

## PMF 모델을 이용한 대기 중 PM-10 오염원의 확인

### Source Identification of Ambient PM-10 Using the PMF Model

황인조\* · 김동술<sup>1)</sup>

경희대학교 산학협력기술연구원

<sup>1)</sup>경희대학교 환경응용화학대학 대기오염연구실 및 환경연구센터

(2003년 6월 19일 접수, 2003년 9월 17일 채택)

In-Jo Hwang\* and Dong-Sool Kim<sup>1)</sup>

*Industrial Liaison Research Institute, Kyung Hee University*

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

(Received 19 June 2003, accepted 17 September 2003)

### Abstract

The objective of this study was to extensively estimate the air quality trends of the study area by surveying concentration trends in months or seasons, after analyzing the mass concentration of PM-10 samples and the inorganic elements, ion, and total carbon in PM-10. Also, the study introduced to apply the PMF (Positive Matrix Factorization) model that is useful when absence of the source profile. Thus the model was thought to be suitable in Korea that often has few information about pollution sources. After obtaining results from the PMF modeling, the existing sources at the study area were qualitatively identified.

The PM-10 particles collected on quartz fiber filters by a PM-10 high-vol air sampler for 3 years (Mar. 1999 ~ Dec. 2001) in Kyung Hee University. The 25 chemical species (Al, Mn, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Ba, Ce, Pb, Si, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, TC) were analyzed by ICP-AES, IC, and EA after executing proper pre-treatments of each sample filter.

The PMF model was intensively applied to estimate the quantitative contribution of air pollution sources based on the chemical information (128 samples and 25 chemical species). Through a case study of the PMF modeling for the PM-10 aerosols, the total of 11 factors were determined. The multiple linear regression analysis between the observed PM-10 mass concentration and the estimated G matrix had been performed following the FPEAK test. Finally the regression analysis provided source profiles (scaled F matrix). So, 11 sources were qualitatively identified, such as secondary aerosol related source, soil related source, waste incineration source, field burning source, fossil fuel combustion source, industry related source, motor vehicle source, oil/coal combustion source, non-ferrous metal source, and aged sea-salt source, respectively.

**Key words** : PM-10, PMF model, Scaled F matrix, Multiple linear regression

\* Corresponding author

Tel : +82-(0)31-201-2466, E-mail: lynhij@khu.ac.kr

## 1. 서 론

다양한 오염원에서 배출된 다양한 오염물질은 가시광선 산란에 의한 시정악화(visibility impairment), 산성침착(acidic deposition) 등과 같은 지역규모(regional scale)의 대기오염문제와 오존층 파괴, 온실효과 등과 같은 지구규모(global scale)의 대기오염문제를 유발하였으며, 더 나아가 인간의 건강과 복지에도 심각한 악영향을 미치고 있다. 특히, 우리나라의 경우 최근 일부 대기환경 규제오염물질(criteria air pollutants)의 농도는 하향 추세에 있지만, 국민들이 느끼는 체감 오염도는 꾸준히 증가하고 있는 실정이다. 이러한 문제는 환경에 대한 관심을 고조시켜 대기오염문제를 해결하기 위한 기술적, 경제적, 행정적 투자와 병행하여 많은 연구들을 활성화시키는 계기가 되었으며, 대기오염 피해로 인한 건강 및 복지손실을 최소화하고 산업체의 경제적 손실을 최소화하기 위해 합리적인 각종 대기환경 관리기술의 도입 및 개발의 필요성이 대두되었다(김동술과 황인조, 2002). 이와 같은 이유로 최근 세계 각국에서는 대기오염물질을 제어하는 각종 정책을 개발하여 수행하고 있으며, 새로운 환경기준 설정 및 오염원(source)에 대한 합리적인 평가에 주력하고 있다. 이에 따라, 대기 중 오염물질의 물리·화학적 특성을 장기간 측정하여 인근 오염발생원이 지역대기에 어느 정도 영향을 미치는지를 정량적으로 파악하려는 연구들이 활발하게 수행되고 있다(Hwang *et al.*, 2001). 대기오염물질의 효율적 제어와 관리방안을 마련하기 위해서는 오염원에 대한 정량·정성분석이 선행되어야 하며, 이를 위해 수용체(receptor)에서 오염물질의 특성을 분석한 후 오염원의 기여도(contribution)를 평가하는 수용방법론(receptor methods)이 지속적으로 개발되고 있다(황인조 등, 2001).

수용방법론은 각종 응용통계학을 기반으로 한 계량화학적(chemometrics) 분석기술로서, 일반 대기 중 수용체에서 가스상, 입자상 오염물질의 물리·화학적 특성을 분석한 후, 대기질에 영향을 미치는 오염원을 확인하고 기여도를 정량적으로 파악하여 합리적인 대기오염 관리를 수행할 수 있는 통계적 방법이다. 여러 연구자들은 이러한 수용방법론을 이용하여 오염원의 기여도 파악에 관한 연구를 활발히 진

행하고 있지만, 우리나라의 경우는 몇몇 연구자를 제외하고는 오염원의 파악과 기여도 추정에 관한 연구가 거의 전무한 실정이다. 수용방법론에 입각한 대기오염 관리기술은 국민 건강과 재산 손실 및 산업체의 경제적 손실을 최소화시킬 수 있으며, 대기오염에 대한 기초연구를 활성화시킬 수 있다는 학문적 실용성을 동시에 충족시킬 수 있는 연구 분야이다. 따라서 대기 오염원의 효율적 제어, 방지대책, 관리방안 등의 수립을 위해서, 개별 오염원 중심의 규제를 가능하게 하고 합리적인 환경정책 수립을 위해서는 보다 정확하고 현실적이며 우리나라의 실정에 맞는 수용방법론의 개발이 시급하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 1999년 3월부터 2001년 12월까지 high-volume air sampler를 이용하여 총 157개의 PM-10 시료를 채취하고, 시료의 분진농도 및 PM-10 입자의 무기원소, 이온성분 및 탄소성분을 분석하여 월별, 계절별 농도경향을 조사하여 본 연구지역의 일반 대기질 현황을 파악하고자 하였다. 또한 다양한 수용방법론 중에서 오염원에 대한 정보가 거의 확보되어 있지 않은 우리나라의 실정에 적합한, 즉 오염원 분류표(source profile)의 부재시에 적용할 수 있는 PMF 모델(positive matrix factorization)을 이용하여 PM-10의 다양한 오염원을 확인하고자 하였다.

## 2. 연구방법 및 내용

### 2.1 시료의 채취

본진 시료는 1999년 3월부터 2001년 12월까지 채취하여 총 157개의 시료를 수거하였다. 시료의 채취는 경희대학교 자연과학대학 옥상(5층)에서 수행되었다(그림 1). 본 연구지역은 수원시와 용인시의 경계지역에 위치하고 있으며 인구의 증가, 자동차의 증가, 소비의 증가 등 도시의 질적, 양적 증가로 여러 가지 환경문제에 직면하고 있다. 구체적으로, 시료의 채취장소는 수원시에서 동측으로 약 10 km, 경부고속도로 신갈 나들목에서 서남측으로 약 4 km에 위치하고 있으며, 인근에 저수면적 231 ha의 신갈호수가 있으며 신갈호 지천유역에 중소 산업시설이 산재되어 있다. 또한 경부 고속도로, 영동 고속도로, 신갈-안산간 고속도로 등과 수원과 용인을 잇는 42번 국도, 성남과 화성을 연결하는 23번 국지도 등과 같은

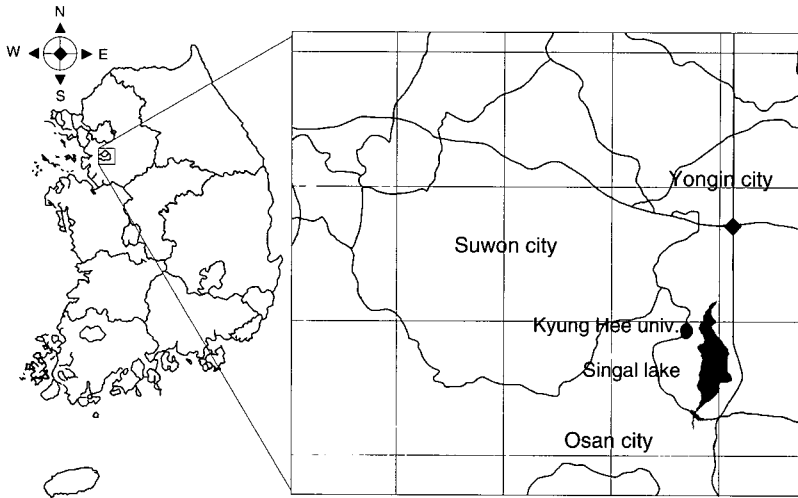


Fig. 1. Location of the study area and the sampling site.

크고 작은 산업도로들이 잘 발달되어 있어 교통량이 상당히 많은 편이다. 본 연구지역 앞쪽은 1992년부터 영동택지 조성사업이 시작되어 1997년 사업이 완료됨에 따라 주민들의 입주가 시작되었으며, 총 면적은 3.86 km<sup>2</sup>로서 2002년 11월 현재 약 96,000명 정도의 인구가 거주하는 신흥 개발도시로 조성되었다. 이 지역은 현재 많은 유동인구와 주변 도로의 신설 및 확장으로 인해 교통량이 급증하고 있는 실정이다.

2.2 시료의 채취방법 및 분석방법

부유분진 중 PM-10은 고용량 시료채취 장치인 high-volume air sampler (USA, General Metal Works, Model IP10)를 사용하여 평균 1.13 m<sup>3</sup>/min의 유량으로 약 24시간동안 시료를 채취하였다. 시료의 채취에 사용된 여지는 수정섬유여지 (quartz microfiber filter, QM-A, 8' x 10'', Whatman)를 사용하였다. 여지는 시료채취 전후로 3일간 항온, 항습상태의 전자데시게이터 (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 간주하였으며 이를 유량으로 나누어 분진농도를 계산하였다.

