$의 풍향에서 불어오는 바람의 총 발생횟수를 나타내며, $m_{\Delta\theta}$는 동일한 풍향에서 적정 기준치를 초과할 때 발생하는 바람의 횟수를 의미한다. 오염물질의 농도에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 바람이라고 할 수 있다. 풍향과 풍속의 정도에 따라 오염물질의 단거리 및 장거리 이동이 가능하다. 따라서 CPF는 주요인자로 풍향 및 풍속을 고려하여, 대기질의 농도에 영향을 미치는 오염원의 위치를 확인하는데 있어 유용한 기술이다. 하지만 단지 연구지역의 기상자료를 사용하기 때문에 장거리에 위치한 오염원을 확인하는 것에는 한계가 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PMF 모델링 과정

PMF 모델링 결과를 신뢰성 있게 도출하기 위해서는 원자료(raw data)의 재구성이 이루어져야 한다. 본 연구에서는 $PM_{2.5}$의 오염원 확인과 기여도 추정을 위해 탄소성분 8종(OC1, OC2, OC3, OC4, OP, EC1, EC2, EC3), 이온성분 8종(Na^+, NH_4^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-})과 무기원소 13종(Ba, Al, Si, Fe, Mn, Pb, Cd, V, Ni, Zn, Cr, Ti, Ag)을 분석하였다. 총 104개의 시료에 대하여 분석된 총 29종의 화학성분을 이용하여 104×29 행렬 데이터를 작성하였다. 입력자료는 각 행(row)에 시료들이 위치하고, 열(column)에는 각 시료 분석항목들의 농도값이 위치하도록 원자료를 정리하는 방법인 Q-mode로 자료를 정리하였다. 분석된 자료에서 검출한계 이하의 값은 검출한계 값의 1/2로 대체하였으며, 결측된 자료는 해당 항목의 기하평균으로 대체하여 자료를 구성하였다(Lee *et al.*, 2002; Polissar *et al.*, 2001).

PMF 모델링 수행과정에 있어 두 가지의 입력자료를 요구한다. 첫 번째로, 각 시료에 대하여 분석된 화학성분 자료이고, 두 번째로 위의 분석된 자료에 대한 불확도를 담고 있는 자료이다. 이는 PMF 모델링을 수행함에 있어 각 자료에 가중치를 부여하는 역할을 한다. 검출한계 미만의 자료나 결측자료에 대해서는 불확도를 크게 함으로써 이들 자료의 가중치를 축소하고 모델결과에 현실성을 부여할 수 있다(오미석과 김동술, 2008). 본 연구에서 검출한계 미만의 자료와 결측치에 대해서는 큰 값의 상대 불확도를 적용하였다. 표 2는 PMF 모델링에 적용된 $PM_{2.5}$의 분석된 항목을 나타낸 것이다. 본 연구에서의 α(이상치 한계거리)는 2.0으로 설정하였고, 최적의 FPEAK은 0.0으로 도출하였다. PMF의 결과는 각각의 오염원의 종류와 기여도를 정량적으로 평가하기 위하여,

Table 2. Summary of $PM_{2.5}$ and 29 species mass concentrations obtained by PMF analysis.

Species	Concentration ($\mu g/m^3$)					Number of BDL[d] values (%)	Number of missing values (%)
	Min[a]	Percentile[b]			Max[c]		
		25	50	75			
$PM_{2.5}$	6.641	30.908	46.139	63.164	166.858	0 (0.0)	0 (0.0)
OC1	0.004	0.134	0.412	0.786	2.277	0 (0.0)	0 (0.0)
OC2	0.270	0.900	1.200	1.520	3.724	0 (0.0)	0 (0.0)
OC3	0.463	1.067	1.578	2.033	3.639	0 (0.0)	0 (0.0)
OC4	0.282	0.838	1.278	1.736	2.930	0 (0.0)	0 (0.0)
OP	0.001	0.654	1.256	2.265	12.377	3 (2.9)	0 (0.0)
EC1	0.634	1.631	2.138	3.256	8.727	0 (0.0)	0 (0.0)
EC2	0.017	0.171	0.231	0.318	0.954	0 (0.0)	0 (0.0)
EC3	0.005	0.027	0.039	0.048	0.285	0 (0.0)	0 (0.0)
Na^+	0.007	0.369	0.784	2.102	4.452	0 (0.0)	0 (0.0)
NH_4^+	0.036	1.101	2.782	4.600	17.643	2 (1.9)	1 (1.0)
K^+	0.023	0.177	0.395	0.665	2.076	0 (0.0)	4 (3.8)
Mg^{2+}	0.011	0.098	0.206	0.344	0.819	2 (1.9)	0 (0.0)
Ca^{2+}	0.035	0.394	0.894	2.053	4.763	1 (1.0)	4 (3.8)
Cl^-	0.001	0.154	0.571	1.878	4.858	0 (0.0)	0 (0.0)
NO_3^-	0.119	1.555	4.352	8.994	40.458	1 (1.0)	7 (6.7)
SO_4^{2-}	0.411	3.864	6.695	11.783	42.593	0 (0.0)	0 (0.0)
Ba	0.001	0.011	0.020	0.030	0.068	1 (1.0)	0 (0.0)
Mn	0.000	0.009	0.018	0.033	0.080	0 (0.0)	0 (0.0)
Cr	0.000	0.009	0.015	0.021	0.047	0 (0.0)	1 (1.0)
Cd	0.000	0.002	0.004	0.005	0.010	0 (0.0)	0 (0.0)
Zn	0.007	0.064	0.109	0.153	0.372	0 (0.0)	0 (0.0)
Fe	0.010	0.244	0.539	0.815	2.581	0 (0.0)	0 (0.0)
Ni	0.001	0.006	0.011	0.019	0.041	16 (15.4)	0 (0.0)
Al	0.021	0.069	0.234	0.402	6.251	1 (1.0)	0 (0.0)
V	0.000	0.002	0.005	0.008	0.020	14 (13.5)	0 (0.0)
Si	0.002	0.111	0.223	0.367	3.036	10 (9.6)	0 (0.0)
Pb	0.002	0.019	0.034	0.059	0.220	20 (19.2)	0 (0.0)
Ag	0.000	0.010	0.019	0.026	0.083	61 (58.7)	0 (0.0)
Ti	0.000	0.003	0.003	0.004	0.007	10 (19.2)	0 (0.0)

[a]Min : minimum value; [b]Percentile : % concentration distribution; [c]Max : maximum value; [d]BDL : below detection limit

scaling 상수를 이용하여 표준화시켜준다. 이때, scaling 상수는 $PM_{2.5}$ 질량농도와 추정한 오염원 기여도 값을 회귀분석하여 얻을 수 있다.

