

PMF 모델을 이용한 용인-수원경계지역에서의 부유분진의 크기별 오염원 확인

Source Identification of Ambient Size-by-Size Particulate Using the Positive Matrix Factorization Model on the Border of Yongin and Suwon

오 미 석 · 이 태 정 · 김 동 술*

경희대학교 환경·응용화학대학 대기오염연구실 및 환경연구센터

(2008년 11월 10일 접수, 2009년 3월 12일 채택)

Mi-Seok Oh, Tae-Jung Lee and Dong-Sool Kim*

*College of Environment & Applied Chemistry and Center for Environmental Studies,
Kyung Hee University-Global Campus*

(Received 10 November 2008, accepted 12 March 2009)

Abstract

The suspended particulate matters have been collected on membrane filters and glass fiber filters by an 8-stage cascade impactor for 2 years (Sep. 2005~Sep. 2007) in Kyung Hee University-Global Campus located on the border of Yongin and Suwon. The 20 chemical species (Al, Mn, Si, Fe, Cu, Pb, Cr, Ni, V, Cd, Ba, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, and SO₄²⁻) were analyzed by an ICP-AES and an IC after performing proper pre-treatments of each sample filter. Based on these chemical information, the PMF receptor model was applied to identify the source of ambient size-by-size particulate matters. The receptor modeling is the one of the statistical methods to achieve reasonable air pollution management strategies. A total of 10 sources was identified in 9 size-ranges such as long-range transport, secondary aerosol, NH₄NO₃ related source, coal combustion, sea-salt, soil, oil combustion, auto emission, incineration, and biomass burning. Especially, the secondary aerosol source assorted in fine and coarse modes was intensively studied.

Key words : Cascade impactor, PMF, Source contribution

1. 서 론

미세분진을 포함한 대기 중 부유분진은 인체의 위

해성뿐만 아니라 스모그 현상을 유발하거나 시정에 영향을 주어 체감오염도를 증가시킨다. 또한, 미세분진이 대기 중에 존재할 경우 태양 복사에너지의 균형을 깨트리면서 지구 냉각화와 같은 기후변화 문제를 초래하기도 한다(Poissar *et al.*, 2001). 이처럼 대기환경이나 기후변화에도 영향을 미치는 입자상 오염물

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

질은 대기오염 문제를 해결하고 대기질을 개선하는데 있어 중요한 관리대상물질 중의 하나이다. 분진은 발생기원에 따라 입자의 크기, 농도, 밀도, 흡습성 등의 물리적 특성과 중금속, 수용성, 성분의 함량 등 화학적으로 다양한 특성을 가진다(Hidy, 1972). 분진은 중금속, 황산염, 질산염, 유기화합물 등을 포함하고 있으며, Cd, Cr, Ni, As, Be 등의 발암성 성분과 인체에 심각한 유해성은 없더라도 Ca, Na, Mg, Si 등과 무기원소 성분을 포함하고 있다. 입경에 따른 분진의 크기는 호흡기 내 침착 및 가시도와 밀접한 관련이 있으며, 대기질 및 인체의 건강 측면에서 중요하게 고려되어지고 있다(John *et al.*, 1990; Appel *et al.*, 1985).

분진의 인체 및 환경에 대한 영향을 평가하고 분진의 저감 및 관리방안을 모색하기 위해서는 기본적으로 대기 중 분진의 물리적 크기분포와 관련된 연구를 수행하여야 하며, 더불어 분진의 입경별 화학조성을 파악해야 한다. 또한 수용방법론을 이용하여 입경별 분진의 오염원을 정성적으로 확인하고 오염원별 기여도를 정량적으로 평가할 필요성이 있다. 수용방법론은 각종 응용통계학을 기반으로 한 계량화학적(chemometrics) 분석기술로서, 대기 중 수용체(receptor)를 기반으로 가스상 및 입자상 오염물질의 물리 화학적 특성을 분석한 후, 분석한 자료를 바탕으로 수용체 대기질에 영향을 미치는 오염원을 확인하고 기여도를 추정하는 합리적인 대기오염 관리방안이다.

본 연구에서는 2005년 9월부터 2007년 9월까지 cascade impactor를 이용하여 입경범위를 9단계(back-up stage 포함)로 분류하여 입경에 따른 분진의 질량 농도를 측정하였으며, 분진시료 중의 무기원소와 이온성분을 분석하여 입경에 따른 분진의 화학적 특성을 파악하였다(오미석 등, 2008b). 본 연구는 수용방법론 중 오염원분류표(source profile)가 존재하지 않는 우리나라의 실정에 적합한 방법론인 PMF 모델(positive matrix factorization)을 응용하였으며, PMF 모델에 의해 산출된 결과를 통해 본 연구지역에 존재하는 크기별 분진 오염원의 존재를 확인하고자 하였다.

2. 연구 내용 및 방법

2.1 시료채취

시료채취는 2005년 9월부터 2007년 9월까지 경기

도 용인시와 수원시 경계에 위치한 경희대학교 공과대학 옥상에서 이루어졌다. 본 지역은 대기질을 대표할 수 있는 대표성을 지니고 있으며, 주변의 장애물 또는 물리적인 환경의 영향을 최소화할 수 있는 지점이다. 본 연구지역은 경기도 중남부에 위치하고 있으며(TM 좌표: 207.0, 418.8), 북쪽으로는 용인시 수지구와 의왕시, 동쪽으로는 기흥구, 남쪽으로는 화성시 태안읍과 접해 있으며, 서쪽으로는 안산시와 인접해 있다. 시료채취에 장소에 대한 자세한 사항은 다음의 문헌을 참고할 수 있다(오미석, 2008a).

본 연구지역 주변의 대기오염 배출업소는 2007년 말 기준 수원시와 용인시의 경우 각각 181개 업소로 조사되었다(수원시, 2008; 용인시, 2008). 본 연구지역의 대기질에 영향을 미치는 오염원은 고속도로, 국도, 지방도로 등을 통행하는 차량에 의한 선오염원과 다양한 규모의 제조공장 등에서 사용하는 연료, 주거지역의 취사 및 난방연료 사용에 따른 점·면 오염원, 그리고 노천소각, 대규모 공사현장 등에서 발생하는 불특정 오염원(fugitive source) 등으로 생각할 수 있다. 본 연구지역 주변에는 매우 다양한 형태의 오염원이 존재하여 대기질에 영향을 미친다고 보고되고 있다(황인조, 2003).

연구기간 동안의 계절별 평균 풍속과 풍향을 조사하였다. 봄철 주풍향은 서풍(18%), 서북서풍(10%) 순으로 조사되었으며, 평균 풍속은 2.2 m/s이었다. 여름철 주풍향은 서풍(14%), 서서남풍(7%), 동풍(6%) 등 다양하게 관측되었으며, 평균 풍속은 1.9 m/s로 조사되었다. 가을철의 경우, 주풍향이 서북서풍(11%), 동풍(8%)이었으며, 평균 풍속은 1.8 m/s로 조사되었다. 겨울철 주풍향은 서북서풍(20%), 서풍(16%), 북북서풍(11%)이었으며, 평균 풍속은 1.7 m/s로 조사되었다. 연구기간 동안의 황사 발생은 2005년 2차례(11월 6일, 11월 7일), 2006년 11차례(3월 11일, 3월 13일, 3월 28일, 4월 7일~4월 9일, 4월 18일, 4월 23일~4월 24일, 4월 30일, 5월 1일), 2007년 10차례(2월 14일, 3월 6일, 3월 27일, 3월 28일, 3월 31일, 4월 1일, 5월 8일, 5월 9일, 5월 25일, 5월 26일)로 보고되었다(기상청, 2006~2008).