대기 중의 PM-10을 채취한 여지는 무기원소 및 이온성분의 분석을 위하여 자체 제작한 스테인레스 재질의 펀처 (stainless steel puncher, 직경 38 mm)를

이용하여 원형으로 일정 부분(5 조각)을 절취하였으며, 절취된 여지에 대해 전처리를 수행하였다. 수정섬유여지에 채취된 대기 중 PM-10의 무기원소 분석을 위한 전처리 방법은 microwave 전처리법을 준용하여 Questron (Questron사, Model Q-15 MicroPrep)을 이용한 질산-염산 전처리 방법을 사용하였으며 (황인조와 김동술, 1998; Link *et al.*, 1998), PM-10의 수용성 이온성분을 분석하기 위하여 여지를 초순수에 침적시켜 초음파 추출기로 추출하는 전처리 방법을 이용하였다.

전처리가 끝난 시료는 ICP-AES 분석법 (DRE ICP, Leeman Labs Inc.)을 이용하여 Al, Mn, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Ba, Ce, Pb, Si 등 16개 항목을 분석하였다. 또한 수용성 이온성분의 농도를 분석하기 위하여 이온 크로마토그래피 (Dionex사, Model DX-400)를 이용하여 Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등과 같은 8개 이온성분을 분석하였다. 시료 중에 포함되어 있는 탄소성분 (carbonaceous species)은 Elemental Analyzer (Model Flash EA 1112, ThermoQuest CO.)를 이용하여 분석하였다.

3. PMF model

대기연구분야에서 인자분석은 오염원의 추정, 입

자 중 화학성분의 존재형태 파악 등에 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 인자분석은 공분산 행렬에만 의존하여 불충분한 정보의 제공, 음수(negative value)의 인자부하량 출현, 인자의 회전시에 발생하는 모호성, 즉 물리적으로 완벽한 인자 해석의 불가능 등의 단점을 내포하고 있다. 이와 같은 인자분석의 단점을 극복하기 위하여 인자분석보다 진보된 PMF 방법론이 개발되었다(Paatero and Tapper, 1994). PMF는 측정 자료 값의 표준편차를 고려하여 인자부하량이 항상 양의 값으로 계산되게 하는 인자분석의 한 종류이다(Paterson *et al.*, 1999). 인자분석과 PMF 분석의 주된 차이점으로 PMF의 경우 인자부하량이 항상 양의 값으로 계산되며, 상관행렬의 정보에 의존하는 것이 아니라 개개 자료의 최소 자승값이 최소가 되게 하는(least-squares minimization) 알고리즘을 가지고 있다. 즉, 개개 자료에 대한 오차 추정(error estimate) 정보에 의존한다. 또한, 인자분석법에서 취급할 수 없었던 검출한계 이하의 자료와 결측치(missing data)를 분석할 때 오차 추정에 입각하여 그와 상응하는 값으로 추정할 수 있다. PMF 모델의 장점은 인자분석보다 더 효과적인 정보를 제공하여 진보된 오염원의 정성적 분류가 가능하다는 것이다. 단점은 인자분석에 비해 전문성이 요구되어 사용하기가 어렵고 분석시간이 오래 소요된다는 것이다(Qin *et al.*, 2002). PMF 모델의 접근방식은 보통 2차원 행렬과 3차원 행렬로 가능하다. 예를 들어, 2차원 PMF 모델식은 식(1)과 같다.

$$X = GF + E \tag{1}$$

여기서 행렬 X는 차원이  $n \times m$ 인 자료 행렬로서 n은 시료의 수, m은 분석 화학종을 나타낸다. 즉, X 행렬의 행(row)은 하나의 시료에 대한 화학종들의 농도로 구성되며 열(column)은 각 채취 시료들로 구성된다. G 행렬은  $n \times p$  차원, F 행렬은  $p \times m$  차원으로 표시되며 여기서 p는 추출될 인자의 수를 나타낸다. F 행렬의 행(row)은 특정 오염원에 대한 오염원 분류표(source profile)를 나타내며 이에 대응하는 G 행렬의 열(column)은 특정 오염원에 대한 배출량 즉, 각 측정기간에 대한 오염원의 강도(strength)를 의미한다. 일반적으로 G 행렬은 오염원 기여도를 의미하며, G 행렬의 값들을 인자 점수(factor score)라 한다. 행렬 G와 F의 값들은 항상 양의 값을 가지게

되며, 또한 행렬 E는 잔차 행렬을 의미하며 식(2)와 같이 표시할 수 있다(Lee *et al.*, 1999; Paatero, 1998). PMF 분석의 목적은 Q값을 최소화하는 것인데, 이것은 식(3)과 같이 표현할 수 있다. 여기서  $\sigma_{ij}$ 는  $X_{ij}$ 의 표준편차를 나타낸다. 식(3)의 해는 반복적 최소화(iterative minimization) 알고리즘에 의해 구해진다.

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

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

PMF 모델에서 음수가 발생하지 않도록 억제하는 알고리즘은 개선 함수(enhanced function)  $\bar{Q}$ 에서 위약 함수(penalty function)를 사용한다. 즉, 식(4)에서 P(G)와 P(F)는 위약(penalty) 항이며, R(G)와 R(F)는 조정(regularization) 항이다. 상수  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 행렬 G와 F에서 음수가 발생되지 않도록 위약(penalty) 항을 제어하는 강도(strength)를 의미하며  $\gamma, \delta$ 는 인자 회전의 모호성을 완화시키는 조정(regularization) 항을 제어하며 좌·우 인자의 scaling을 제어한다. 반복과정(iteration)이 진행되는 동안 상수  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 는 극소 값으로 수렴되어 결국에는 0은 아니지만 무시할 수 있는 값으로 계산된다. Log 항은 2차 근사식(approximaztion)에 의해 계산된다.

$$\begin{aligned} \bar{Q}(E, G, F) &= Q(E) + P(G) + P(F) + R(G) + R(F) \\ &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (E_{ij} / \sigma_{ij})^2 - \alpha \sum_{i=1}^m \sum_{h=1}^p \log G_{ih} \\ &\quad - \beta \sum_{h=1}^p \sum_{j=1}^n \log F_{hj} + \gamma \sum_{i=1}^m \sum_{h=1}^p G_{ih}^2 \\ &\quad + \delta \sum_{h=1}^p \sum_{j=1}^n F_{hj}^2 \end{aligned} \tag{4}$$

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 PM-10 농도

본 연구지역에서 1999년 3월부터 2001년 12월까지(시료 개수: 99년 51개, 2000년 55개, 2001년 51개) 3년동안 측정된 PM-10의 분진농도를 PM-10 24시간 기준과 비교하여 그림 2에 나타내었다. 측정기간동안 PM-10 24시간 기준을 초과한 횟수는 총 20회로서, 전체 시료 중 약 13% 정도에 해당한다. 연

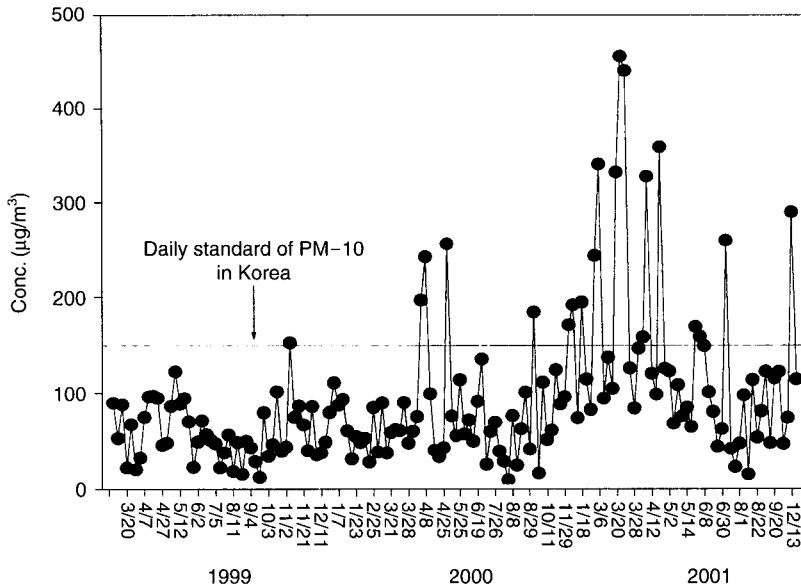


Fig. 2. The trend of PM-10 concentration in Suwon area during the sampling period.

도별로는 1999년도에 1회, 2000년에 6회, 2001년에 13회 초과한 것으로 조사되었다. 계절별로는 봄철에 12회, 여름철 2회, 가을철 2회, 겨울철 4회로 주로 봄철에 기준치를 초과하는 것으로 나타났다. 특히, 봄철의 12회 중 11회가 황사 발생기간에 포함되어 있어, 황사가 PM-10의 농도값에 많은 영향을 주고 있다는 것을 알 수 있다.

연구기간동안의 연도별 산술평균농도, 산술표준편차, 산술평균농도의 표준오차, 기하평균, 최소, 최대 농도값을 표 1에 제시하였다. 먼저 99년도 시료의 전체 평균 농도는 60.86 µg/m<sup>3</sup>으로, 2000년도는 79.78 µg/m<sup>3</sup>, 2001년도 140.01 µg/m<sup>3</sup>으로 조사되었다. 연구기간동안 99년도를 제외하고는 우리나라의 PM-10 연평균 기준을 모두 초과하였다. 특히, 2001년도에는 연평균 기준의 약 2배 정도의 농도값을 나타내었다. 2001년도의 경우는 전술한 바와 같이 PM-10 연평균 기준의 약 2배 정도를 초과하는 아주 높은 농도를 나타내었는데, 이는 1999년, 2000년에 비해 황사의 발생일수가 최소 2배에서 최대 7배 정도 많았으며, 황사 발생일의 PM-10 농도 역시 다른 연도에 비해 높은 농도를 나타내었다. 또한 시료 채취 장소 근처에서 대소형 건축 토목공사가 현재까지 진행되고 있기 때문에 사료된다.

Table 1. Summary statistics for the PM-10 in the Suwon area during 1999~2001.