이 회귀분석 과정은 적정한 오염원의 수를 결정하였는가를 평가하는 지표로 사용될 수 있다. 만약 회귀분석의 결과 중에 scaling 상수가 음수 값을 가지면 너무 많은 오염원들을 선정한 것이며, 각 오염원 분류표와 대응하는 scaling 상수로 나누었을 때, 오염원 분류표의 합이 100% (1 μg/μg)을 초과한다면, 너무 적은 오염원을 선정한 것이다. 본 자료를 이용하여 모델링을 수행하고 구한 $PM_{2.5}$의 예측치와 실측치를 그림 2에 제시하였다. 모델을 통하여 얻은 R^2값은 0.90으로 높게 나타났다.

3. 2 오염원의 분류 및 기여도 추정

PMF 모델링 결과, $PM_{2.5}$에 대하여 총 12개의 오염원을 분류하였다. 먼저 오염원 분류하기 위한 과정으로서 반복적인 모델링을 작업을 통하여 최적의 인자수를 결정하였다. 이 후, 화학종의 농도와 분율, 통계적 분석 등의 분석을 바탕으로 각 오염원의 기본이 되는 주요 확인자(marker)를 바탕으로 하여 오염원의 확인작업을 수행하였다. 또한, Zhao and Hopke (2006)와 Kim *et al.* (2004)을 포함한 여러 참고문헌과 미국 EPA의 오염원 분류표인 SPECIATE 프로그램(EPA, 1999) 등의 자료를 이용하여 오염원을 분류하였다. PMF 모델과 같은 인자분석의 최대 단점은 각각의 오염원을 분리 및 확인할 때, 풍부한 오염원

분류표가 마련되어 있지 않아 오염원을 확인하는데 있어 어려움이 있다는 것이다. 따라서 정확한 확인작업을 위해서는 이와 관련한 충분한 문헌을 참고하여야 한다.

본 연구에서는 이전에 수행된 연구와는 달리 8종의 탄소성분(OC1, OC2, OC3, OC4, OP, EC1, EC2, EC3)을 분석하고 원자료(raw data)에 추가하였다. 탄소성분은 대기 중에 20~30%를 차지하는 것으로 알려져 있다. 따라서 탄소성분을 분석하는 것은 오염원을 확인하고 추정하는데 있어 반드시 포함되어야할 항목으로 사료된다. 특히, 탄소성분은 연소과정에서 주로 배출되며, 산업활동 및 기타 불법소각 연소 이외에도 자동차 오염원을 분류하는데 있어 중요한 확인자이다(Kim and Hopke, 2006). 본 연구에서는 OC1, OC2, OC3, OC4, OP, EC1, EC2, EC3의 탄소성분 분석을 통하여 보다 정확한 오염원분류표를 도출하였다. 특히, 이전 연구에서 단순히 단일 오염원으로 분류하였던 자동차 오염원을 디젤자동차 오염원, 가솔린자동차 오염원, 버스/고속도로 오염원으로 분류하였다. 다음은 각 오염원의 확인과정을 설명한 것이다.

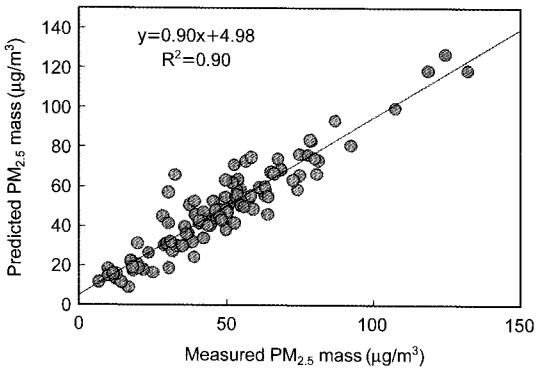

Fig. 2. Measured versus predicted $PM_{2.5}$ mass concentration.

우선 탄소성분을 주요 확인자로 하여 자동차오염원을 세부적으로 분류하였다. 그림 3은 $PM_{2.5}$의 자동차 오염원의 분류표를 나타낸 것이다. 특히 본 연구에서는 기존에 확인된 디젤자동차 오염원과 가솔린자동차 오염원 이외에도 버스/고속도로 오염원이 추가 분리되었다.

디젤자동차 오염원은 EC1 등의 농도가 높은 것이 특징이다. 본 연구에서도 EC1이 가장 높게 나타났으며 OC2, OC3, OP의 성분도 일부 파악되었다. 일반적으로 디젤자동차에서 배출하는 EC는 OC보다 높다고 언급하였다(Kim and Hopke, 2004). 그러나 Hutzicker *et al.* (1982)의 연구에 의하면, 디젤자동차의 경우에도 운행속도가 느리거나, 정지-운행을 반복하는 경우 OC의 농도가 EC보다 높다고 보고하였다. 일반적으로 우리나라에서 차량은 도로 대비 차량이 많기 때문에 정지-운행을 반복한다. 이러한 운행조건에 따라, 디젤자동차의 경우에도 OC가 배출될 것으로 사

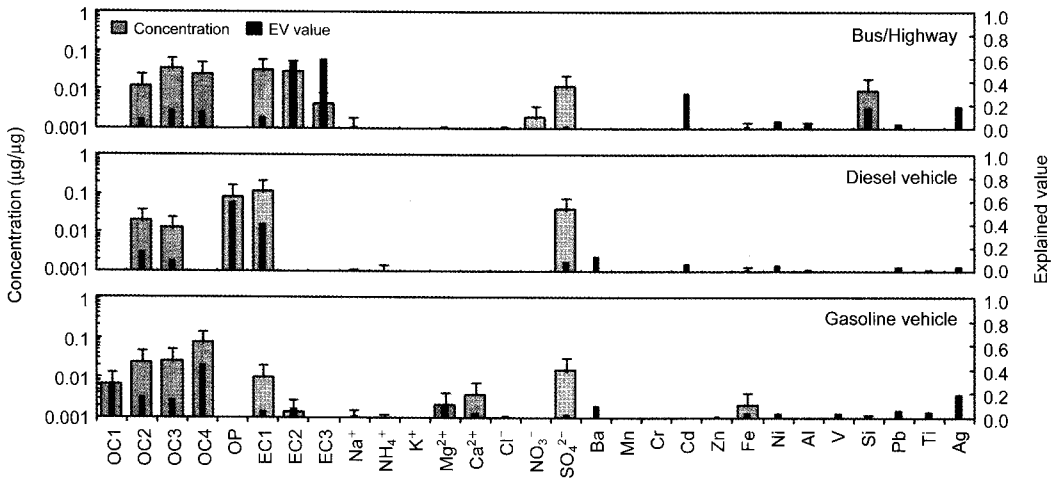

Fig. 3. Source profiles of the vehicles resolved from $PM_{2.5}$ in the study area.