2.2 시료채취 및 분석 방법

부유분진의 채취는 공기역학직경(aerodynamic diameter)에 따라 분진을 크기별로 채취하기 위해 8단

의 low volume air sampler인 8-stage cascade impactor (Anderson사, Series 20-800)를 사용하였다. Cascade impactor의 각 단의 채취직경은 공기역학직경으로 첫 번째 단은 9 μm 이상의 입자가 채취되며 순차적으로 5.8~9.0 μm , 4.7~5.8 μm , 3.3~4.7 μm , 2.1~3.3 μm , 1.1~2.1 μm , 0.7~1.1 μm , 0.4~0.7 μm 입자가 채취된다. 마지막 단인 backup 여지에는 0.4 μm 이하의 입자가 채취된다. 본 연구에서는 2005년 9월부터 2007년 9월까지 분진시료를 연속적으로 채취하였으며, 이화학적 분석에 요구되는 충분한 시료를 얻기 위하여 약 14일 정도 샘플러를 가동하였다. 각 단에서 사용한 필터, 채취분진의 항량 및 칭량, 샘플러의 가동조건 및 보정 등은 오미석 등(2008b)을 참고할 수 있다.

필터에 채취한 분진의 무기원소 분석을 위하여, 미국 EPA가 고시한 CWA (Clean Water Act)의 microwave 전처리법을 응용하였으며, Questron (Questron사, Model Q-15 MicroPrep)을 이용한 질산-염산 전처리 방법을 사용하였다. 채취한 시료를 일정한 크기로 절취하여 PFA liner에 넣은 후 61% 질산 7 mL와 35% 염산 3 mL를 가한 후 power 4와 3에서 각각 5분씩 가온하여 무기원소 성분을 추출하였다. 또한 수용성 이온성분은 필터를 초순수에 침적시켜 초음파 추출기를 사용하여 이온성분을 추출하는 전처리 방법을 이용하였다. 이온분석을 위한 자세한 전처리 과정 및 분석과정은 오미석 등(2008b)을 참고할 수 있다.

전처리가 끝난 시료는 ICP-AES 분석법 (DRE ICP, Leeman Labs Inc)을 이용하여 Al, Mn, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, Pb, Si 등 12개의 무기원소 성분을 분석하였다. 한편 추출된 수용성 이온성분의 농도를 분석하기 위해서는 이온크로마토그래피 (Dionex사, Model DX-400)를 사용하였다. 양이온의 경우 Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 의 5개 항목을, 음이온의 경우 NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- 의 3개 항목을 분석하였다. 또한, ICP-AES와 IC를 이용한 분석에서 분석조건을 검토하기 위해 일정한 주기로 시료의 농도수준과 비슷한 표준용액을 주입하였으며, 표준용액 농도 분석치를 통해 상대오차 (RE, Relative error)를 계산하여 정확도를 확인하였으며, 시료의 반복측정 ($n=3$) 결과를 토대로 상대표준편차 (RSD, Relative standard deviation)와 백분율 값인 변동계수 (CV, Coefficient of variation)를 구함으로써 분석에 대한 정밀도를 확인하였다. 표 1에는

Table 1. Analytical uncertainty of ICP-AES and IC.

Species	ICP-AES		Species	IC	
	RE (%)	CV (%)		RE (%)	CV (%)
Ba	2.25	1.26	Na^+	-1.69	1.07
Fe	0.30	1.12	NH_4^+	9.55	0.23
Al	-1.00	2.13	K^+	1.20	1.98
Si	17.63	11.08	Mg^{2+}	2.42	0.89
Mn	-0.43	1.06	Ca^{2+}	3.29	2.72
Ni	0.43	3.09	Cl^-	-4.99	2.57
Cu	-2.00	3.07	NO_3^-	-1.69	12.54
Cd	1.25	1.90	SO_4^{2-}	-4.46	5.48
V	1.00	0.75			
Pb	0.50	6.15			
Cr	2.25	1.26			
Zn	1.50	1.23			

각 측정 원소별 상대오차와 변동계수를 나타내었다. 측정 정확도를 보면 ICP-AES에서 Si의 상대오차 값만이 10%를 초과하며, IC에서는 NH_4^+ 의 상대오차 값이 9.55%로 비교적 높은 수치를 나타내지만, 전반적으로는 양호한 수준을 나타내고 있다. 측정 정밀도 결과를 보면 ICP-AES에서는 Si의 CV (%)값은 11.08%로 비교적 큰 값을 가지며, IC에서는 NO_3^- 가 12.5%로 큰 값을 나타내었다. Si의 경우 ICP-AES에서 분석의 정확도, 정밀도 모두 상대적으로 낮게 나타났다. Si 측정의 경우 ICP-AES보다 다른 측정장치를 사용한다면 더욱 신뢰성 있는 결과를 산출해 낼 수 있을 것이라 사료된다.

2.3 PMF 분석

인자분석 (factor analysis)은 해석하기 난해한 다차원의 측정 변수들을 물리적으로 해석가능한 저차원의 인자수로 변환하는 차원축소 과정이다. 인자분석은 대기연구 분야에서도 입자 중 화학성분 간의 상관관계를 평가하고 상관성이 높은 화학성분들의 그룹을 도출하여 관련 오염원을 확인하는 데 주로 사용되고 있다. 하지만 인자분석은 공분산 행렬에만 의존하여 불충분한 정보의 제공, 음수 (negative value)의 인자부하량 (factor loading) 출현, 인자의 회전시에 발생하는 모호성 등 물리적으로 완벽한 인자해석의 한계를 가지고 있다 (황인조 등, 2001). 이러한 인자분석의 단점을 극복하기 위해 기존의 인자분석보다 진보된 PMF 방법론이 개발되었다 (Paatero and Tapper, 1994).

PMF의 경우 인자부하량이 항상 양의 값으로 계산되며, 상관행렬의 정보에 의존하는 것이 아니라 개개 자료의 최소자승값이 최소가 되는(least square minimization) 알고리즘에 의존한다. 즉 PMF는 개개 자료에 대한 오차추정 정보에 의존한다. PMF 모델식은 식(1)과 같이 표현할 수 있다.

$$X=GF+E \text{ or } x_{ij}=\sum_{k=1}^p g_{ik}f_{kj}+e_{ij} \quad (1)$$

여기서, $X(m \times n)$ 는 n 개의 시료수에 대한 m 개의 분석 화학종을 행렬로 나타낸 것이다. G 행렬($n \times p$)은 인자점수(factor score)로서 각각의 시료에 대한 오염원의 기여도를 나타낸다. 또한 F 행렬($p \times m$)은 오염원분류표(source profile)을 나타내며 E 는 잔차행렬(residual matrix)을 의미한다. PMF에서 행렬 G 와 F 의 값들은 항상 양의 값을 가지며 Q 값을 최소화하여 얻을 수 있다. PMF 모델에서 Q 값은 적정수의 인자수를 결정하는 데 유용하게 사용된다. Q 값은 식(2)에서와 같이 구할 수 있다.

$$Q=\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{(x_{ij}-g_{ik}f_{kj})^2}{\sigma_{ij}^2}=\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}}\right)^2 \quad (2)$$

여기서, σ_{ij} 는 x_{ij} 의 불확도를 의미한다. 불확도는 모델 사용자의 의해 추정되며, 개별 농도데이터에 가장치를 부과할 수 있다. 이점이 기존의 인자분석과 차별되는 PMF의 장점이라고 할 수 있다.