Year	Number of samples	PM-10 Conc. (µg/m <sup>3</sup> )					
		Mean	G.M	S.D.	S.E.	Min.	Max.
1999*	51	60.86	52.92	30.52	4.27	12.23	152.86
2000	55	79.78	65.55	53.71	7.24	9.51	256.86
2001	51	140.01	110.40	104.38	14.62	15.43	456.74
Total	157	93.20	72.43	76.88	6.14	9.51	456.74

\* : From March to December only.

Mean : Arithmetic mean

G.M. : Geometric mean

S.D. : Standard deviation

S.E. : Standard error

#### 4.2 무기원소의 농도

1999년 3월부터 2001년 12월까지 high-volume air sampler를 이용하여 채취한 PM-10 여지를 질산 전처리하여 ICP로 무기원소의 농도를 분석하였다. 16개 항목 중에서 Al, Mn, Ti, V, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Ce, Pb, Si 등은 측정기간 중 2001년도에 가장 높은 농도값을 나타내었다. 반면에 Cr과 Ba는 1999년에 가장 높은 농도값을 나타내었다. 특히, 무기원소의 농도 중에서 Fe의 경우는 연구기간동안의 평균농도가 1439.0 ng/m<sup>3</sup>으로 무기원소 항목 중에서 가장 높은 값을 나타내었다. 그 외에도 Al, Si, Ni, Cu, Ba, Zn, Pb 등과 같은 원소들이 비교적 높은 농

**Table 2. Seasonal average concentration of inorganic elements and ionic species in the Suwon area during 1999~2001 (Ionic species unit :  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).**  
(Unit :  $\text{ng}/\text{m}^3$ )

	Spring	Summer	Fall	Winter	AVG.
Al	1330.82	309.67	545.89	1742.85	909.79
Mn	35.78	5.72	14.26	50.57	22.99
Ti	63.11	15.80	40.87	69.52	45.77
V	12.23	4.26	6.11	10.45	8.99
Cr	6.13	3.88	8.60	16.08	6.48
Fe	1955.85	588.55	1195.74	2263.82	1438.98
Ni	472.01	158.72	480.75	509.97	420.10
Cu	266.72	159.35	260.42	271.23	254.78
Zn	208.07	148.93	272.45	264.03	220.59
As	30.00	10.80	25.32	24.85	24.29
Se	29.09	15.87	20.97	18.16	22.49
Cd	0.01	1.12	0.26	0.12	0.36
Ba	210.39	182.95	187.79	255.96	237.98
Ce	119.05	50.90	73.26	62.53	84.22
Pb	75.44	129.15	210.21	223.44	130.74
Si	649.13	234.11	542.43	498.14	494.59
Na <sup>+</sup>	1.10	1.24	0.92	0.54	1.05
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5.87	3.52	3.11	5.56	4.82
K <sup>+</sup>	1.14	0.84	0.90	1.11	1.05
Mg <sup>2+</sup>	0.36	0.18	0.18	0.21	0.26
Ca <sup>2+</sup>	2.51	1.13	1.36	1.41	1.84
Cl <sup>-</sup>	3.94	1.36	2.73	5.02	3.23
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10.85	9.03	7.75	9.11	9.80
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10.73	11.60	7.34	9.69	10.51

도값을 나타내는 것으로 조사되었다. 반면에 Mn, Ti, V, Cr, As, Se, Cd, Ce 등과 같은 원소들은 비교적 낮은 농도값을 나타내었다. PM-10의 분진농도 중 각 무기원소가 차지하는 비율은 1999년, 2000년, 2001년도에 각각 4.4%, 4.2%, 5.0% 정도 차지하는 것으로 조사되었다.

연구기간동안에 채취된 PM-10 입자 중 각 무기원소, 이온성분의 계절별 농도와 전체 평균 농도값을 표 2에 나타내었다. 먼저 Al, Mn, Fe, Ti, Si의 경우는 주로 토양 오염원의 주성분으로 알려져 있으며, 거의 유사한 농도분포 패턴을 보이고 있다. 즉, 계절별 농도 경향은 겨울>봄>가을>여름의 순으로 유사한 패턴을 나타내는 것으로 조사되었다. 이러한 원소들이 봄철에 비해 겨울철에 더 높은 농도를 나타내는 것은 토양 오염원 뿐만 아니라 다른 인위적 오염원에 의해서도 영향을 받는 것으로 사료된다. Si의 경우는 대표적인 토양 오염원의 주성분으로서, 봄>겨울>가을>겨울의 순으로 농도값을 나타내었다. V, As, Ni, Cu, Pb의 경우, V의 계절별 농도경향은 봄>겨울 >가을>여름의 순으로 나타났으며, As의 경우는 봄철이 가장 높고 가을철과 겨울철이 거의 유사한 농도를 나타내었다. Ni과 Cu의 경우는 여름철을 제외한 봄, 가을, 겨울철에 유사한 농도분포를 보이고 있어 계절에 관계없이 특이 오염원에서 지속적으로 배출되는 것으로 생각된다. Pb은 봄철과 여름철에 비해 가을, 겨울철이 더 높은 농도분포를 나타내고 있다. 이러한 원소들은 쓰레기 소각에 의해 배출되는 것으로 알려져 있는데 (Hopke, 1985), 본 연구 대상지역에서 북서쪽으로 약 2 km 떨어진 곳에 하루에 600톤의 쓰레기를 소각할 수 있는 수원시 소각장이 2000년 4월부터 가동되기 시작하였으며 소각장의 가동 시작 기간과 상기 원소들의 농도가 갑자기 높아진 기간이 거의 유사한 것으로 조사되었다. Pb의 경우 예전에는 자동차 오염원의 추적자(marker)로 주로 사용되었지만, 자동차 오염원에서 배출되는 Pb의 양이 현저히 감소되고 있는 실정므로 다른 Pb 오염원에 대한 지속적인 고찰이 필요할 것이다.

또한 Ba는 겨울철이 가장 높고 봄철, 여름철, 가을철은 거의 비슷한 수준의 농도값을 보이고 있다. Zn의 경우는 여름철이 가장 낮은 농도분포를 나타내며, 봄철과 여름철에 비해 가을철과 겨울철이 높은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. Cr과 Cd은 전반적으로 매우 낮은 농도값을 나타내었으며, Cr의 경우 겨울철에 가장 높은 농도를 나타내었다. Cd의 경우는 전체기간동안에 검출되지 않은 시료가 상당히 많이 존재하였고 검출된 농도는 아주 낮은 농도 범위를 나타내고 있어 Cd을 배출하는 오염원의 영향이 그다지 크지 않을 것으로 생각된다. 계절별 농도 경향은 여름철이 가장 높았으며 다음으로는 가을철, 겨울철 순으로 조사되었다. 마지막으로 Se와 Ce의 경우는 전체적인 농도 경향이 아주 유사하였으며, 계절별 농도 경향은 봄>가을>겨울>여름의 순으로 조사되었다.

전술한 바와 같은 결과는 유사한 농도분포 패턴을 보이고 있는 무기원소들이 동일한 오염원에서 배출되었을 가능성이 높은 것으로 생각되며, 연구지역의 정확한 기상 자료의 확보 및 존재 오염원에 대한 조사가 필요할 것으로 사료된다.

전술한 바와 같은 결과는 유사한 농도분포 패턴을 보이고 있는 무기원소들이 동일한 오염원에서 배출되었을 가능성이 높은 것으로 생각되며, 연구지역의 정확한 기상 자료의 확보 및 존재 오염원에 대한 조사가 필요할 것으로 사료된다.

### 4.3 이온성분의 농도

채취된 PM-10 입자를 초순수에 침적시켜 초음파 추출기로 수용성 이온성분을 추출하여 이온 크로마토그래피를 이용하여 양이온 5개 항목( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )과 음이온 3개 항목( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )을 분석하였다. 표 2에 무기원소의 경우와 마찬가지로 이온성분의 계절별 농도와 전체 평균 농도 값을 나타내었다. 연구기간동안 이온성분들의 전체 평균농도 중에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 가  $10,507.9 \text{ ng/m}^3$ 으로 가장 높은 농도를 나타내었으며,  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{NH}_4^+$ 의 경우도 각각  $9,804.0 \text{ ng/m}^3$ ,  $4818.1 \text{ ng/m}^3$ 으로 비교적 높은 농도값을 나타내고 있다.  $\text{Mg}^{2+}$ 의 경우는 연구기간 동안의 평균농도가  $261.3 \text{ ng/m}^3$ 으로 이온성분 중에서 가장 낮은 농도를 보이고 있었다. 한편, PM-10 분진농도 중 각 이온성분이 차지하는 비율은 1999년, 2000년, 2001년도에 각각 47.1%, 36.6%, 28.6%를 차지하는 것으로 조사되었다. 이러한 결과는 분진농도의 경우, 2001년 PM-10의 분진농도가 1999년에 비해 약 2.3배, 2000년에 비해 약 1.8배 정도 높은 것에 비해 2001년도 이온성분들의 농도는 다른 연도에 비해 약 1.2~1.9배 정도 높은 것으로 나타난 것에 그 원인을 찾을 수 있다.

먼저  $\text{Na}^+$ 의 계절별 농도경향은 여름철( $1.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 봄철( $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 가을철( $0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 겨울철( $0.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )의 순으로 조사되어, 황인조와 김동술(1998), 김관수 등(2001), 황인조 등(2001)의 연구결과와 다른 경향을 보이고 있다. 또한  $\text{NH}_4^+$ 의 경우 봄철( $5.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 겨울철( $5.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 여름철( $3.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 가을철( $3.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )의 순이었으며,  $\text{Ca}^{2+}$ 의 경우는 봄철( $2.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 겨울철( $1.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 가을철( $1.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 여름철( $1.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )의 순으로 나타났다.  $\text{K}^+$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 의 계절별 농도경향은 봄철이 가장 높고 여름철이 가장 낮은 전형적인 농도패턴을 보이고 있다. 특히,  $\text{K}^+$ 의 경우는 봄철( $1.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )과 겨울철( $1.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )의 농도가 거의 유사한 것으로 조사되었는데, 이는 토양 오염원뿐만 아니라 소각 관련 오염원 특히, 농업소각(agricultural burning)의 영향을 동시에 받는 것으로 사료된다.