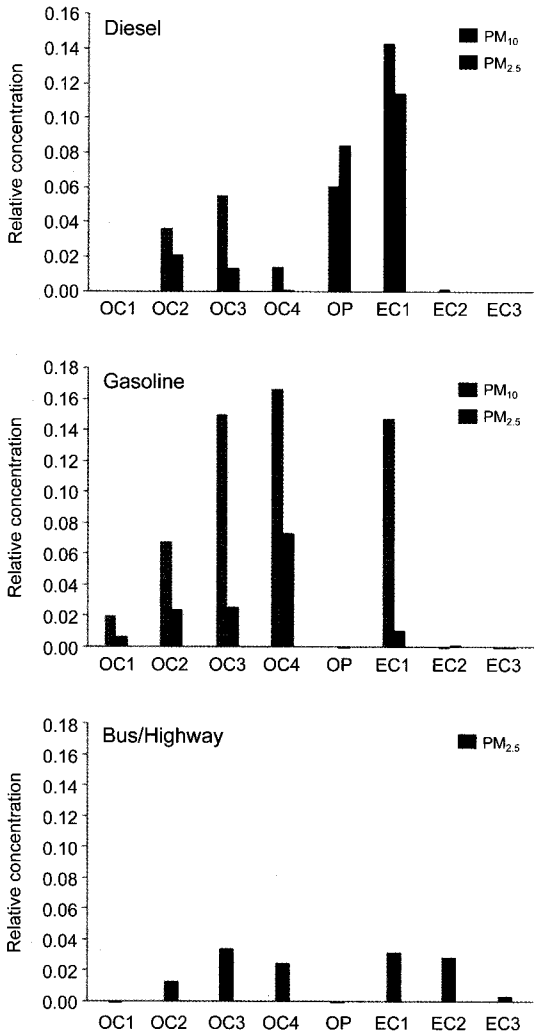

Fig. 4. Comparisons of relative carbon concentrations in each vehicle type.

료된다. 이와 같은 결과는 Zhao and Hopke (2006)의 연구와 대체로 유사한 경향을 보였다.

가솔린자동차 오염원은 OC1, OC2, OC3, OC4, EC1 등의 농도가 높게 나타났다. 가솔린자동차에서 배출되는 OC 성분은 대체적으로 EC 성분보다 높게 나타난다. 특히, OC 중에서도 OC3와 OC4가 높다고 알려져 있다(Kim and Hopke, 2004). 본 연구에서도 분석한 OC 중에서 OC3와 OC4의 농도가 높은 비율로 나타난 것을 확인할 수 있었다. 또한, Ca^{2+}과 Fe는 가솔린차량에서 사용하는 촉매제에서 발생한다고 알려져 있는데, 본 연구에서도 Ca^{2+}과 Fe 성분이 분석되었다(Zhao and Hpoke, 2004).

세 번째 자동차 오염원으로 분류된 버스/고속도로 오염원(Bus/Highway)은 OC3와 EC1이 높게 나타난다고 알려져 있다. Kim *et al.* (2004)이 발표한 연구에는 이와 관련한 내용을 설명하였다. Kim *et al.* (2004)의 연구에서도 OC3와 EC1이 높게 측정되었으며, 본 연구의 탄소성분 경향과 유사하게 나타났다. 또한, 본 연구지역의 CPF plot을 통하여 동쪽으로부터 영향을 받고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 본 연구지역 동쪽에 경부고속도로가 위치하고 있기 때문으로 사료된다(그림 7). 또한, 본 연구지역의 동쪽 1 km 이내에 대형차량인 버스차고지가 위치하고 있어, 버스/고속도로 오염원이 분리되었을 것으로 판단된다.

그림 4는 이형우 등(2008)의 PM_{10}에 대한 연구와 본 연구결과 도출된 $PM_{2.5}$의 디젤자동차, 가솔린자동차와 버스/고속도로 오염원의 탄소성분을 비교한 것이다. 디젤자동차 오염원의 경우, 이전 연구와 비교하였을 때 PM_{10}과 $PM_{2.5}$에서 EC1 성분의 농도가 가장 높게 나타난 것을 비롯하여 대체로 유사한 경향을 보였지만, OC3 성분이 다소 차이를 보였다. 가솔린자동차 오염원은 탄소성분의 경향이 매우 유사하게 나타났다. 버스/고속도로 오염원의 탄소성분 분율은 Kim *et al.* (2004)의 연구결과와 대체적으로 유사한 경향을 보였다.

그림 5와 같이 자동차관련 오염원 이외에 확인된 그 밖의 오염원으로는 9개 오염원(oil combustion, biomass burning, secondary sulfate, secondary nitrate, industrial related, Cl-rich, soil related, aged sea salt, coal combustion)이 확인되었다.

첫 번째 오염원은 OC2, OC3, EC1, SO_4^{2-}, Ni, V 등이 기여하는 것으로 나타나, 기름연소 오염원(oil combustion)으로 분류하였다. Ni, V의 경우는 기름연소의 확인자로 잘 알려진 원소이다(Lee *et al.*, 2002; Morawska and Zhang, 2002; Song *et al.*, 2001). 이러한 원소들은 경유나 B-C유 등의 연소에 의해 주로 배출된다고 하며(Hopke, 2000). 본 연구지역 주변에는 기름을 연료로 사용하는 많은 제조공장이 위치하고 있다.