PMF 분석결과에서 중요한 변수는 EV값(explained variation value)으로 이 값은 각 인자의 요소들이 X 행렬의 행 또는 열을 어느 정도 설명하는가를 의미하며, EV 분류표(EV profile)는 오염원의 초기 정성적 분류에 이용된다. EV값은 무차원 값으로서, k 번째 인자에서 j 번째 화학종에 대한 EV값은 식(3)으로 계산할 수 있다.

$$EV_{kj}=\frac{\sum_{i=1}^n |G_{ik}F_{ki}|/S_{ij}}{\sum_{i=1}^n \left(\sum_{h=1}^p |G_{ih}F_{hj}|+|E_{ij}|\right)/S_{ij}} \quad (3)$$

여기서, $k=1, \dots, p$ 이며, S_{ij} 는 j 번째 시료 중 i 번째 화학종 X_{ij} 의 표준편차를 의미한다. EV값은 0~1 사이의 값을 취하며, EV_{kj} 값이 1에 수렴할수록 X 행렬의 j 번째 화학원소가 k 번째 오염원을 완벽하게 설

명한다는 것을 의미한다. 반면 EV_{kj} 값이 0에 접근할수록 오염원의 확인이 미흡하다는 것을 의미한다(황인조 등, 2001; Lee *et al.*, 1999; Paterson *et al.*, 1999; Juntto and Paatero, 1994). 비록 PMF 방법론이 다른 수용방법론과 비교하여 복잡한 분석절차를 거치지만, 개개의 자료에 가중치를 두어 현실성 있는 정보를 제공할 수 있으며 오염원을 확인하고 기여도를 규명하는 데 개선된 해를 얻을 수 있다. 이러한 이유로 PMF 모델은 대기오염분야에서 널리 응용하고 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분진의 질량 및 화학원소 농도분포

본 연구지역에서 2005년 9월부터 2007년 9월까지 2년 동안 저유량 다단분진채취기인 8단의 cascade impactor로 측정된 분진의 총 시료 개수는 32 set이다. 각 시료는 이화학적 분석에 요구되는 충분한 시료를 얻기 위하여 약 14일간 연속 측정하였다. 측정기간 중 각 화학종들의 입경별 농도분포를 표 2에 나타내었다. 무기원소의 경우 전 입경범위에서 Fe의 평균농도가 660 ng/m³으로 가장 높게 분석되었으며, Al 388.1 ng/m³, Si 364.4 ng/m³, Zn 127.9 ng/m³, Ni 107.0 ng/m³, Pb 106.8 ng/m³로 분석되었다. 반면 Ba 38.4 ng/m³, Mn 31.8 ng/m³, Cu 72.7 ng/m³, Cd 12.8 ng/m³, V 54.8 ng/m³, Cr 54.8 ng/m³ 등의 원소들은 미량으로 존재하였다. 무기원소들의 입경별 농도분포를 통해 각 미량금속의 위해성 측면에서의 중요도뿐만 아니라 각 오염원에 의한 건강 영향까지 평가가 가능하다.

Ba, Fe, Al, Si, Mn 등의 원소 농도는 거대입자 영역(coarse mode)에서, Ni, Cu, Cd, V, Pb, Cr, Zn 등의 원소 농도는 미세입자 영역(fine mode)에서 보다 높게 조사되었다. 전자의 경우 주로 토양 등의 자연적인 오염원으로부터 영향을 받았으며 후자의 경우는 인위적인 오염원으로부터 주로 발생되었음을 짐작할 수 있다. 이온성분의 평균 농도는 SO₄²⁻ 9,242.9 ng/m³, NO₃⁻ 7,345.9 ng/m³, NH₄⁺ 2,807.8 ng/m³, Ca²⁺ 2,111.8 ng/m³, Na⁺ 1,874.8 ng/m³, Cl⁻ 1,653.4 ng/m³, Mg²⁺ 799.2 ng/m³, K⁺ 544.1 ng/m³ 순이었다. SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺가 전체 측정된 이온의 대부분을 차지하고 있

Table 2. Average component concentration (ng/m³) for each size range.

Size (μm)	Stage/Size range									Fine <2.1	Coarse >2.1	Total
	0 >9.0	1 5.8~9.0	2 4.7~5.8	3 3.3~4.7	4 2.1~3.3	5 1.1~2.1	6 0.7~1.1	7 0.4~0.7	Back <0.4			
Ba	5.3	4.9	3.1	5.4	5.4	5.3	2.8	2.2	6.3	16.6	21.7	38.4
Fe	181.8	131.8	62.1	111.4	118.3	81.1	45.8	73.7	42.6	243.2	422.8	666.0
Al	104.7	85.0	52.5	62.4	60.4	54.3	43.6	46.4	34.2	178.5	209.6	388.1
Si	79.9	71.1	42.7	67.7	46.2	43.1	29.2	20.8	23.6	116.7	247.7	364.4
Mn	5.8	4.5	3.4	4.8	3.1	4.0	4.2	3.5	2.1	13.8	18.0	31.8
Ni	14.9	15.5	14.0	12.0	14.3	13.8	12.7	16.8	10.6	54.0	53.1	107.0
Cu	10.0	11.3	11.6	8.7	10.4	12.0	9.3	9.0	10.6	41.0	31.8	72.7
Cd	1.5	1.4	1.5	1.7	1.6	1.8	1.8	1.7	1.5	6.9	5.9	12.8
V	1.8	2.2	1.9	2.8	2.2	2.6	1.5	2.3	2.8	9.2	7.0	16.2
Pb	12.5	12.5	19.0	20.7	15.6	19.1	20.9	16.2	19.2	75.5	31.2	106.8
Cr	9.0	5.3	5.0	7.2	13.6	6.6	5.8	5.3	13.2	30.9	24.0	54.8
Zn	8.3	5.2	3.4	5.6	8.3	18.5	18.9	13.8	56.1	107.3	20.6	127.9
Na ⁺	186.9	158.8	124.8	153.1	168.0	154.6	154.3	132.2	641.5	1,082.6	791.7	1,874.8
NH ₄ ⁺	108.6	84.0	71.1	74.6	113.6	374.6	877.6	888.5	215.4	2,356.0	451.8	2,807.8
K ⁺	35.6	37.5	27.8	23.6	29.8	51.1	144.7	112.1	82.0	389.9	154.3	544.1
Mg ²⁺	94.1	77.9	70.5	80.6	82.8	86.3	106.5	87.1	113.4	393.3	405.9	799.2
Ca ²⁺	347.2	246.8	185.8	201.5	222.2	217.0	244.0	217.3	229.8	908.3	1,203.5	2,111.8
Cl ⁻	178.1	128.4	69.4	99.9	135.7	161.2	236.7	279.9	364.1	1,041.9	611.5	1,653.4
NO ₃ ⁻	608.1	430.2	295.9	516.9	549.2	939.6	1,466.3	1,441.2	1,098.4	4,945.5	2,400.4	7,345.9
SO ₄ ²⁻	288.0	210.6	95.3	178.0	323.5	977.4	2,166.1	2,120.1	2,884.0	8,147.6	1,095.3	9,242.9
PM ^a	11.4	6.2	3.2	5.9	5.3	6.4	8.4	9.3	7.7	31.8	32.0	63.8

^aUnit: μg/m³

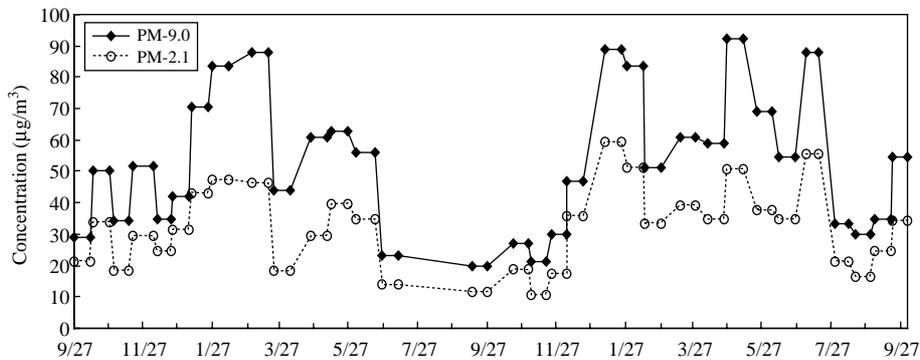


Fig. 1. Variation of PM-9.0 and PM-2.1 concentration for 2 years.

었다. Mg²⁺, Ca²⁺을 제외한 대부분의 이온성분은 미세입자 영역으로 치우친 농도분포 경향을 보이고 있음을 확인할 수 있었다.