다음으로,  $\text{Cl}^-$ 의 경우는  $\text{NO}_3^-$ 의 농도변화 경향과 유사한 패턴을 나타내고 있으며, 황인조와 김동술(1998), 김관수 등(2001), 황인조 등(2001)의 연구결과와도 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 계절별 농

도경향에서는 겨울철( $5.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )이 가장 높은 농도를 보였으며 여름철( $1.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 가장 낮은 농도를 나타내고 있다. 이러한 결과는 Daisey *et al.* (1987)의 연구결과에서 도심지역에서의  $\text{Cl}^-$  농도분포( $0.2 \sim 6.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )와 유사한 농도를 나타내고 있다. 여름철에는  $\text{Cl}^-$ 가 가스상으로 많이 존재하지만 온도가 낮은 겨울철에는 입자상으로 존재할 가능성이 크기 때문에 겨울철의  $\text{Cl}^-$  농도가 높은 것으로 사료된다. 또한  $\text{Cl}^-$ 는 해염(sea salt) 중  $\text{NaCl}$ 에 의해 상당량이 배출된다. 특히,  $\text{HNO}_3$  및  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와 같은 산성가스와  $\text{Cl}^-$ 의 반응은 증기압과 농도차이에 의해  $\text{Cl}^-$ 가 가스상  $\text{HCl}$ 의 형태로 변환되어 분진 중  $\text{Cl}^-$ 의 농도가 감소하는 chloride loss effect가 나타날 수 있는데, 이러한 현상은 겨울철보다는 입자의 수분 함유량이 높은 여름철에 잘 발생하는 것으로 알려져 있어 여름철의  $\text{Cl}^-$  농도가 더욱 감소할 것으로 사료된다(Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Langer *et al.*, 1997). 오염되지 않은 지역의 해염입자에 포함되어 있는  $\text{Cl}^-$ 와  $\text{Na}^+$ 의 비(55.04/30.61)는 약 1.8이다. 즉,  $\text{Cl}^-$ 와  $\text{Na}^+$ 에 대한 농축계수(enrichment factor; EF)가 1에 가까우면  $\text{Cl}^-$ 와  $\text{Na}^+$ 는 해염입자에서 기원한 것으로 간주되며, EF값이 1보다 크게 되면 인위적 오염원에서 배출된 것으로 간주한다(Yatin *et al.*, 2000). 본 연구에서 총 157개의 시료 중 EF값이 1을 초과하는 시료는 총 89개로 조사되어 전체 시료에서 약 56.7%를 차지하는 것으로 나타났다. 이는  $\text{Cl}^-$ 와  $\text{Na}^+$ 가 해염입자에서 기원한 것보다 연구지역 주변에 존재하는 인위적 오염원에서 기원한 것이 더 많다는 것을 의미한다.  $\text{NO}_3^-$ 의 계절별 농도경향은 봄철( $10.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 겨울철( $9.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 여름철( $9.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 가을철( $7.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )로 조사되었다.  $\text{NO}_3^-$ 의 농도는 화석연료의 사용량이 증가하는 겨울철과 봄철에 높은 값을 보이는데, 특히 기온이 낮고 습도가 높은 기상 상태에서 농도가 증가한다고 알려져 있다(Primerano *et al.*, 1999; Chow *et al.*, 1992).  $\text{NO}_3^-$ 는 2차 분진이 대부분이며 화석연료의 연소, 자동차의 배기가스 등에서 배출되는  $\text{NO}_x$ 의 대기 중 산화에 의해 주로 생성되는 것으로 알려져 있으며(US EPA, 1999), 거대입자 영역에서는 질산이 알칼리 토양입자와 반응하여  $\text{NO}_3^-$  입자를 생성하는 것으로 알려져 있다.  $\text{NO}_3^-$ 는 도시 대기 중에서의 농도는  $\text{SO}_4^{2-}$ 보다는 낮지만, 두 이온성분은 시정악화, 인간의 건강, 생태계,

**Table 3. A statistical summary of total carbon concentration during the sampling periods.**

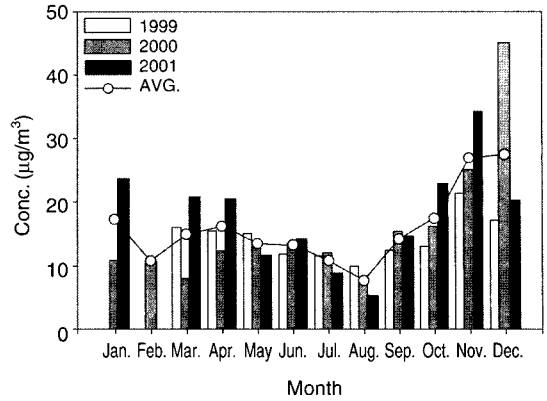
Period	N <sup>a</sup>	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )						
		A.M <sup>b</sup>	G.M <sup>c</sup>	S.D <sup>d</sup>	S.E <sup>e</sup>	Range		Ratio <sup>f</sup>
						Min.	Max.	
1999	51	14.96	13.62	6.50	0.91	4.09	33.11	24.6
2000	55	13.06	10.64	9.01	1.21	2.09	49.23	16.4
2001	51	16.48	14.16	8.70	1.23	3.51	41.02	11.8
Spring	63	15.03	13.16	7.01	0.88	2.09	36.22	12.6
Summer	41	10.42	9.32	4.88	0.76	2.90	23.77	16.0
Fall	30	17.84	15.56	8.57	1.57	3.64	34.31	23.4
Winter	23	17.98	15.02	12.12	2.58	5.72	49.23	19.4
Total	157	14.78	12.64	8.23	0.66	2.09	49.23	15.9

a : Number of samples, b : Arithmetic mean, c : Geometric mean, d : Standard deviation, e : Standard error, f : (TC concentration/PM-10 mass concentration)\*100

기후 등에 많은 영향을 미친다. 마지막으로  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 계절별 농도경향은 여름철이 봄철과 겨울철에 비해 높은 농도값을 보이고 있다. 이러한 결과는 일사량이 많은 여름철에 광화학 반응에 의해  $\text{SO}_2$ 가  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 로 변환되어  $\text{SO}_4^{2-}$  입자의 생성이 빠르게 진행되어 (Christoforou *et al.*, 2000) 다른 계절에 비해 높은 농도값을 나타내는 것으로 사료된다.

**4. 4 탄소성분의 농도**

본 연구에서는 1999년 3월부터 2001년 12월까지 채취한 여지를 원소 분석기(Elemental Analyzer; EA)를 이용하여 PM-10 중에 포함된 입자상 탄소성분을 분석하였다. 본 연구에 사용된 원소 분석기의 특성상 원소탄소와 유기탄소를 분리하여 분석하지 못하였으며, 분석 결과로 입자상 탄소성분의 농도만을 측정하였다. 연구기간동안의 입자상 탄소성분의 전체, 연도별, 계절별 평균농도와 기하평균, 표준편차, 표준오차, 최소값, 최대값과 PM-10 분진농도와 입자상 탄소성분 평균농도와의 비를 표 3에 제시하였다. 또한 그림 3에는 측정기간동안 각 연도의 월별 입자상 탄소성분의 평균농도를 막대형 그래프로 나타내었으며, 꺾은 선 그래프는 월별 평균농도를 나타낸 것이다. 입자상 탄소성분의 전체 농도 변화 경향은 PM-10 질량농도의 농도 변화 경향과 아주 흡사한 양상을 보이고 있다. 연구기간동안의 입자상 탄소성분 전체 평균농도는  $14.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 조사되었으며, 최소 농도값은  $2.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (2000년 5월 3일), 최대 농



**Fig. 3. Monthly average concentration of total carbon in PM-10 obtained at the sampling site during Mar. 1999 ~ Dec. 2001 (No carbon detected in Feb. 2001).**

도값은  $49.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (2000년 12월 29일)이다(표 3). 전술한 바와 같이 본 연구지역의 입자상 탄소성분 평균 농도값이  $14.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로서, 이러한 농도 경향은 미국 LA 근처의 도시지역인 Santa Barbara의 농도값( $8.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )과 헝가리 K-pusza 지역의 농도값( $8.0 \sim 13.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 그리고 서울에서의 농도값( $19.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )과 유사한 범위의 농도 경향을 나타내고 있었다 (Gelencsér *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 1999; Chow *et al.*, 1996). 분진농도의 전체 평균농도와 입자상 탄소성분 전체 평균농도와의 비는 15.9%로 조사되었다. 참고로, 오염된 도시지역에서 입자상 탄소성분이 차지하는 비율은 TSP의 약 10~20% 정도를 차지하는 것으로 알려져 있다 (Kim *et al.*, 1999).