두 번째 오염원은 생체량소각 오염원(biomass burning)으로 분류하였다. 일반적으로 생체량소각 오염원은 OC, SO_4^{2-}, NO_3^-, NH^+, K^+, Cl^-, Mg^{2+}, Ca^{2+}

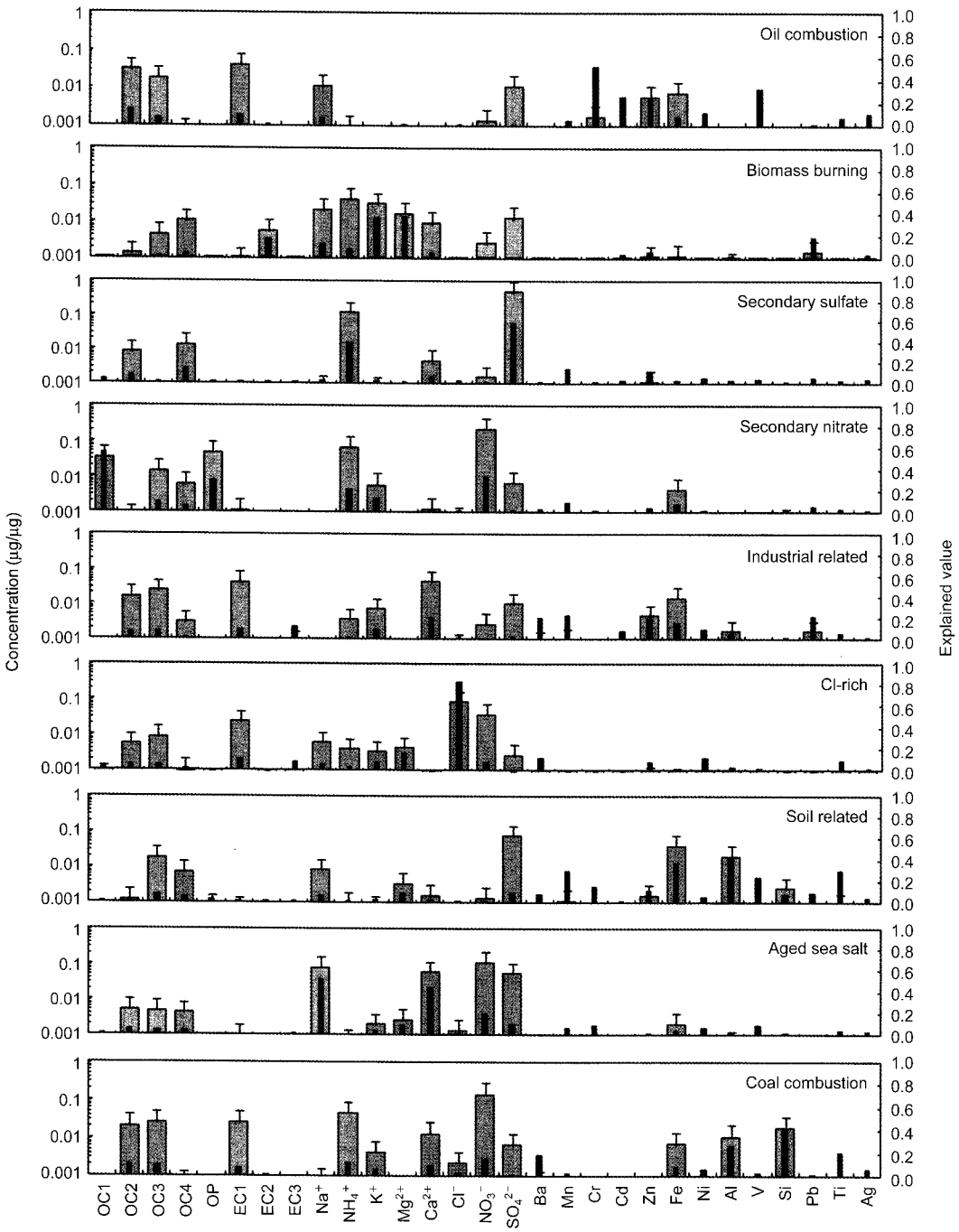

Fig. 5. Source profiles resolved from $PM_{2.5}$ sources in the study area.

등이 주요 확인자로 알려져 있다. 본 오염원에서도 이들 성분이 높게 나타났다. 생체량 소각은 불법적인 행위임에도 불구하고 연구지역을 포함하여 국내 도처에서 이루어지고 있다. 황인조와 김동술(2003)의