측정기간 동안의 PM-2.1과 PM-9.0의 농도변화 추이는 그림 1과 같다. 이 그림은 공기역학적경 2.1 μm 이하와 9 μm 이하의 분진의 농도에 대한 시계열 변

화 추이를 보여주고 있다. PM-9.0과 PM-2.1의 농도 변화는 비슷한 양상을 보인다. 대체로 겨울철인 12월, 1월, 2월에 높은 농도를 보였으며, 연 중 강수량의 50% 이상을 차지하는 여름철의 분진 농도가 낮게 조사되었다. 분진의 최고 농도는 2007년 4월 측정기간 중에 나타났는데, 이 기간 동안 황사가 발생

하였다.

3. 2 PMF 모델링 조건

PMF를 이용하여 오염원을 정성적으로 확인하기 위해서는 원자료(raw data)를 재구성하여야 한다. 본 연구에서는 cascade impactor를 통해 측정된 분진의 입경별로 분석된 무기원소 12종(Ba, Al, Si, Fe, Mn, Cu, Pb, Cd, V, Ni, Zn, Cr)과 이온성분 8종(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})으로 구성된 32×20 행렬 데이터를 각 단별(입경 범위별)로 준비하였다. 자료의 구성은 각 행(row)에 시료들이 위치하고, 열(column)에 화학분석종들의 농도값이 위치하도록 정리하는 Q-mode 방법을 사용하였다.

분석된 화학종 중에는 결측자료와 검출한계 이하의 자료가 존재한다. 이러한 자료가 많을 경우 항목을 모델링에서 제외하는 것이 가장 바람직한 방법이나, 일부가 포함된 경우 적합한 방법을 이용하여 결측치를 추정할 수 있다. 본 연구에서는 검출한계 이하의 값에 대해서는 검출한계 값의 1/2로 대체하며, 결측치에 대해서는 해당 화학종의 기하평균으로 대체하는 방법(Lee *et al.*, 2002; Polissar *et al.*, 1998)을 사용하였다. PMF 모델링을 실시하는 데 있어 2가지의 입력자료를 필요로 한다. 한 가지는 측정 분석한 자료이고, 다른 한 가지는 이들 자료에 대한 불확도 자료이다. 이는 PMF 모델링 실행시 각 자료에 가중치를 부여하는데, 검출한계 미만의 자료나 결측자료에 대해서는 불확도를 크게 함으로써, 이들 자료의 가중치를 감소시키고 모델결과의 현실성을 부여할 수 있다.

오차추정 과정에서 불확도 S_{ij} (error)는 식(4)와 같이 계산할 수 있다(Polissar *et al.*, 1998). 불확도를 계산하기 위해서 오차분율(fractional error)을 사용하는데, 이는 식(4)의 k에 해당한다. 아래 식(4)에서 MDL은 검출한계를 의미하며, x_{ij} 는 i번째 시료의 j번째 화학종의 농도를 의미한다. 일반적으로 측정농도가 증가함에 따라 분석 불확도(analytical uncertainty)도 비례하여 증가하기 때문에, 이 둘사이의 선형관계를 통해 k를 추정할 수 있다(Kim *et al.*, 2005).

$$S_{ij}=[MDL]/3+k \times X_{ij} \quad (4)$$

본 연구에서도 식(4)을 이용하여 불확도를 계산하였으며, 검출한계 미만의 자료와 결측치에 대해서는

큰 값의 오차분율을 할당하였다.

오염원을 확인하고 평가하는 데 가장 중요하게 고려해야 할 사항은 오염원의 개수, 즉, 인자수를 결정하는 것이다. PMF의 모델링에서 결정된 인자수에 따라 해석이 달라질 수 있기에, 인자수를 변화시켜 가면서 반복적인 모델링(trial and error)을 수행하고 물리적으로 의미 있는 최적의 인자수를 결정해야 한다(Song *et al.*, 2001). PMF 모델에서 오염원의 수를 결정할 때 가장 보편적으로 사용하는 방법으로는 scaled 잔차행렬 R 을 이용하여 오염원의 수를 결정하는 방법과 Q값을 이용하는 방법, **Rotmat** 행렬(회전 행렬: rotation matrix) 등을 이용하여 오염원의 수를 결정하는 방법이 있다. Q값은 자료행렬의 자료수($m \times n$)에서 인자행렬($m \times p$)의 모든 성분수를 뺀 값과 같아야 하고(Polissar *et al.*, 2001; Hopke, 2000; Ramadan *et al.*, 2000), 잔차행렬에서 대부분의 표준화 잔차 값이 -2.0에서 +2.0의 구간에 존재할 확률이 80% 이상이어야 한다. 또한 행렬 R 로부터 식(5)와 식(6)의 IM(maximum individual column mean)과 IS(maximum individual column standard deviation)를 산출해 낼 수 있다. 인자의 수가 임계값으로 증가할 때 IM 값, IS값은 현저하게 감소하는 특성을 나타낸다. 또한 Q값도 현저하게 감소하는 특성을 보인다고 보고된 바 있다(Lee *et al.*, 1999).

$$IM=Max_{j=1...m} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_{ij} \right) \quad (5)$$

$$IS=Max_{j=1...m} \left(\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (r_{ij} - \bar{r}_j)^2} \right) \quad (6)$$

그림 2와 같이 cascade impactor의 각 단별로 모델링을 수행하고 인자수의 변화에 따른 IM과 IS값의 변화를 살펴본 결과, 대체로 4~6개의 인자가 가장 적절한 인자수로 판단되었다. 0단과 1단에서는 4개의 인자를 결정하였고, 3단에서 5단까지는 5개의 인자를 결정하였다. 그리고 6단에서는 6개, backup 단에서는 4개의 인자를 결정하였다.

인자수를 결정된 뒤 각 인자수에서 Fpeak의 값을 -1.0에서 1.0까지 0.1 단계씩 변화를 주어 모델링을 실시하였으며, Q값이 일정하게 유지되는 범위 내에서 최적의 회전 자유도를 결정하였다(Han *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2003; Song *et al.*, 2001). PMF 모델에서 **Rotmat** 행렬 역시 인자회전의 불확도를 표현하며, 인