그림 3에서 1월과 2월의 경우는 1999년 자료를 측정하지 않았으며 특히, 2월의 경우는 2000년 자료만이 포함되었다(2001년 2월 자료는 미검출). 입자상 탄소성분의 월별 농도 경향은 8월에 가장 낮은 농도값( $7.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )을 나타내었으며, 12월에 가장 높은 농도값( $27.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )을 나타내는 것으로 조사되었다. 즉, 겨울철이 끝나는 2월을 기점으로 일정한 농도를 유지하다가 잦은 강우가 발생하고 연료 사용량이 급격히 줄어드는 여름철(6, 7, 8월)에 가장 낮은 농도를 보이며, 8월을 기점으로 다시 농도가 높아져 11월, 12월에 최대 농도를 나타내는 경향을 보이고 있다. 입자상 탄소성분은 주로 화석연료의 연소과



정에서 배출되는데 특히, 자동차에서 주로 배출되는 것으로 알려져 있다(Gray and Cass, 1998; Chow *et al.*, 1996). 또한 Dasch and Cadle (1989)는 입자상 탄소성분의 인위적 오염원을 두 가지로 분류하였는데, 먼저 유기탄소와 원소탄소를 모두 포함하는 1차 입자상 탄소 성분(primary TC)은 연소과정에 의해 대기 중으로 바로 배출이 되는 것으로, 1차 원소탄소(primary EC)는 디젤 자동차의 연소에 의해 대기 중으로 곧바로 배출되는 것으로 분류하였다. 두 번째로, 2차 유기탄소(secondary OC) 입자는 대기 중 휘발성 유기화합물의 산화에 의해 발생된다고 분류하였다. 미국 EPA의 경우 유기탄소의 오염원을 크게 3개로 나누었는데, 미세입자 영역의 1차 오염원을 불법 소각, 목재 연소, 자동차 등으로, 거대입자 영역의 1차 오염원을 타이어, 아스팔트의 마모, 도로 부유분진 등으로 분류하였으며, 미세입자 영역의 2차 유기탄소는 자동차와 불법소각, 목재 연소 등에서 배출된 탄화수소가 대기 중에서 산화되어 발생하는 것으로 분류하였다. 원소탄소의 경우는 대부분 경유 자동차와 불법소각에서 배출되는 것으로 보고하였다(US EPA, 1999). 또한 겨울철 목재의 연소에 의해 입자상 탄소성분이 배출되는데 콜로라도 Denver의 경우, 겨울철 목재 연소에 의해 전체 유기탄소의 29%, 전체 원소탄소의 39%가 배출된다는 연구결과가 보고된 바 있다(Wolff *et al.*, 1981). 이러한 여러 연구자들의 연구결과와 비교해 볼 때, 본 연구지역의 월별 입자상 탄소성분 농도 경향과 일치한다고 볼 수 있다. 즉, 1월 2월은 불법소각, 겨울철 연료의 사용량 증가에 의해, 3월과 4월은 불법소각과 강한 바람에 의한 도로 부유분진의 재부유 등에 의해 높은 농도를 나타내며, 7월, 8월의 경우는 연료 사용량의 감소와 잦은 강우 등에 의해 월별 최저 농도를 나타내며, 그 후 농도가 점차 증가하여 11월과 12월에는 불법소각과 연료 사용량의 증가 등으로 인하여 높은 농도를 나타내는 것으로 사료된다. 특히, 2000년 12월의 경우는 입자상 탄소성분의 농도값이  $45.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 월별 농도 중 가장 높은 값을 나타내었는데, 이는 연료의 사용량 증가와 더불어 시료 채취 지역 바로 뒤쪽의 토목공사가 이 시기에 착공을 하여 불법소각이 빈번하였으며 경유를 사용하는 공사차량의 빈번한 왕래에 의한 것으로 사료된다.

#### 4.5 PMF 모델링에 의한 PM-10 오염원 확인

본 연구에서는 1999년부터 2001년까지 PM-10 시료를 채취하여 무기원소, 이온성분 입자상 탄소성분 등과 같은 25개 항목에 대하여 분석을 수행하였으며, 이 자료를 Q-mode 방법(Pattero and Tapper, 1993)에 의해 PMF modeling을 수행하기 위한 원자료를 정리하였다. 자료의 변환은 모델의 선형구조를 파괴할 가능성이 존재하고, 또한 존재하지 않는 오염원(ghost source)이 도출될 가능성이 있기 때문에 자료변환을 수행하지 않았으며(Juntto and Paatero, 1994), 원자료 행렬은 모두 같은 단위를 사용하였다. 본 연구에서는 총 157개 시료 중에서 측정 항목들의 총합과 분진농도와의 비(ratio)가 너무 큰 경우와 너무 작은 경우를 제외하여 즉, 측정 항목들의 총합과 분진농도와의 비(ratio)에서 상위 5%와 하위 5%를 제외하여 총 128개의 시료를 선택하였다. 또한 2σ 방법에 의해, 분석된 항목의 농도값 중에서 하위 4.56%까지의 값을 0으로 대체하여 최종적으로 시료 수 128개와 측정 항목 수 25개로 PMF modeling에 사용될 원자료를 재구성하였다. PMF 모델 수행을 위한 원자료의 재구성이 완료되면 PMF 모델이 읽어 들일 입력파일을 마련해야 한다. 입력파일의 경우, PMF 모델에 기본적으로 제시되어 있는 예제 입력파일을 원자료의 특성과 연구의 목적에 적합하게 수정하여 작성한다. 자세한 내용은 다음의 문헌을 참고할 수 있다(황인조, 2003).

다음 단계는 작성된 입력파일을 이용하여 모델링을 수행하고 최적의 인자 수(오염원 수)를 결정하는 과정이다. 인자의 수가 너무 작은 경우는 여러 개의 오염원이 중복 출현될 것이고 반대로 인자의 수가 너무 많을 경우는 실제 존재하지 않는 오염원이 출현할 가능성이 있다. PMF 모델에서는 여러 가지 값들을 이용하여 인자의 수를 구할 수 있다. 보편적으로 사용되는 것은 scaled 잔차 행렬 R, Q값, 그리고 rotmat 행렬 등을 이용하여 오염원의 수를 결정하는 것이다. 먼저 행렬 R (scaled 잔차)을 이용하는 방법인데, 자세한 내용은 다음의 문헌을 참고할 수 있다(황인조 등, 2001). 인자의 수가 임계값으로 증가할 때 IM값, IS값은 현저하게 감소하는 특성을 보인다. 또한 Q값의 경우도 현저하게 감소하는 특성을 나타낸다. 회전계수의 표준편차 행렬( $p \times p$  행렬)을 의미하는 행렬 rotmat ( $r_{ij}$ )은 인자의 회전 불확실성( rota-

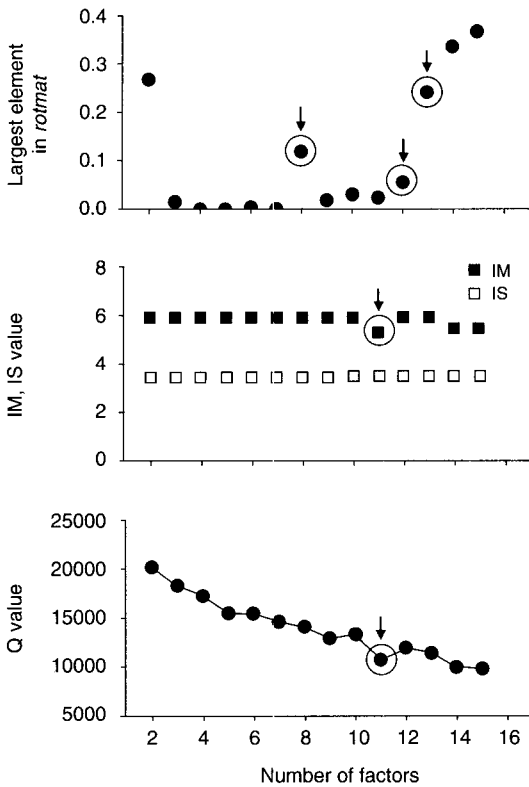


Fig. 4. Determination of the number of factors according to Q value, IM, IS value, largest element in rotational matrix.

tional uncertainty)을 나타내며, 인자의 회전 자유도 (freedom of rotation) 정도를 검출하는 척도가 된다 (Lee *et al.*, 1999). 인자의 수가 임계값으로 증가할 때 IM, IS값과는 반대로 행렬 rotmat에서 가장 큰 요소 값은 현저하게 증가하는 특성을 나타낸다. 그림 4와 같이 IM값은 인자수 10~11개 사이, 13~14개 사이에 현저하게 감소되는 것으로 나타났으며, 반면에 행렬 rotmat에서 가장 큰 요소 값은 인자수 7~8개 사이, 11~12개 사이, 12~13개 사이에서 현저하게 증가하는 것으로 나타났다. Q값의 경우에는 인자수 10~11개 사이에서 현저하게 감소하는 것으로 나타났다.

상기한 바와 같이 인자의 수를 결정하는 여러 변수 중에서 가장 합리적인 변수는 Q값이다. 그 이유는 scaled 잔차 행렬 R에서 극단적인 값을 갖는 잔차에 의해 IM값과 IS값이 왜곡될 우려가 존재하고

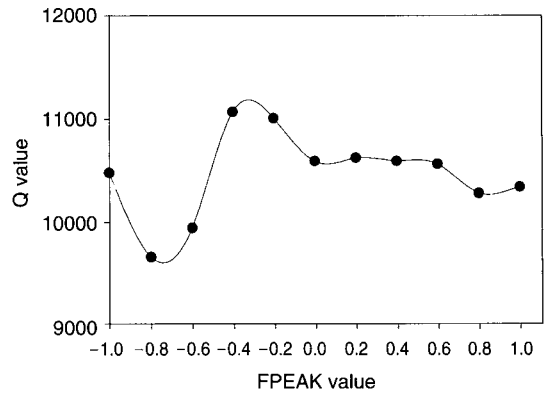


Fig. 5. A plot of Q value as a function of FPEAK.

IM, IS값의 경우 항상 합리적인 값을 나타내지 않기 때문이다. 이러한 결과를 바탕으로 인자의 수는 8~13개 사이에 존재할 것으로 판단하고 인자의 수를 변화시켜 가면서 최적의 인자수를 평가한 결과 최적의 인자수를 11개로 결정하였다.

인자의 수가 11개로 최종적으로 정해진 후, 다음 단계로 'FPEAK' 변수를 변화시키면서 인자의 회전에 따른 Q값의 변화에 대해 조사하였다. 변수 'FPEAK'의 값을 -1.0~1.0 사이에서 변화시키면서 PMF 모델을 수행하여 'FPEAK'값의 변화에 따른 Q값의 변화를 조사하였으며 (그림 5), 실제로 Q값이 증가하기 전의 가장 큰 'FPEAK'값을 선택하는 방법을 이용하여 최종적으로 'FPEAK'의 값을 -0.8로 선택하였다. 변수 'FPEAK'값이 -0.8일 때, Q값은 9,665로 조사되었다.