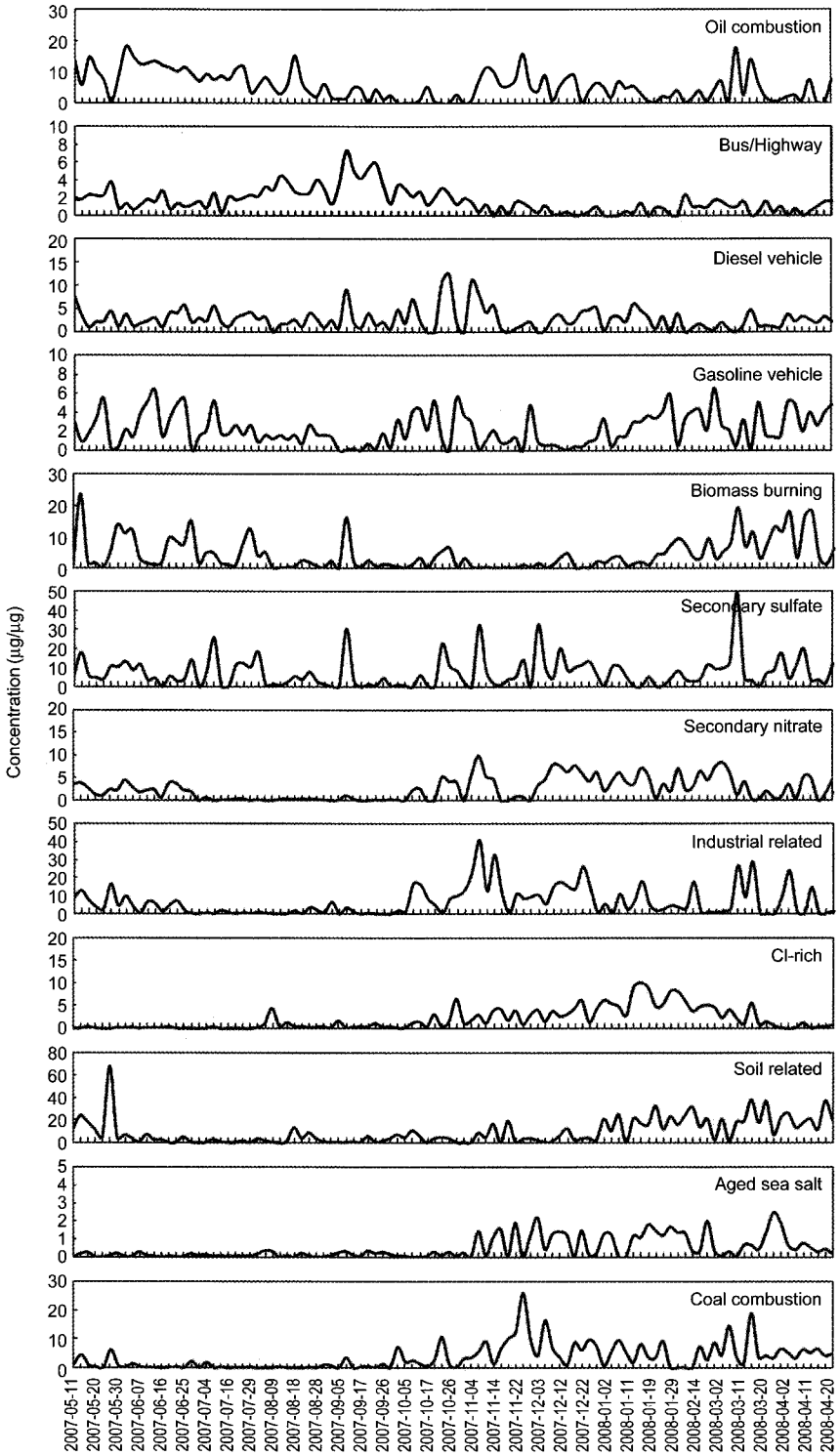

Fig. 6. Time series plots for each source contribution of $PM_{2.5}$.

연구에서는 그 당시 대규모 아파트의 건설현장에서 불법적으로 실시되는 불법소각과 관련한 생체량소각 행위가 빈번히 발생하고 있다고 언급하였다. 공사가 완료된 현재와 생체량 소각의 기여도를 비교한 결과, 그에 대한 영향이 감소하였음을 확인할 수 있었다.

세 번째 오염원은 NH_4^+, SO_4^{2-} 등이 주로 기여하는 것으로 조사되어, 2차황산염 (secondary sulfate) 오염원으로 분류하였다. 2차황산염 오염원의 경우, 국내뿐만 아니라 장거리 이동에 의하여 유입되는 오염원으로, 산업화가 활발히 진행되고 있는 중국의 영향이 매우 클 것으로 사료된다. 일반적으로 여름철에 기여도가 높게 나타난다고 알려져 있으며, 본 연구에서도 오염원에 대한 일별 기여도를 분석한 결과 역시 다른 계절보다 여름철에 높게 발생하였다(그림 6).

네 번째 오염원은 NH_4^+, NO_3^- 등이 주로 기여하는 것으로 조사되어, 2차질산염 (secondary nitrate) 오염원으로 분류하였다. 2차질산염 오염원은 2차황산염 오염원처럼 화학반응을 통하여 생성되는 오염원이며, 장거리 이동에 의하여 영향을 받을 수 있다. 일반적으로 겨울철과 봄철에 기여도가 높게 나타나며, 본 연구에서도 10월말 경의 늦가을 이후 기여도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다(그림 6).

다섯 번째 오염원은 OC2, OC3, EC1, Ca^{2+}, Zn, Fe 등이 높게 기여하여 산업관련 (industrial related) 오염원으로 분류하였다. 특히, Fe, Mg^{2+}, Ca^{2+} 등은 산업활동에 의하여 고정적으로 일정량 배출되는 것으로 알려져 있다(Polissar *et al.*, 2001). 본 연구지역 주변으로 각종 산업시설이 산재해 있는데, 이 시설들에서 배출되는 것으로 추정된다.

여섯 번째 오염원은 EC1, Cl^-, NO_3^- 등이 높게 나타났다. 이와 같은 오염원은 이전 연구에서는 확인되지 않았다. 따라서 화학성분 중에서도 Cl^- 성분이 월등히 높은 분율을 차지하고 있기에 Cl^- rich 오염원이라 명명하였다. 전체적인 화학성분의 분율을 살펴보면, OC2, OC3, EC1의 탄소성분이 발생하였기 때문에 Cl^-가 함유된 물질의 연소와 관련된 오염원이라고 사료된다. 또한, NO_3^-도 높은 분율을 보이는데, 이는 연소과정에서 연료나 고온에서 발생한 NO_x성분이 변환되어진 것으로 판단된다. 보다 정확한 오염원의 분류를 위해 Cl^- rich 오염원에 대한 심도 있는 연구가 필요할 것으로 사료된다.

일곱 번째 오염원은 Fe, Al, Si, Ca^{2+}, Mg^{2+} 등이 주로 기여하는 것으로 나타나 토양관련 오염원(soil related)으로 분류하였다. 이 오염원의 경우, 그림 6에서와 제시한 바와 같이 2007년 5월에 높은 농도가 나타났는데, 봄철 황사의 영향으로 판단된다.

여덟 번째 오염원은 aged sea salt 오염원으로 분류하였다. 이 오염원은 Na^+, Cl^-, SO_4^{2-}, Mg^{2+}, K^+, Ca^{2+} 등이 주성분으로 나타나는 오염원은 해염에 의한 것으로 알려져 있다(US EPA, 1999). 그러나 본 연구에서는 그림 6과 같이 Na^+, Ca^{2+}, NO_3^- 등이 높은 기여도를 보였다. 이는 대기 중의 해염성분이 화학반응을 통하여 변형되었을 것으로 사료된다. 변형된 오염원은 Aged sea salt라고 하는데, Na^+의 기여가 높은 것이 특징이다. Cl^-는 NaCl이 가스상 황산(H_2SO_4)과의 반응에 의해 Na_2SO_4로 변환되기 때문에 Cl^-가 고갈되어 기여도가 낮다(Lee *et al.*, 2002; Song *et al.*, 2001). 또한, 인위적인 활동에 의해서도 이와 같은 오염원이 발생된다. 겨울철 도로의 결빙을 방지하기 위하여 제설제로 소금을 사용하는 것이 aged sea salt 오염원에 기여하는 것으로 알려져 있다(Jeong *et al.*, 2008). 그림 6과 같이 제설 작업이 이루어지는 시점인 겨울철과 봄철 초반까지 이 오염원에 대한 기여도가 다른 계절에 비해 높게 나타났다.