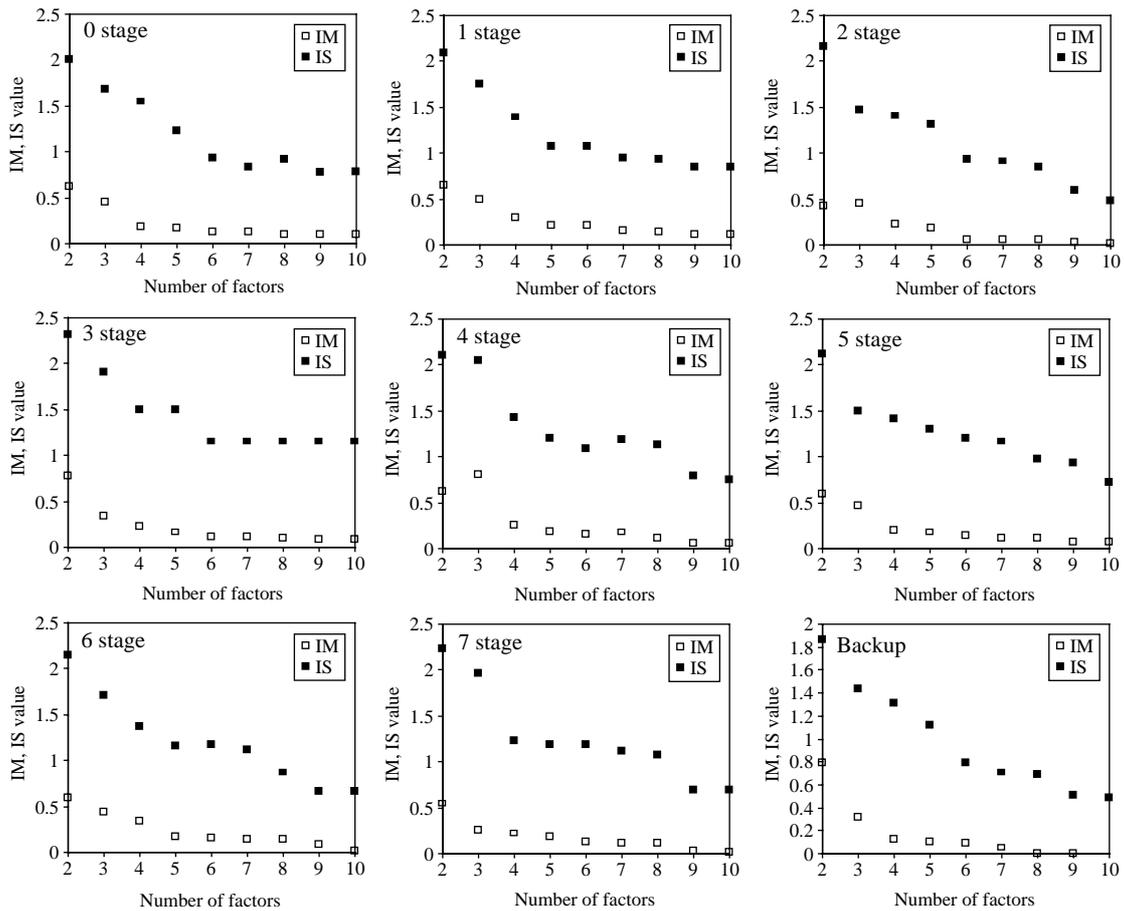


Fig. 2. Determination of the number of factors according to maximum individual column mean (IM), and standard deviation (IS) of standardized residuals.

사회전의 자유도를 결정하는 척도로 이용될 수 있다. 일반적으로 *Rotmat* 행렬 내의 가장 큰 성분 값은 해당 F_{peak} 값에서의 최대 회전 불확도를 나타낸다 (Lee *et al.*, 1999). 그림 3은 각 단계에서 F_{peak} 값에 따른 Q값과 *Rotmat* 내의 가장 큰 성분 값을 나타내었다. 또한 이러한 변수들을 사용하는데 있어 모델의 물리적으로 해석가능한 조건을 충족시킬 수 있도록 하였다. 표 3에는 본 연구에서 cascade impactor의 각 단계로 실시한 모델링의 최적조건을 나타내었다.

3.3 PMF 모델링에 의한 오염원 분류

최종적으로 분진의 각 단계 인자수(오염원의 수)는 제0단계와 1단계에서 4개, 2단계부터 5단계까지는 5개, 6

단계에서 6개, 7단계에서 5개, backup 단계에서는 4개 등 4개에서 6개의 인자가 결정되었다. 각 단계에서 결정된 오염원의 화학종 농도 및 각 화학종 간의 분율, 오염원의 시계열 변화패턴을 기본 정보로 삼고, 각종 오염원분류표를 참고하여 결정된 인자를 특정오염원으로 분류하는 과정을 수행하였다. 그 결과 표 4와 같이 총 10개의 오염원이 분류되었다. 0단계에서 4단계까지 거대입자 영역에서는 해염, 토양, 장거리운송 오염원, 질산암모늄 관련 오염원이 확인되었으며, 5단계에서 backup 단계까지의 미세입자 영역에서는 자동차오염원, 석탄연소 오염원, 쓰레기 소각, 생체량(biomass) 소각 오염원이 확인되었다. 그리고 전 크기영역에서 기름연소 오염원을 확인할 수 있었다. 각 오염원의

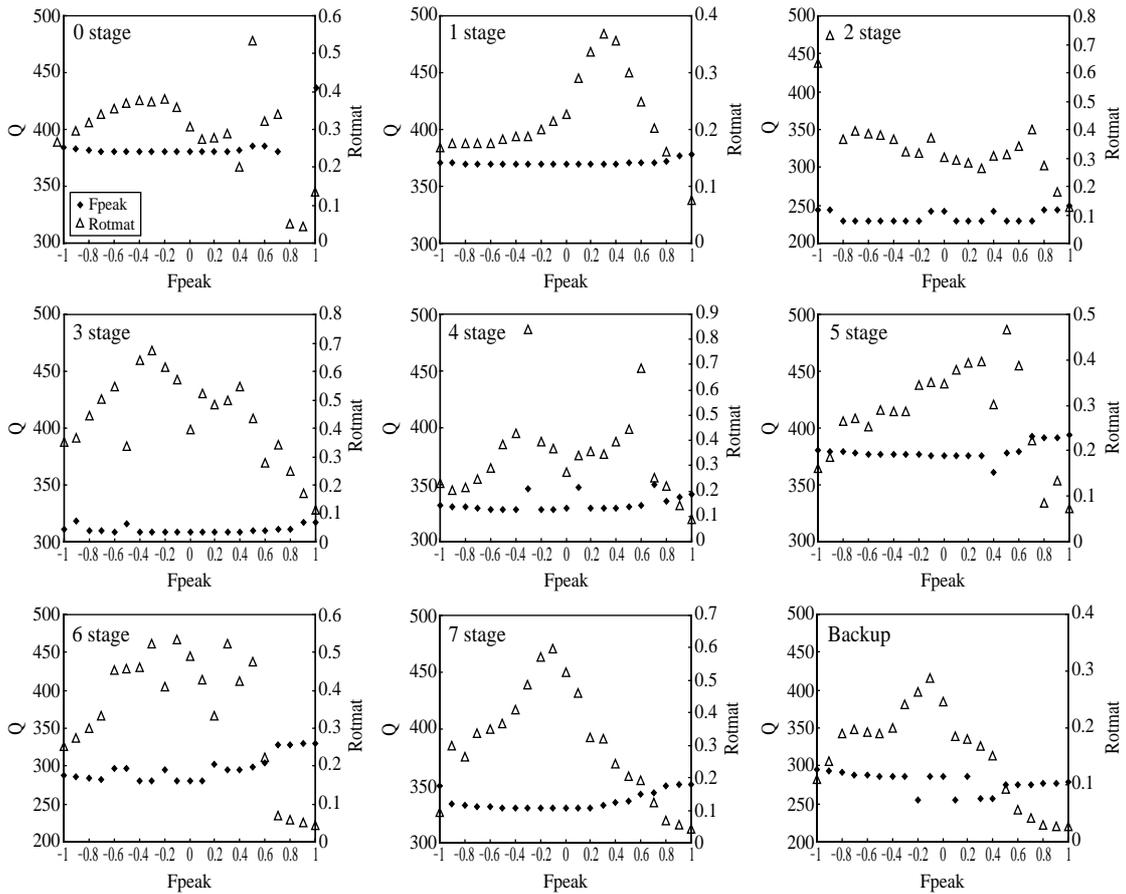


Fig. 3. Determination of the rotational freedom in each size range by the Q value and the largest element in the rotational matrix.

Table 3. Modeling conditions at each stage.

Stage	ST0	ST1	ST2	ST3	ST4	ST5	ST6	ST7	Back
Number of factors	4	4	5	5	5	5	6	5	4
Robust mode (a)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Fpeak	-0.4	-1.0	-0.1	-0.5	-0.2	-0.2	0.0	-0.9	-0.9
Qvalue	380.2	370.9	241.7	316.0	328.2	376.2	280.9	334.0	293.8
Scales residual (%)	97.5	97.8	98.7	96.7	98.3	97.7	97.7	97.5	97.5

특성을 요약하여 그림 4에 나타내었다.

첫 번째로 해염 오염원 (sea-salts source)은 0단과 1단의 거대입자영역에서만 확인할 수 있었다. 해염의 주성분은 Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} 등으로 알려져 있는데 (U.S. EPA, 1999a), 본 연구에서 PMF 모

델링을 통해 산출된 오염원 프로파일에서도 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} 등이 주로 기여하는 것으로 조사되었다.