#### 4.6 각 오염원에 대한 고찰

PMF 모델링 수행 결과 최적의 오염원 수를 11개로 결정하였다. 다음으로 FPEAK test를 수행하여 FPEAK 값을 결정하였으며, 최종적으로 이러한 조건들을 이용하여 PMF 모델링을 수행하면 PMF 모델링 결과 G 행렬과 F 행렬이 계산된다. 여기서 농도 자료(X 행렬)의 단위가  $ng/m^3$ 이라면 G 행렬의 단위 역시  $ng/m^3$ 이 되어야 한다. 따라서 F 행렬의 단위는  $ng/ng$ 이 된다. 그러나 이 단계에서는 농도 데이터 (즉, 각 시료의 각 항목에 대한 농도값)만 이용이 되었고 PM-10의 질량농도는 고려되지 않았기 때문에 G 행렬과 F 행렬의 값들은 실제 오염원 기여도와 오

**Table 4. A result of multiple linear regression analysis between PM-10 mass concentration and G matrix.**

	Coefficient	Standard error	t-Statistics	P-Value
X1	597.947	171.885	3.479	0.001
X2	857.315	212.566	4.033	0.000
X3	914.520	177.142	5.163	0.000
X4	12.339	123.844	0.100	0.921
X5	1,160.887	181.843	6.384	0.000
X6	814.936	226.714	3.595	0.000
X7	442.476	232.919	1.900	0.060
X8	22.770	67.483	0.337	0.736
X9	615.033	88.711	6.933	0.000
X10	383.666	184.407	2.081	0.040
X11	272.164	152.454	1.785	0.077

염원 분류표 (source profile)를 나타낸다고 볼 수 없다. 따라서 실제 단위의 오염원 기여도와 오염원 분류표를 얻기 위해서 scaling 계수( $S_k$ )가 사용되며 이 scaling 계수는 다중회귀 분석 (multiple linear regression; MLR)을 이용하여 얻을 수 있다.

$$X_i = \sum S_k G_{ik} = Y_i \quad (5)$$

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p G_{ik} F_{kj} = \sum_{k=1}^p G_{ik} \frac{S_k}{S_k} F_{kj} = \sum_{k=1}^p G'_{ik} F'_{kj} \quad (6)$$

즉, 식 (5)와 같이 G 행렬을 PM-10 질량농도에 대하여 다중회귀 분석을 수행하면 scaling 계수  $S_k$ 를 구할 수 있다(표 4). 다중회귀 분석을 수행할 때, 회귀식에서 상수를 0으로 가정한다. 이것은 PM-10 질량농도에 기여하는 인자(오염원)가 모두 확인되었다는 것으로 가정하는 것이다. PMF 모델링 결과 생성된 F 행렬의 값들을  $S_k$ 로 나누어 주면 실제 단위의 F 행렬 (scaled F 행렬)을 구할 수 있으며 이는 실제 단위를 갖는 실제 오염원 분류표를 의미한다(식 6). 이 scaled F 행렬은 11개 오염원의 정성적 분류에 이용이 되며, 이를 그림 6에 나타내었다. 본 연구에서는 scaled F 행렬의 단위를 ng/μg의 단위를 사용하였다. 본 연구에서는 무기원소와 이온성분, 그리고 입자상 탄소성분 등의 25개 항목에 대한 분석을 수행하였지만 몇몇 중요한 오염원 추적자(marker; S, H<sup>+</sup>, OC, EC의 분리 측정 등)에 대한 분석을 수행하지 못하였으며, 국내 오염원 자료의 부족으로 오염원의 정성적 분류에 많은 어려움이 존재하였다. 그러나 좀 더 객관성 있는 오염원의 추정을 위하여 각종 참고

문헌을 참고하여 본 연구대상지역에 존재하는 11개의 오염원을 분리·확인하였다.

첫 번째 오염원은 TC, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Fe 등이 주로 기여하였으며, 폐기물, 목재, 농업관련 식물성 소각(biomass burning) 등을 포함한 불법소각(field burning)에 의한 오염원으로 추정할 수 있다. TC의 경우는 연소과정을 통해 주로 배출이 되며, Cl<sup>-</sup>는 폐기물의 연소과정과 특히, 농업관련 식물성 소각과정에서 배출되는 것으로 알려져 있으며 다양한 연소과정에서 가스상 HCl 형태로 대기 중에 배출된 후 NH<sub>3</sub>와 반응하여 NH<sub>4</sub>Cl 입자를 형성한다(Chow, 1995). 또한 목재의 연소과정에서도 다량의 OC, EC, Cl<sup>-</sup>와 K<sup>+</sup> 등이 배출되는 것으로 알려져 있다(Song *et al.*, 2001; Hopke, 1985). 본 연구대상지역 주변의 특성상 봄철과 겨울철에 불법소각이 빈번하며 주변의 크고 작은 공사장, 특히 연구지역의 서쪽에 위치한 신영동 지역에서 1998년부터 현재까지 진행되고 있는 대단위 아파트 공사장에서 폐자재 불법소각에 의한 영향이 클 것으로 사료된다.

두 번째 오염원은 TC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Fe 등이 주로 기여하는 것으로 조사되어 쓰레기 소각(waste incineration)에 의한 오염원으로 추정하였다. 두 번째 오염원은 첫 번째 오염원과 거의 유사하지만 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우는 OC, Cl<sup>-</sup>과 더불어 쓰레기 소각 오염원에서 약 10% 이상을 기여하는 것으로 알려져 있다(Chow, 1995; US EPA, 1999). 본 연구대상지역 바로 앞쪽에 소형 소각로가 가동되고 있으며 특히, 북서쪽으로 약 2km 떨어진 곳에 하루에 600톤의 쓰레기를 소각할 수 있는 수원시 소각장이 2000년 4월부터 가동되기 시작하였다. 또한 주변에 존재하는 대형, 중소 산업체 등도 소각로를 가동하는 곳이 많아 쓰레기 소각에 의한 영향이 일정부분 존재할 것으로 판단된다.

세 번째 오염원은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 등이 주로 기여하는 것으로 나타나 2차 입자 오염원(secondary aerosol)으로 분류하였다. 즉, ammonium-sulfate 관련 오염원과 ammonium-nitrate 관련 오염원으로 분류하였다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 모두 강한 상관(각각 0.72, 0.82)을 보이는 것으로 조사되어 대기 중에서 균일, 비균일 반응에 의해 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 등과 같은 황산염 형태의 2차 오염물질로 존재할 것으로 사료되며, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 강하게 결합

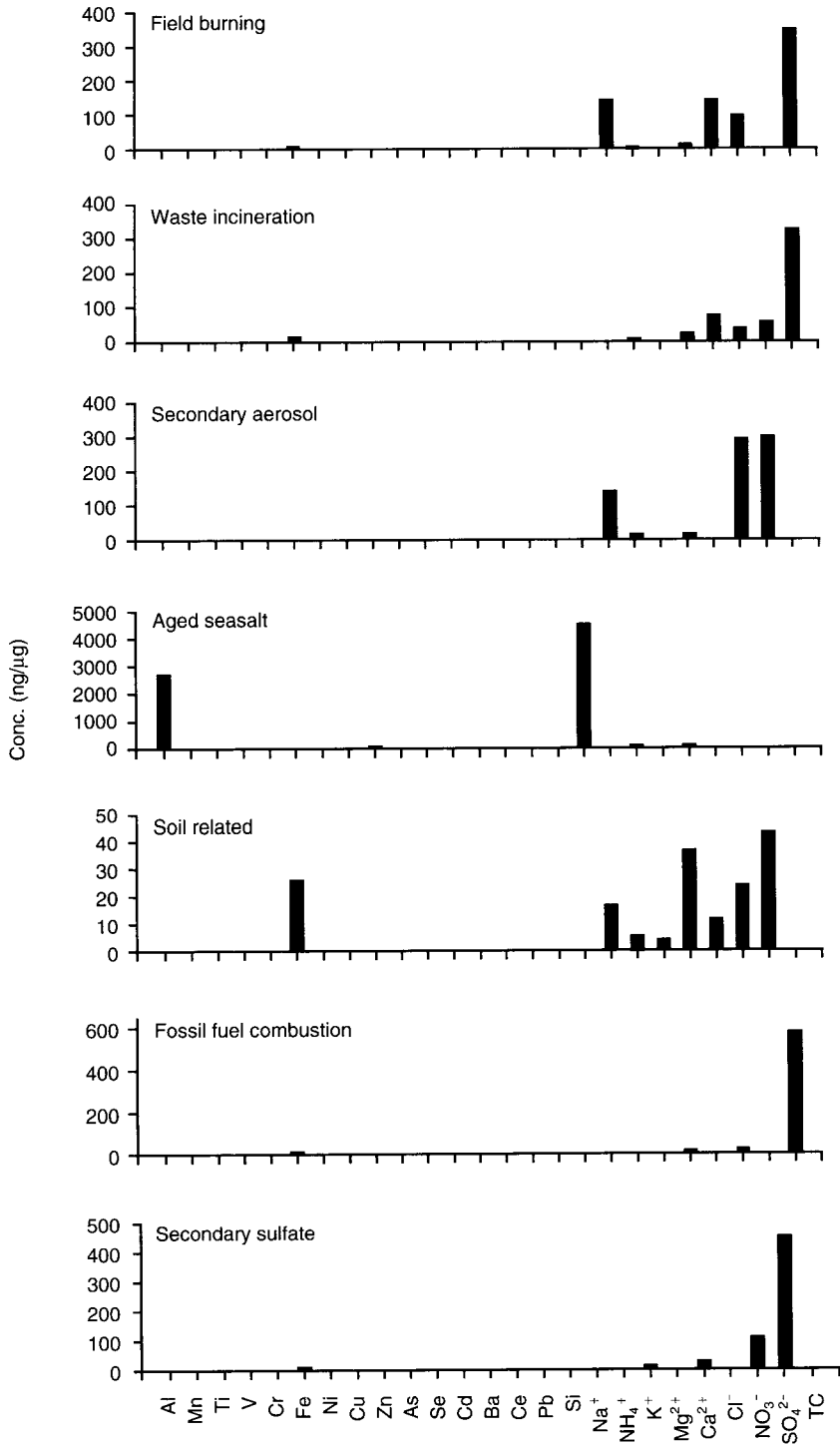


Fig. 6. Chemical compositions of factors (source profiles) for Suwon PM-10 samples constructed using the PMF model.