아홉 번째 오염원은 OC, EC, Fe, Al, Si 등의 높게 나타나 석탄연소 오염원(coal combustion)으로 분류하였다. 석탄연소 오염원에서는 Fe, Al, Si, Ba 등이 주요 확인자로 알려져 있으며(Watson *et al.*, 2002;

Table 3. Relative contributions of each individual identified source to the $PM_{2.5}$.

Sources	Contribution	
	Average (%)	Standard deviation
Oil combustion	11.3	4.6
Bus/Highway	3.4	1.4
Diesel vehicle	5.8	2.4
Gasoline vehicle	4.7	1.8
Biomass burning	8.8	5.2
Secondary sulfate	15.1	8.2
Secondary nitrate	5.2	2.5
Industrial related	13.4	8.1
Cl-rich	4.1	2.4
Soil related	19.6	11.4
Aged sea salt	1.0	0.6
Coal combustion	7.4	4.5

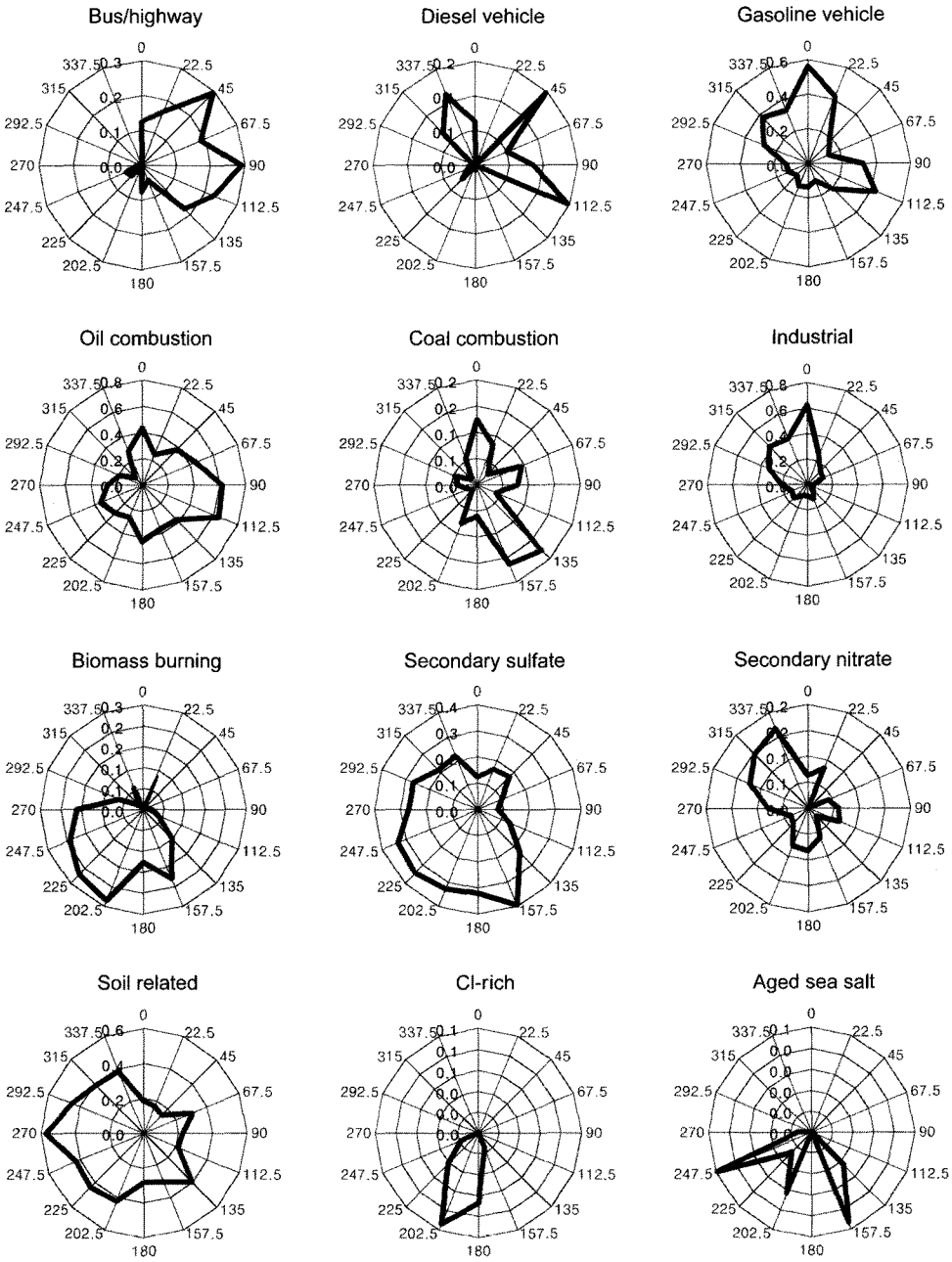

Fig. 7. CPF plots for the highest 20% of the mass contributions of $PM_{2.5}$.

Chow, 1995), 연소과정이기 때문에 다량의 탄소의 배출이 예상되었으며, 본 연구 결과에서도 높은 탄소 성분이 포함하고 있었다.

표 3은 각 오염원에 대한 기여율을 나타낸 것이다. 기름연소 오염원 11.3%, 버스/고속도로 오염원 3.4%, 디젤자동차 오염원 5.8%, 가솔린자동차 오염원

4.7%, 생체소각 오염원 8.8%, 2차황산염 오염원 15.1%, 2차질산염 오염원 5.2%, 산업관련 오염원 13.5%, Cl^- rich 오염원 4.1%, 토양관련 오염원 19.6 %, aged sea salt 오염원 1.0%, 석탄연소 오염원 7.4% 로 추정되었다. 토양관련 오염원의 기여율이 19.6% 로 단일 오염원으로는 가장 높은 기여도를 보였다. 이전 연구에서도 토양관련 오염원이 가장 높은 기여율을 차지하는 것으로 나타났다(이형우 등, 2008). 2차오염물질의 기여도는 20.3%로 전체의 1/5의 비율을 차지하는 것으로 나타나 이에 대한 관리방안이 마련되어야 할 것이다. 또한, 자동차 오염원의 기여도는 13.9%를 차지하였다.