두 번째 오염원으로 황사를 포함한 장거리이동 오염원 (long range transport)이 확인되었다. 이 오염원은 cascade impactor의 0단 ($>9 \mu\text{m}$)에서 4단 ($2.1 \sim$

Table 4. Sources identified in each size range.

Source	Marker elements	Stages								
		0	1	2	3	4	5	6	7	Back
Seasalt	Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻	+	+							
Long range transport	Si, Al, Fe, Ba, Mn	+	+	+	+	+				
Soil	Si, Al, Fe, Na ⁺		+	+	+	+				
NH ₄ NO ₃ related	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , Si, Fe	+		+	+					
Oil combustion	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , V, Ni, Cd	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Auto	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Ca, Cr			+	+	+	+	+		
Coal combustion	Fe, Si, NO ₃ ⁻ , Ba, Ca, SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Cl					+	+	+	+	+
Secondary aerosol	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺						+	+	+	+
Incineration	Cl ⁻ , Zn, NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺						+	+	+	
Biomass burning	K ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺							+	+	+

3.3 μm)까지의 거대입자 영역에서 연속적으로 확인되었다(그림 5). 주로 Si, Al, Fe, Ba, Mn이 기여하였으며, 토양관련(soil related) 오염원의 성격을 가지고 있었다. 모델링을 통해 산출된 오염원분류표를 살펴보면 2006년 4월과 5월에 두드러진 피크를 나타낸다. 2006년 봄철 측정기간 중 2006년 4월 7일에서 9일 기록적인 황사현상이 나타났으며, 4월 18일, 23일, 24일, 5월 1일 황사가 관측되었다. 오염원분류표에 의하면, 일반 토양오염원과 구분되는 특징을 가지고 있어 오염원을 장거리수송 오염원으로 분류하였다. 또한 cascade impactor의 2단, 입경범위 4.7~5.8 μm에서 peak가 더욱 두드러짐을 확인할 수 있는데, 이는 국내에 유입되는 황사의 일반적인 입경범위인 5~7 μm 범위와도 일치되는 결과이다(강승우와 김동술, 2000; 이민희 등, 1988).

세 번째 오염원으로는 Si, Al, Fe, Na⁺이 주로 기여하는 토양오염원(soil)을 추정하였다. 거대입자 영역의 일반적 토양성분의 오염원분류표에서는 Si가 10% 이상의 분율을 보이지만(Chow, 1995), 본 연구에서는 Si 성분보다는 Al과 Fe성분이 평균적으로 더 높은 분율을 보였다. 이는 ICP-AES로 Si를 분석할 때 불확도가 매우 컸기 때문으로 사료된다.

네 번째 오염원은 NH₄NO₃ 관련(NH₄NO₃ related) 오염원으로 추정하였다. 이 오염원은 0단과, 2단, 3단의 cascade impactor로 채취된 분진의 거대입자 영역에서 확인되었으며, NO₃⁻, NH₄⁺가 높은 비율로 나타났다. 또한 Si, Al, Fe, Na⁺과 같은 화학종들도 확인할 수 있었다. 일반적으로 질산염(nitrate)은 연료의 고온 연소과정에 의해 생성된 가스상 NO_x가 입자로

변환되는 과정을 거치면서 미세입자 영역에 주로 존재한다. 하지만 거대입자 영역에서도 질산염을 발견할 수 있다. 질산염은 알칼리 토양입자와 반응하여 NO₃⁻ 입자를 생성하는 것으로 알려져 있다. 또한 해염 중 NO₃⁻의 상당량은 NaNO₃ 형태로 3.2~6 μm의 입경범위에서 주로 존재한다고 보고된 바 있다(Jonson *et al.*, 2000). 본 연구에서도 이와 같은 질산염 관련 오염원의 거동을 거대입자 영역에서 확인할 수 있었다.

다섯 번째 오염원은 SO₄²⁻, NO₃⁻, V, Ni, Cd, Cr, Pb 등이 주로 기여하는 것으로 나타나 기름연소 오염원(oil combustion)으로 확인하였다. 기름연소 오염원은 분진의 모든 크기에서 확인되었다. Ni와 V의 경우는 잘 알려진 기름연소 확인자(marker element)이며(Lee *et al.*, 2002; Morawska and Zhang, 2002; Song *et al.*, 2001), 이러한 원소들은 특히 경유나 B-C유 등의 연소에 의해 주로 방출된다(Hopke, 1985). Cd, Cr은 oil, coal, refuse 등의 고온 연소과정에서 많이 발생하는 것으로 알려져 있다(Schroeder *et al.*, 1987). NO₃⁻와 SO₄²⁻의 경우 연료의 연소과정 중 함께 발생하는 NO_x와 SO_x가 변환된 것으로 사료된다. 본 연구지역 주변에는 기름을 연료로 사용하는 다양한 규모의 제조공장이 산재되어 있으며, 영통지구에는 지역난방공사가 위치해 있는데, 이들로부터 발생된 것으로 추정된다.

여섯 번째 오염원은 자동차 오염원으로 결정하였다. 주로 기여하는 원소는 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, Cr, Zn 등이었다. SO₄²⁻, NO₃⁻와 함께 Ca²⁺가 높은 분율로 관측되었는데, Ca²⁺는 브레이크 라이닝 마모