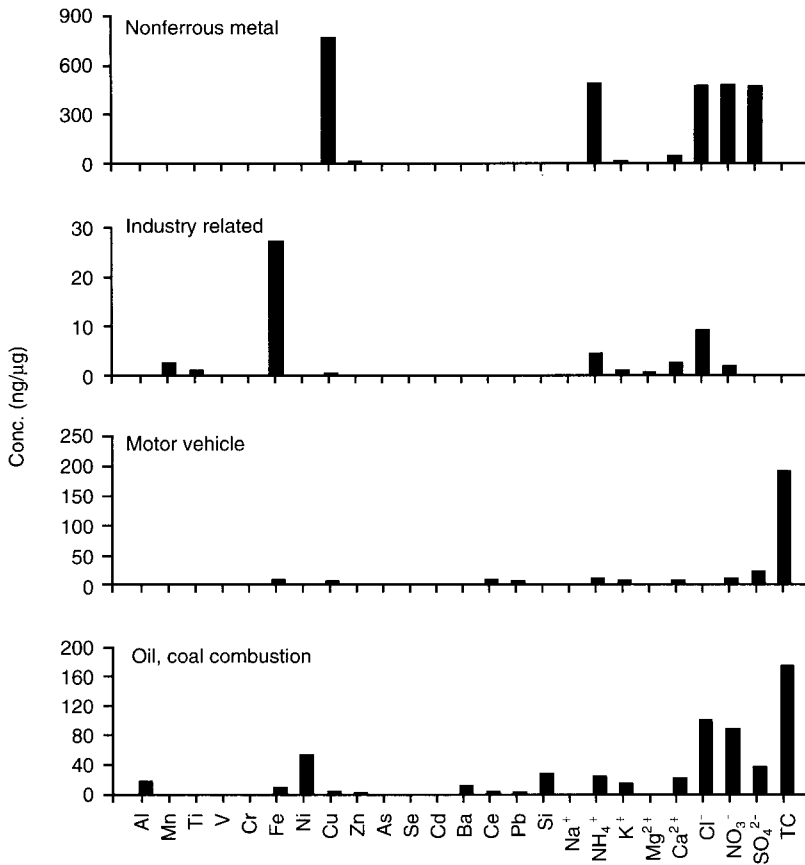


Fig. 6. Continued.

하여, 그리고 광화학 반응으로 생성된 가스상 HNO<sub>3</sub>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 균일 반응에 의해 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>와 같은 질산염 형태의 2차 오염물질로 존재할 것으로 사료된다 (Chow *et al.*, 1992).

네 번째 오염원은 aged seasalt 오염원으로 분류하였다. 해염의 주성분은 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 등으로 알려져 있지만 (US EPA, 1999a; Hopke, 1985), 본 연구에서는 Na<sup>+</sup>만이 높은 기여를 나타내었으며, Cl<sup>-</sup>은 해염의 주성분이지만 상관분석 결과 Na<sup>+</sup>와의 상관성이 낮게 (-0.22) 조사되어 인위적 오염원에서 주로 배출된 것으로 사료된다. 일반적으로 알려진 해염은 fresh seasalt라 하며 Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>의 비가 보통 1.8로 알려져 있다 (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). 반면에 aged seasalt는 Na<sup>+</sup>의 기여가 높고 Cl<sup>-</sup>의 경우는 NaCl이 가스상 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)과의 반응

에 의해 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 변환되어 Cl<sup>-</sup>이 고갈되기 때문에 낮은 기여를 하게 된다 (Lee *et al.*, 2002; Qin *et al.*, 2002; Song *et al.*, 2001).

다섯 번째 오염원은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 등이 주로 기여하는 것으로 조사되어 토양 관련 (soil related) 오염원으로 분류하였다. 보통 토양 오염원의 경우는 Si, Al, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> 등이 높은 기여를 하는데 다섯 번째 오염원에서는 주로 Ca<sup>2+</sup>, Fe, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 등이 기여하였으며 특히, Ca<sup>2+</sup>는 도로 포장시 사용하는 석회석에서 발생하며 자동차 운행에 따른 마모 등에 의해 주로 배출 되므로 도로분진 (road dust)의 marker로 알려져 있다 (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). 이 오염원은 연구대상지역의 서쪽에 위치한 신영동 지역에서 1998년부터 현재까지 진행되고 있는 대단위 아파트 공사에 따른 주변

도로의 포장에 의한 영향으로 사료된다.

여섯 번째 오염원의 경우는 대부분 TC가 기여를 하였으며 Fe, Zn,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NO_3^-$  등은 아주 작은 기여를 하는 것으로 조사되어 석탄연소를 제외한 일반적인 화석연료 연소(fossil fuel combustion) 오염원으로 추정하였다. 특히, 경유의 연소에 의한 오염원일 가능성이 큰 것으로 사료된다. 입자상 탄소성분 중에서 원소탄소의 경우는 대부분이 화석연료의 연소에 의해 대기 중으로 직접 배출되는 1차 오염물질이다(Gray and Cass, 1998; Chow *et al.*, 1996). 본 연구대상 지역 주변에는 대규모 배출시설과 소규모 공업시설, 대단위 주거지역 등이 존재하고 있어 일반적인 화석연료의 연소에 의한 오염원의 기여도가 클 것이다.

일곱 번째 오염원은  $SO_4^{2-}$ 가 주로 기여하여 2차 sulfate (secondary sulfate) 오염원으로 결정하였다. 다양한 연소과정에서 배출된  $SO_2$ 는 광화학 반응에 의해  $H_2SO_4$ 로 변환되어  $SO_4^{2-}$ 를 형성하게 된다(US EPA, 1999). 가스상  $SO_2$ 가 입자상으로 변환되는 변환율은 시간당 1% 정도로 알려져 있다. 변환율에 영향을 미치는 인자들은 온도, 일조량, 상대습도 등이며 이러한 변환은 겨울철보다는 여름철에, 밤 시간보다는 낮 시간대에, 습도가 낮은 상태보다는 습도가 높은 상태에서 더 잘 발생한다.

여덟 번째 오염원은 Cu,  $NH_4^+$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ , Zn,  $K^+$  등이 기여하는 것으로 조사되어 비철 금속(nonferrous metal) 관련 오염원으로 분류하였다(Polissar *et al.*, 2001; Song *et al.*, 2001; Ramadan *et al.*, 2000). 특히, Cu가 높게 기여하는 것으로 나타나 Cu 제련공정과 관련이 있는 것으로 사료된다. 본 연구지역 주변에 존재하는 총 207개의 대기오염물질 배출업소 중에서 비금속 관련 오염원은 총 6개 업소(4종: 1개 업소, 5종: 5개 업소)가 존재하고 있어 이러한 오염원에서 배출된 것으로 추정된다.

아홉 번째 오염원은 일반적 산업공정 관련(industry related) 오염원으로 결정하였다. 주로 기여하는 원소는 Fe,  $Cl^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mn$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  등이다. Fe과  $Cl^-$ 의 경우는 일반적인 산업공정에서 배출되는 PM-10 입자의 약 6% 이상을 차지하고 있으며(Lee *et al.*, 2002; US EPA, 1999a),  $Mg^{2+}$ 의 경우도 일정량 배출되는 것으로 알려져 있다(Polissar *et al.*, 2001). 본 연구지역 주변에 존재하는 총 207개의 대기오염물질 배출업소 중에서 섬유 관련 업종은 4개 업소,

금속 관련 업소는 49개 업소, 화학 관련 업소는 6개 업소, 식품 1개 업소, 기타 141개 업소 등이 존재하고 있어 이러한 배출시설에서 주로 배출되는 것으로 사료된다.

열 번째 오염원은 자동차 관련(motor vehicle) 오염원으로 결정하였다. 주로 기여하는 원소는 TC이며,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ , Pb, Fe, Ce,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ , Zn 등과 같은 원소들도 일정량 기여하는 것으로 나타났다(Lee *et al.*, 2002; Qin *et al.*, 2002; Song *et al.*, 2001; US EPA, 1999; US EPA, 1999a; Hopke, 1985). 시료 채취장소 앞쪽은 약 15만명의 인구가 거주하는 영통 지역으로 유동인구와 차량의 이동이 빈번한 상태이다. 특히, 시료 채취장소의 정문 앞은 왕복 8차선으로 도로가 확장된 후 차량의 통행이 급속하게 증가되었으며 주풍향이 이 도로에서 시료 채취장소 방향으로 불어 자동차 관련 오염원의 영향을 많이 받을 것으로 사료된다. 자동차의 연료가 무연휘발유로 전환되면서 Pb의 배출량이 급격하게 줄어들어 자동차 오염원의 marker를 찾는 데 어려움이 존재하지만 일정량의 Pb가 지속적으로 배출되는 것으로 알려져 있으며, Zn의 경우는 타이어의 마모, Fe,  $Ca^{2+}$ 는 브레이크 라이닝 마모시에 다량 배출되는 것으로 보고되고 있다(Hopke, 1985).

마지막으로 열한 번째 오염원은 TC,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ , Ni, Si,  $NH_4^+$ ,  $SO_4^{2-}$ , Al, Ba, Fe 등이 주로 기여하는 것으로 나타나 기름, 석탄 연소(oil, coal combustion) 오염원으로 추정하였다. Ni의 경우는 가장 많이 알려진 기름 연소 marker이며(Lee *et al.*, 2002; Song *et al.*, 2001; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000), 이러한 원소들은 특히 경유나 B-C유 등의 연소에 의해 주로 배출되는 것으로 알려져 있다(Hopke, 1985). 또한 Se는 석탄 연소 오염원의 가장 일반적인 marker이지만(Polissar *et al.*, 2001; Song *et al.*, 2001) 본 연구에서는 기여하지 않는 것으로 나타났으며, 그 외에 석탄의 연소에 의해 주로 배출되는 TC, Fe, Al, Si, Ba 등이 기여하는 것으로 조사되었다(Watson *et al.*, 2001).  $NO_3^-$ 와  $SO_4^{2-}$ 의 경우는 연소시에 발생한  $NO_x$ 와  $SO_x$ 가 변환된 것으로 사료된다. 본 연구대상 지역 주변에는 대규모 제조공장과 중소공장들이 산재되어 있으며 이러한 오염원에서 사용되는 기름과 석탄의 연소에 의해 발생된 것으로 추정된다. 또한 연구지역의 석탄 소비량은 90년대 초반부터 급격히

감소하는 경향을 보이고 있지만 현재도 무시할 수 없는 양이 시용되고 있는 실정이다.