3.3 CPF plot 적용

그림 7은 $PM_{2.5}$에 대한 오염원의 위치를 확인하기 위하여 CPF plot을 도식한 것이다. 본 연구지역의 기름연소 오염원의 CPF plot은 주로 동쪽방향이 오염원의 주유입방향으로 표시하고 있다. 본 연구의 시료채취 장소에서 남서쪽과 남동쪽으로 대기오염배출시설이 밀집해 있기 때문에 이와 관련한 연소와 산시설에서 기인한 오염물질의 유입이라고 사료되었다.

자동차 오염원들은 대체로 북쪽과 동쪽에서 유입되고 있었다. 가솔린자동차 오염원의 CPF plot은 북쪽과 동쪽을 오염원의 주 유입방향으로 나타내고 있다. 연구지역의 시료채취 장소에서 동쪽에는 남북방향으로 경부고속도로가 위치한 곳이기 때문에 차량에서 기인한 오염물질의 유입을 잘 설명하고 있다. 디젤자동차 오염원의 CPF plot은 가솔린자동차 관련 오염원과 유사하게 북쪽과 동쪽으로 넓게 오염원이 유입되어지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 시료채취 장소에서 동쪽에는 남북방향으로 경부고속도로가 위치한 곳이며 북서쪽 방향에는 1번국도와 42번국도가 교차하고 있다. 또한, $PM_{2.5}$에서 새롭게 추정된 버스/고속도로 오염원도 고속도로가 위치한 북동쪽 방향에서 오염원이 유입되어지고 있는 것을 확인할 수 있었다.

2차황산염 오염원 CPF plot은 남쪽과 서쪽에서 주로 유입되고 있다. 시료채취 장소를 기준으로 남서쪽 방향에 위치하고 있는 각종 대기오염시설이 배출한 SO_2 등의 오염물질에 의한 영향으로 판단된다. 또한, 이 오염원은 2차오염원으로서 장거리 이동에 의한 영향을 고려하여야 한다. 따라서 대규모 산업단지가 위치하고 있는 인천이나 중국으로부터 유입되었을 것으로 사료된다. 또한, 2차질산염 오염원 CPF plot의 경우도 북서쪽의 영향을 받고 있는 것을 확인할 수 있었다. 시료채취 장소 북서쪽에는 한국지역난방공사 수원지사 등이 위치하고 있으며, 이와 더불어 활발한 산업화가 진행 중인 중국에서의 장거리 영향도 포함한 것으로 사료된다.

토양관련 오염원의 CPF plot은 서쪽을 중심으로 북서쪽과 남동쪽 방향에서 주로 유입되고 있다. 본 연구기간 동안 시료채취 장소 북서쪽 방향으로 대규모 지하철공사가 진행 중이었다. 이와 관련하여 공사차량이 빈번하게 운행되고 있으며, 또한 공사로 인하여 비산먼지가 발생하였을 것으로 판단된다. 또한 토양오염원의 경우, 지역 및 광역규모로 이동하기에, 몽골, 중국 등의 영향도 있을 것으로 추정된다. CPF plot의 방향은 이러한 주변지역의 특성을 잘 반영하고 있다.

산업관련 오염원은 주로 북서쪽에서 유입되는 것으로 나타났으며, 석탄연소 오염원은 북동쪽과 남동쪽에서 오염원의 유입이 이루어지고 있었다. $PM_{2.5}$의 Cl^- rich 오염원은 남서쪽, aged sea salt는 서쪽과 남동쪽에서 유입된 것을 확인할 수 있었다. 이렇듯 CPF 모델은 해당 연구지역에서 영향을 미치는 오염원의 위치를 확인할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 지역에 한정된 오염원의 영향만을 추정할 수 있기 때문에 장거리 오염원의 위치를 파악하기 위해서는 PSCF 모델 등을 적용한 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 2007년 5월부터 2008년 4월까지 경희대학교 국제캠퍼스에서 채취한 $PM_{2.5}$ 자료를 이용하여 PMF 모델링을 수행하고, 연구지역에 영향을 미치는 오염원을 확인하고 그에 대한 정량적 기여도를 파악하고자 하였다. $PM_{2.5}$의 오염원은 최적의 오염원수인 총 12개의 오염원으로 분류할 수 있었다. 오염원별 기여도는 단일 오염원으로서 토양관련 오염원의 기여율이 19.6%로 가장 높은 기여도를 보였다. 2차황산염과 2차질산염 오염원을 포함한 2차오염물질의 기여도는 20.3%로 전체의 1/5의 비율을 차

지하는 것으로 나타났다. 또한, 자동차오염원의 기여도는 전체적으로 13.9%를 차지하였다. 디젤자동차가 5.8%와 가솔린자동차가 4.7%, Bus/Highway 오염원이 3.4%로 각각 분석되었다. 나머지 오염원에 대해서는 기름연소 오염원 11.3%, 생체소각오염원 8.8%, 산업관련오염원 13.5%, Cl^- rich 오염원 4.1%, 토양관련 오염원 19.6%, aged sea salt 오염원 1.0%, 석탄연소 오염원 7.4%로 추정되었다.

본 연구는 연구지역에 영향을 미치는 $PM_{2.5}$에 대한 오염원을 확인할 수 있었다. 그중 기존의 국내오염원 파악 연구에서는 분류되지 않았던 오염원들의 일부를 확인할 수 있었다. 무엇보다도, 차량오염원에서 디젤자동차와 가솔린자동차 오염원 이외에도 Bus/Highway 오염원을 분리할 수 있었다. 이것은 인위적인 오염원의 대표적 오염원인 차량오염원을 관리할 때, 합리적으로 대기질 관리방안을 마련할 수 있을 것으로 사료된다.