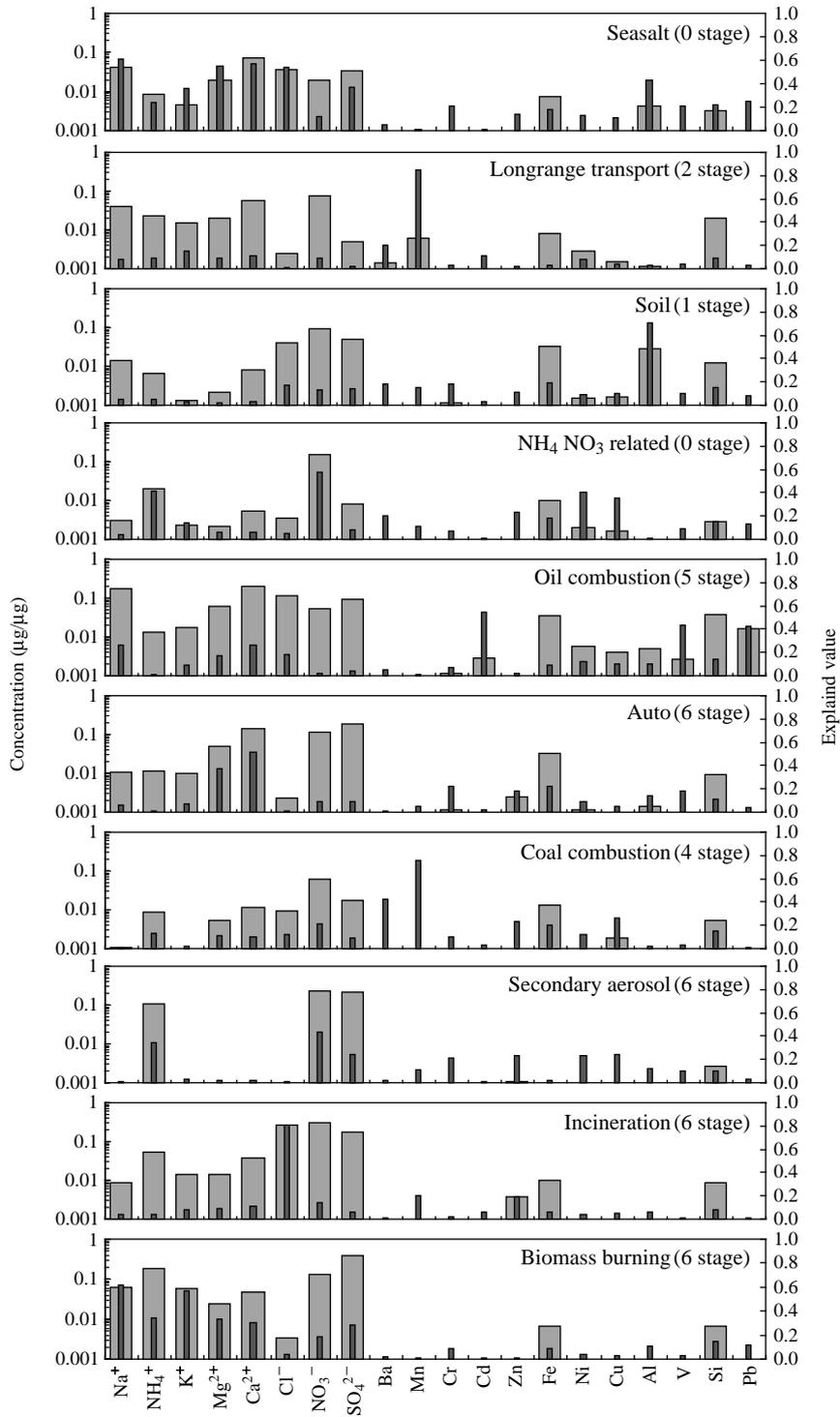


Fig. 4. The 10 source profiles and EV values determined by PMF modeling.

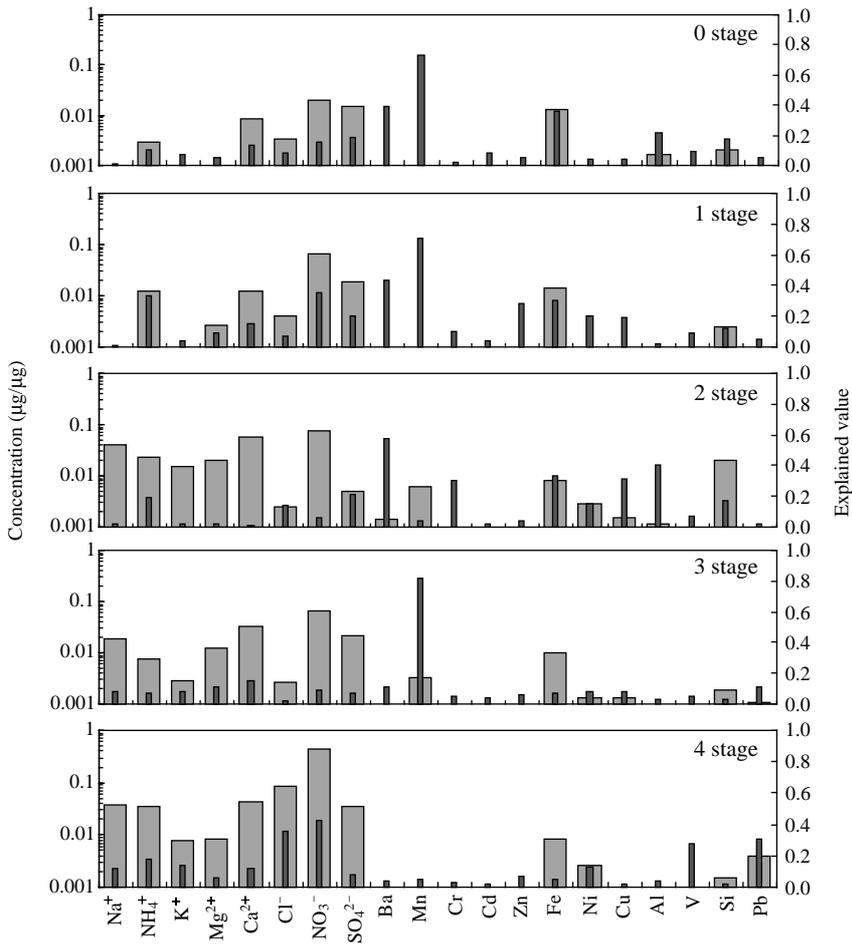


Fig. 5. Source profiles for the long-range transport source including Asian dust.

시 및 경유연소 과정에서 배출되는 것으로 보고된 바 있으며, 또한 Zn은 타이어의 마모에 의해 발생되어진다고 보고된 바 있다(Hopke, 1985). 본 연구의 시료채취 장소는 경부고속도로에 근접해 있으며, 시료채취장소 주변으로 차량 통행이 많은 상태이기 때문에 자동차 관련 오염원의 영향이 비교적 크게 나타날 것이라고 사료된다.

일곱 번째 오염원은 석탄연소 오염원(coal combustion)으로 입경범위 3.3 µm 이하를 포함하는 단에서 확인되었다. 석탄연소 오염원에서는 Fe, Al, Si, Ba 등이 확인자로 기여하는 것으로 알려져 있다(Watson *et al.*, 2002; Chow, 1995). 본 연구에서 산출한 오염원분

류표에서도 이들 원소들과 함께, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 을 확인할 수 있었다. 연구지역 중심으로 상당량의 석탄이 사용되고 있다(황인조, 2003).

여덟 번째 오염원은 입경범위 2.1 µm 범위 이하에서 확인되었으며, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 등이 주로 기여하는 것으로 나타나 secondary aerosol로 분류하였다. 이 오염원은 ammonium nitrate 관련 오염원과 ammonium sulfate 관련 오염원을 포함한다. 오염원으로부터 배출된 NO_x 는 대기 중의 균일 혹은 비균일 광화학반응에 의해 NH_3 와 결합하여 가스상의 HNO_3 로 생성되며 이후 NH_4^+ 와 반응하여 NH_4NO_3 와 같은 질산염 형태의 2차 오염물질로 존재한다(Khoder, 2002; Wat-

son and Chow, 1994). SO_4^{2-} 도 NH_4^+ 와 반응하여 $(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ ($x=0$ to 2)와 같은 황산염 형태의 2차 오염물질로 존재할 것으로 사료된다(Wilson *et al.*, 2002).

아홉 번째 오염원에서는 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 이 10% 이상의 분율을 차지하며, Zn, Ca^{2+} 등과 같은 화학종을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 쓰레기 소각(incineration) 오염원의 특징과 일치한다(U.S. EPA, 1999; Chow, 1995). 이 오염원은 입경범위 0.4 ~ 2.1 μm 의 cascade impactor의 5단, 6단, 7단에서 확인되었다. 본 연구지역의 북서쪽 2 km 내에 하루 600 톤의 쓰레기를 소각할 수 있는 수원시 소각장이 위치해 있으며, 본 연구지역은 풍하지역에 위치하고 있다. 또한 주변에 존재하는 대형 및 중소형 산업체 등도 소각로를 가동하는 곳이 많아 쓰레기 소각에 의한 영향을 받는 것으로 사료된다.

마지막으로 열 번째 오염원은 생체량 연소(biomass burning)오염원으로 추정하였는데, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 원소가 높은 분율을 보인다. 특히, K^+ 은 목재와 같은 식물체 연소 과정에서 다량 배출되는 것으로 알려져 있다(Song *et al.*, 2001; Hopke, 1985). 이 오염원은 입경범위 1.1 μm 이하의 단에서 모두 확인되었다.

본 연구에서는 비록 단별로는 4~6개의 오염원이 분류되었지만, 분진의 전체 크기범위에서는 총 10개의 오염원을 분류하였다. PM-10 또는 PM-2.5와 같이 단일 크기범주의 분석자료를 기반으로 하는 수용모델링보다 오염원의 수가 세부적으로 분류되었으며, 특히 다른 크기범주에 존재하는 동일 오염원을 확인할 때 객관성을 확보할 수 있었다. 또한 그림 5와 같이 분진의 크기별로 조성이 전이하는 동일 오염원의 분류표는 분진의 생성과 소멸을 설명할 때 귀중한 자료로 활용될 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 경기도 용인시와 수원시 경계지점에서 cascade impactor를 통해 2005년 9월부터 2007년 9월까지 2년 동안 채취된 분진의 입경별 화학조성 자료를 바탕으로 PMF 모델링을 실시하였으며, 입경별로 잠재적으로 영향을 미치는 오염원을 정성적으로 확인하였다.