## 5. 결 론

수원시와 용인시의 경제지역에 위치하고 있는 경희대학교 수원캠퍼스 자연과학대학 옥상에서 1999년 3월부터 2001년 12월까지 PM-10 high-volume air sampler를 이용하여 연구지역의 PM-10을 채취하였으며, ICP-AES와 IC 그리고 EA를 이용하여 16개 무기원소, 8개 이온성분, 입자상 탄소성분 등 총 25개 항목에 대하여 분석을 수행하였다. 이러한 분석 자료를 바탕으로 본 연구지역의 대기질 현황을 파악하고자 하였으며, 수용방법론 중에서 가장 최근에 개발된 PMF 모델을 적용하여 본 연구지역에 존재하는 오염원을 정성적으로 확인하고자 하였으며, 본 연구의 수행을 통하여 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

먼저, 본 연구지역의 연도별 PM-10 산술평균 농도는 1999년  $60.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2000년  $79.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2001년  $140.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 1999년도를 제외하고 모두 우리나라의 연평균 기준인  $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 초과하는 것으로 조사되었다. 또한 PM-10의 계절별 농도 경향은 봄철에 높은 농도를 나타내고, 여름철은 농도가 감소하는 경향을, 가을철에 다시 증가하여 겨울철은 봄철과 비슷한 수준의 농도를 나타내는 전형적인 분진오염패턴을 나타내고 있었다. 이러한 농도의 변화는 봄철의 경우 황사현상과 강한 바람에 의한 비산먼지의 영향으로, 겨울철의 경우는 불법소각, 난방용 화석연료 사용량 증가 등에 의해 상승하는 것으로 사료되며, 여름철의 경우는 강우에 의한 세정효과에 의해 농도가 감소하는 것으로 생각된다.

다음으로 채취된 PM-10 시료의 무기원소, 이온성분, 입자상 탄소 성분의 농도 경향으로서, Al, Mn, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Se, Ba, Pb 등은 겨울철에, V, As, Si, Ce 등은 봄철에, Cd은 여름철에, Zn는 가을과 겨울철에 높은 농도를 나타내었다. 총 8개 이온성분들의 연구기간동안 전체 평균농도에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 가  $10.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 가장 높은 농도를 나타내었으며,  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{NH}_4^+$ 의 경우도 각각  $9.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $4.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 비교적 높은 농도를 보이고 있었다. 한편  $\text{Mg}^{2+}$ 의 경우는

$0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 이온성분 중에서 가장 낮은 농도를 나타내었다. 이온성분 중에서  $\text{Cl}^-$ 은 겨울철에,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  등은 봄철에,  $\text{Na}^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 여름철에,  $\text{K}^+$ 은 봄철과 겨울철에 높은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. 대기환경학에서 중요한 위치를 차지하고 있는 입자상 탄소성분의 평균 농도는  $14.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 계절별 농도 경향은 겨울철 > 가을철 > 봄철 > 여름철의 순으로 조사되었다.

본 연구에서는 본 연구지역에 존재하는 오염원을 정성적으로 확인하기 위하여 PMF 모델을 적용하였다. PMF 모델의 적용시에 최적의 모델링 변수를 이용하여 모델링을 수행한 결과 최적의 오염원 수를 11개로 결정하였다. 다음으로 FPEAK test를 거쳐 G 행렬이 산출되면 다중회귀 분석을 수행하여 최종적으로 scaled F 행렬과 scaled G 행렬이 결정되는데, 오염원 분류표를 의미하는 scaled F 행렬을 이용하여 11개 오염원을 확인하였다. 본 연구지역의 대기질에 영향을 주는 PM-10의 오염원은 각각 불법소각 오염원, 쓰레기 소각 오염원, 2차입자 오염원, aged seasalt 오염원, 토양 관련 오염원, 화석연료 연소 오염원, 2차 sulfate 오염원, 비철금속 관련 오염원, 산업 공정 관련 오염원, 자동차 관련 오염원, 그리고 마지막으로 기름, 석탄 연소 오염원 등으로 확인되었다.

## 사 사

본 연구의 일부는 1999년 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 지원과제(99-005-E00025)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 김관수, 황인조, 김동술(2001) 수원지역 대기 중 PM-10 오염원의 정량평가를 위한 수용방법론의 개발, 한국대기환경학회지, 17(2), 119-131.
- 김동술, 황인조(2002) 미세먼지의 발생 메카니즘 및 미세먼지 오염원의 추정 방법론, 공기청정기술, 15(1), 38-53.
- 황인조(2003) PMF 모델을 이용한 대기 중 PM-10 오염원의 정량적 기여도 추정, 경희대학교 대학원 환경학과 박사학위 논문.

- 황인조, 김동술(1998) Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1), 11-23.
- 황인조, 김태오, 김동술(2001) PMF 방법론을 이용한 수원지역 PM-10의 오염원 확인, 한국대기환경학회지, 17(2), 133-145.
- Chow, J.C. (1995) Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particle, *Air & Waste Manage. Assoc.*, 45, 320-382.
- Chow, J.C., C.S. Liu, J. Cassanisi, J.G. Watson, Z. Lu, and L.C. Pritchett (1992) A neighborhood-scale study of PM10 source contributions in Rubidox, CA, *Atmospheric Environment*, 26A(4), 693-706.
- Chow, J.C., J.G. Watson, D.H. Lowenthal, and R.J. Countess (1996) Source and chemistry of PM10 aerosol in Santa Barbara Country, CA, *Atmospheric Environment*, 30, 1489-1499.
- Christoforou, C.S., L.G. Salmon, M.P. Hannigan, P.A. Solomon, and G.R. Cass (2000) Trends in fine particle concentration and chemical composition in Southern California, *Air & Waste Manage. Assoc.*, 50(1), 43-53.
- Daisey, J.M., A.H. Miguel, J.B. de Andrade P.A. Pereira, and R.L. Tanner (1987) An overview of the Rio de Janeiro aerosol characterization study, *JAPCA*, 37, 15-23.
- Dasch, J.M. and S.H. Cadle (1989) Atmospheric carbon particles in the Detroit urban area: Wintertime sources and sinks, *Aerosol Sci. Technol.*, 10, 236-248.
- Gelencsér, A., A. Hoffer, A. Molnár, Z. Krivácsy, Gy. Kiss, and E. Mészáros (2000) Thermal behaviour of carbonaceous aerosol from a continental background site, *Atmospheric Environment*, 34(5), 823-831.
- Gray, H.A. and G.R. Cass (1998) Source contributions to atmospheric fine carbon particle concentrations, *Atmospheric Environment*, 32(22), 3805-3825.
- Hopke, P.K. (1985) *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- Hwang, I.J., C.K. Bong, J.S. Yun, and D.S. Kim (2001) Source identification and quantification of VOCs in Seoul metropolitan area during the winter time, 12th World Clean Air & Environment Congress and Exhibition (IUAPPA 2001), Seoul, Korea.
- Junto, S. and P. Paatero (1994) Analysis of daily precipitation data by positive matrix factorization, *Environmetrics*, 5, 127-144.
- Kim, Y.P., K.C. Moon, J.H. Lee, and N.J. Baik (1999) Concentrations of carbonaceous species in particles at Seoul and Cheju in Korea, *Atmospheric Environment*, 33(17), 2715-2758.
- Langer, S., R.S. Pemberton, and B.J. Finlayson-Pitts (1997) Diffuse reflectance infrared studies of the reaction of synthetic sea salt mixtures with NO<sub>2</sub>: A key role for hydrates in the kinetics and mechanism, *Journal of Physical Chemistry*, 101, 1277-1286.
- 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. Yoshida, 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.
- Link, D.D., P.J. Water, and H.M. Kingston (1998) Development and validation of the new EPA microwave-assisted leach method 3051A, *Environ. Sci. & Technol.*, 32(22), 3628-3632.
- Paatero, P. (1998) User's guide for positive matrix factorization program PMF2 and PMF3, part 1: Tutorial, University of Helsinki.
- Paatero, P. and U. Tapper (1993) Analysis of different models of factor analysis as least squares fit problems, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 18, 183-194.
- Paatero, P. and U. Tapper (1994) Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 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.
- Pitts, F.B.J. and J.N. Pitts (2000) *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press, San Diego, CA.
- 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.
- Primerano, P., I. Campisi, S.D. Pasquale, and F. Corigliano (1999) Formation of strong primary acidity in combustion particulate: causes and remedies, *Atmospheric Environment*, 33(21), 3551-3558.



- Qin, Y., K. Oduyemi, and L.Y. Chan (2002) Comparative testing of PMF and CFA models, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 61, 75-87.
- Ramadan, Z., X.H. Song, and P.K. Hopke (2000) Identification of sources of Phoenix aerosol by positive matrix factorization, *Air & Waste Manage. Assoc.*, 50(8), 1308-1320.
- 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., J.C. Chow, and J.E. Houck (2001) PM2.5 chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in northwestern Colorado during 1995, *Chemosphere*, 43, 1141-1151.
- Wolff, G.T., R.J. Countess, P.J. Groblicki, M.A. Ferman, S.H. Cadle, and J.L. Muhlbaier (1981) Visibility-reducing species in the Denver "brown cloud"-its sources and temporal pattern, *Atmospheric Environment*, 15, 2485-2502.
- Yatin, M., S. Tuncel, N.K. Aras, I. Olmez, S. Aygun, and G. Tuncel (2000) Atmospheric trace elements in Ankara, Turkey: 1. Factors affecting chemical composition of fine particles, *Atmospheric Environment*, 34(8), 1305-1318.