이 밖에도 20.3%의 기여도를 보이는 2차오염원의 관리가 필요할 것이다. 이 오염원의 관리를 위해서는 우선적으로 지역산업시설에서 배출하는 미세분진(현재는 TSP만을 규제)을 크기별로 규제관리할 뿐만 아니라 광화학반응으로 생성되는 2차분진의 동향도 파악하여야 한다. 이를 위해, 2차분진의 생성에 영향을 주는 가스상 오염물질의 제어가 필요할 것으로 판단되며, 국내외 장단거리 운송을 통해 생성되는 2차오염물질에 대한 정확한 평가 및 대책도 필요하다. 또한, 토양관련 오염원은 19.6%로 높은 기여율을 보이고 있는 바, 비록 자연적 오염원이 포함된 불특정 오염원이지만, 분진의 철저한 비산관리가 필요할 것으로 판단된다. 본 연구는 용인및 수원지역에서 $PM_{2.5}$ 오염원에 대한 정량적 관리 및 위해도 관리에 큰 도움을 줄 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 경기지역 환경기술개발센터 『용인시 대기환경 개선방안 연구(2008-III-1)』의 일환으로 수행되었으며 2008학년도 경희대학교 우수연구논문 장학금으로 지원받아 연구되었기에, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

남보현, 김동술(2001) 실내환경 중 PM-10 오염원의 패턴분류와 질량 기여도 추정에 관한 연구, 경희대학교 대학원 환경학과 석사학위 논문.

오미석, 김동술(2008) Cascade Impactor를 이용한 수원지역 부유분진 오염원의 정량적 추정에 관한 연구, 경희대학교 일반대학원 석사논문.

이형우, 이태정, 양성수, 김동술(2008) PMF 모델을 이용한 용인 · 수원 경계지역에서 PM_{10} 오염원의 확인과 상대적 기여도의 추정, 한국대기환경학회지, 24(4), 439-454.

차재두, 김동술(2005) 수원지역 대기 중 PM_{10} 농도 및 무기원소 성분의 장기간 특성연구, 경희대학교 대학원 환경학과 석사논문.

황인조, 김동술(2003) PMF 모델을 이용한 대기 중 PM-10 오염원의 정량적 기여도 추정, 한국대기환경학회지, 19(6), 719-731.

Chow, J.C., J.G. Watson, L.C. Pritchett, W.R. Pierson, C.A. Frizier, and R.G. Purcell (1993) The DRI thermal/reflectance carbon analysis system : description, evaluation and applications in US air quality studies. Atmospheric Environment, 27A(8), 1185-1201.

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

Dockery, D.W., C.A. Pope, X.P. Xu, J.D. Spengler, J.H. Ware, M.E. Fay, B. Ferris, and F.E. Speizer (1993) An association between air-pollution and mortality in 6 United States cities. New England Journal of Medicine, 329, 1753-1759.

Gauderman, W.J., R. McConnell, F. Gilliland, S. London, D. Thomas, E. Avol, H. Vora, K. Berhane, E.B. Rappaport, F. Lurmann, H.G. Margolis, and J. Peter (2000) Association between air pollution and lung function growth in southern California children. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 162, 1383-1390.

Hopke, P.K. (2000) A Guide to Positive Matrix Factorization, in Workshop on UNMIX and PMF as applied to $PM_{2.5}$. Edited by R.D. Willis, RTP, NC, EPA 600/A-00/048.

Hutzicker, J.J., R.L. Johnson, J.J. Shah, and R.A. Cary (1982) Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by a thermal-optical method, in: Particulate

Carbon: Atmospheric Life Cycle, edited by: Wolff, G.T. and Klimisch, R.L., Plenum Press, New York, NY.

Jeong, C.H., G.J. Evans, T. Dann, M. Graham, D. Herod, E.D. Zlotorzynska, D. Mathieu, L. Ding, and D. Wang (2008) Influence of biomass burning on wintertime fine particulate matter: Source contribution at a valley site in rural British Columbia, Atmospheric Environment, 42(16), 3684-3699.

Kim, E. and P.K. Hopke (2004) Comparison between conditional probability function and non-parametric regression for fine particle source directions, Atmospheric Environment, 38, 4667-4673.

Kim, E. and P.K. Hopke (2006) Characterization of fine particle sources in the Great Smoky Mountains area, Science of the Total Environment, 368, 781-794.

Kim, E., P.K. Hopke and Eric S. Edgerton (2004) Improving source identification of Atlanta aerosol using temperature resolved carbon fractions in positive matrix factorization, Atmospheric Environment, 38, 3349-3362.

Lee, J.H., Y. Youshida, B.J. Turpin, P.K. Hopke, R.L. Poirot, P.J. Lioy, and J.C. Oxley (2002) Identification of sources contributing to Mid-Atlantic regional aerosol, Air & Waste Manage. Assoc., 52(10), 1186-1205.

Morawska, L. and J. Zhang (2002) Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures, Chemosphere, 49, 1045-1058.

Paatero, P., P.K. Hopke, X.H. Song, and Z. Ramadan (2002) Understanding and controlling rotations in factor analytic models, Chemon. Intell. Lab. Syst., 60, 253-264.

Paatero, P. and U. Tapper (1994) Positive matrix factorization : A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, Environmetric, 5, 111-126.

Pekney, N.J., C.I. Davidson, L. Zhou, and P.K. Hopke (2006) Application of PSCF and CPF to PMF-Modeled Sources of $PM_{2.5}$ in Pittsburgh, Aerosol Science and Technology, 40, 952-961.

Polissar, A.V., P.K. Hopke, and R.D. Poirot (2001) Atmospheric aerosol over Vermont : Chemical composition and sources, Environ. Sci. & Technol., 35(23), 4604-4621.

Song, X.H., A.V. Polissar, and P.K. Hopke (2001) Source of fine particle composition in the northeastern US, Atmospheric Environment, 35(31), 5277-5286.

U.S. EPA (1999) SPECIATE Ver 3.1.

Watson, J.G., Z. Tan, J.C. Chow, E.J. Engelbrecht, E.M. Fujita, and W.E. Wilson (2002) Receptor modeling application framework for particle source apportionment, Chemosphere, 49, 1093-1136.

Zhao, W. and P.K. Hopke (2004) Source apportionment for ambient particles in the San Gorgonio wilderness, Atmospheric Environment, 38, 5901-5910.

Zhao, W. and P.K. Hopke (2006) Source identification for fine aerosols in Mammoth Cave National Park, Atmospheric Kesearch, 80, 309-322.