무기원소의 경우 전 입경범위에서 Fe의 평균농도가 660 ng/m^3 으로 가장 높게 분석되었으며, Al 388.1 ng/m^3 , Si 364.4 ng/m^3 , Zn 127.9 ng/m^3 , Ni 107.0 ng/m^3 , Pb 106.8 ng/m^3 로 분석되었다. 반면 Ba 38.4 ng/m^3 , Mn 31.8 ng/m^3 , Cu 72.7 ng/m^3 , Cd 12.8 ng/m^3 , V 54.8 ng/m^3 , Cr 54.8 ng/m^3 등의 원소들은 미량으로 존재하였다.

PMF 모델링 결과 각 단별로 제0단에서 4개, 1단에서 4개, 2단에서 5개, 3단에서 5개, 4단에서 5개, 5단에서 5개, 6단에서 6개, 7단에서 5개, backup 단에서 4개의 오염원을 분리 및 확인할 수 있었다. 그 후 각 단에서 추출된 인자의 오염원 확인을 통해 전체 9단의 입경영역에서 총 10개의 오염원이 분류되었다. 입경별 PMF 모델링 결과, PM-10 또는 PM-2.5와 같은 단일 크기범위의 자료에 입각한 수용모델링보다 오염원을 세부적으로 분류할 수 있었다. 특히 다른 크기범위에서 공존하는 동일 오염원을 확인할 때 객관성을 크게 확보할 수 있었다. 결론적으로 본 연구지역에서 수용모델링을 통해 확인가능한 오염원으로는 2차분진 오염원, 장거리수송 오염원, 해염, 토양오염원, 질산암모늄관련 오염원, 기름연소 오염원, 자동차오염원, 석탄연소 오염원, 소각 오염원, 생체소각 오염원 등이었다.

추후 연구에서는 본 연구에서 분석된 20가지 화학종 이외에 OC, EC 등의 탄소성분과 기타 미량의 무기원소 확인자를 추가한다면 오염원을 분류하고 특성을 파악하는 데 있어 더욱 정확한 정보를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2007년 경기지역 환경기술개발센터 『경기남부지역 미세먼지 배출특성 분석 및 효과적인 관리 방안 연구』과 서울지역 환경기술개발센터 『서울남서지역 외부에서 유입되는 미세먼지량 추정을 위한 프로토콜 개발』의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

강승우, 김동술(2000) 황사의 오염원 분류표 개발을 위한

- 개별입자 분석, 한국대기환경학회지, 16(6), 565-572.
- 기상청 (2006~2008) 기상원보.
- 수원시 (2008) 수원시 환경과 개인교신.
- 오미석 (2008a) Cascade Impactor를 이용한 수원지역 부유 분진 오염원의 정량적 추정에 관한 연구, 경희대학교대학원 환경응용과학과 석사학위논문.
- 오미석, 이태정, 김동술 (2008b) 수원지역 분진의 입경별 이온성분 분포특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 25(1), 46-56.
- 용인시 (2008) 용인시 환경과 개인교신.
- 이민희, 한의정, 신찬기, 한진석 (1988) 황사의 입경분포와 성분조성에 관하여, 한국대기환경학회 학술대회논문집, 1, 38-40.
- 황인조, 김태오, 김동술 (2001) PMF 방법론을 이용한 수원지역 PM-10의 오염원 확인, 한국대기환경학회지, 17(2), 133-145.
- 황인조 (2003) PMF 모델을 이용한 대기 중 PM-10 오염원의 정량적 기여도 추정, 경희대학교대학원 환경학과 박사학위논문.
- Appel, B.R., Y. Tokiwa, J. Hsu, E.L. Kothny, and E. Hann (1985) Visibility as related to atmospheric aerosol constituents, *Atmospheric Environment*, 20, 1969-1977.
- Chow, J.C. (1995) Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 45, 320-382.
- Han, J.S., K.J. Moon, S.J. Lee, Y.J. Kim, S.Y. Ryu, S.S. Cliff, and S.M. Yi (2006) Size-resolved source apportionment of ambient particles by positive matrix factorization at Gosan background site in East Asia, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 211-223.
- Hidy, G.M. (1972) *Aerosols and Atmospheric Chemistry*, Academic Press.
- Hopke, P.K. (1985) *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*, John Wiley & Sons.
- Hopke, P.K. (2000) A guide to Positive Matrix Factorization, in *Workshop on UNMIX and PMF as applied to PM2.5*. Edited by R.D. Willis, RTP, NC, EPA 600/A-00/048.
- John, W., S.M. Wall, J.L. Ondo, and W. Winklmayr (1990) Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosol, *Atmospheric Environment*, 24A, 2349-2359.
- Jonson, J.E., A. Semb, K. Barrett, A. Grini, and L. Tarrason (2000) On the distribution of sea salt and sodium nitrate particles in Europe, *Transport and Chemical Transportation in the Troposphere*, Proceedings of the EUROTRAC symposium, 6th, Gaimisch-Partenkirchen, Germany, 27-31 March 2000, 695-699.
- Junto, S. and P. Paatero (1994) Analysis of daily precipitation data by positive matrix factorization, *Environmetrics*, 5, 127-144.
- Khoder, M.I. (2002) Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen nitric acid in an urban area, *Chemosphere*, 49, 675-684.
- Kim, E., P.K. Hopke, and Y. Qin (2005) Estimation of organic carbon blank values and error structures of the speciation trend network data for source apportionment, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 55, 1190-1199.
- Kim, E., T.V. Larson, P.K. Hopke, C. Slaughter, L.E. Sheppard, and C. Claiborn (2003) Source identification of PM2.5 in an arid Northwest U.S. City by positive matrix factorization, *Atmospheric Research*, 66, 291-305.
- Lee, E., C.K. Chan, and P. Paatero (1999) Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 33(19), 3201-3212.
- 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, *J. 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. 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.
- Paterson, K.G., J.L. Sagady, D.L. Hooper, S.T. Bertman, M.A. Carroll, and P.B. Shepson (1999) Analysis of air quality data using positive matrix factorization, *Environ. Sci. & Technol.*, 33(4), 635-641.
- Polissar, A.V., P.K. Hopke, P. Paatero, W.C. Malm, and J.F. Sisler (1998) Atmospheric aerosol over Alaska, 2. Elemental composition and sources, *J. of Geophysical Research*, 103(D15), 19045-19057.
- 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.
- Ramadan, Z., X.H. Song, and P.K. Hopke (2000) Identification of sources of Phoenix aerosol by positive matrix fac-

- torization, *J. Air & Waste Manag. Assoc.*, 50(8), 1308-1320.
- Schroeder, W.H., M. Dobson, D.M. Kane, and N.D. Johnson (1987) Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: a review, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 37(10), 1267-1285.
- 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) Air Quality Criteria for Particulate Matter, Volume I, EPA/600/p-99/002a.
- U.S. EPA (1999a) SPECIATE Ver 3.1.
- Watson, J.G. and J.C. Chow (1994) Ammonium nitrate, nitric acid and ammonia equilibrium in wintertime phoenix Arizona, *Air & Waste Manag. Assoc.*, 44, 405-412.
- Watson, J.G., T. Zhu, J.C. Chow, E.J. Engelbrecht, E.M. Fujita, and W.E. Wilson (2002) Receptor modeling application framework for particle source apportionment, *Chemosphere*, 49(9), 1093-1136.
- Wilson, W.E., J.C. Chow, C. Claiborn, W. Fusheng, J. Engelbrecht, and J.G. Watson (2002) Monitoring of particulate matter outdoors, *Chemosphere*, 49, 1009-1043.