

PMF 분석을 이용한 ACE-Asia 측정기간 중 제주 고산지역 입자상 물질의 입경별 발생원 추정

Size-resolved Source Apportionment of Ambient Particles by Positive Matrix Factorization at Gosan, Jeju Island during ACE-Asia

문광주 · 한진석* · 공부주 · 정일록

Steven S. Cliff¹⁾ · Thomas A. Cahill¹⁾ · Kelvin D. Perry²⁾

국립환경연구원 환경진단연구부 대기환경과,

¹⁾University of California Davis, ²⁾University of Utah

(2006년 5월 2일 접수, 2006년 6월 20일 채택)

K.J. Moon, J.S. Han*, B.J. Kong, I.R. Jung, Steven S. Cliff¹⁾,

Thomas A. Cahill¹⁾ and Kelvin D. Perry²⁾

Department of Air Quality Research, National Institute of Environmental Research,

¹⁾The DELTA Group, University of California Davis,

²⁾Meteorology Department, University of Utah

(Received 2 May 2006, accepted 20 June 2006)

Abstract

Size- and time-resolved aerosol samples were collected using an eight-stage Davis rotating unit for monitoring (DRUM) sampler from 23 March to 29 April 2001 at Gosan, Jeju Island, Korea, which is one of the super sites of Asia-Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment (ACE-Asia). These samples were analyzed using synchrotron X-ray fluorescence for 3-hr average concentrations of 19 elements including Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, and Pb. The size-resolved data sets were then analyzed using the positive matrix factorization (PMF) technique to identify possible sources and estimate their contributions to particulate matter mass. PMF analysis uses the uncertainty of the measured data to provide an optimal weighting. Twelve sources were resolved in eight size ranges (0.09~12 μm) and included continental soil, local soil, sea salt, biomass/biofuel burning, coal combustion, oil combustion, municipal incineration, nonferrous metal source, ferrous metal source, gasoline vehicle, diesel vehicle, and volcanic emission. The PMF result of size-resolved source contributions showed that natural sources represented by local soil, sea salt, continental soil, and volcanic emission contributed about 79% to the predicted primary particulate matter (PM) mass in the coarse size range (1.15~12 μm) while anthropogenic sources such as coal combustion and biomass/biofuel burning contributed

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)32-560-7103, E-mail : nierhan@me.go.kr

about 58% in the fine size range (0.56~2.5 μm). The diesel vehicle source contributed mostly in ultra-fine size range (0.09~0.56 μm) and was responsible for about 56% of the primary PM mass.

Key words : DRUM sampler, Size distribution, Trace elements, PMF, Source apportionment

1. 서 론

대기 중 입자상 물질은 빛의 산란 및 흡수를 통해 직접적으로 지구의 복사평형에 영향을 줄 뿐만 아니라, 구름 응결핵으로써 구름의 반사율과 지속기간에 영향을 주어 간접적으로 영향을 미치기도 한다. 이와 같이 에어로솔 입자가 기후에 미치는 영향을 보다 정확히 예측하기 위해 IGAC (International Global Atmospheric Chemistry)의 주도하에 지상 및 해양, 항공, 인공위성 관측, 대기 모델링을 수행하는 일련의 ACE (Aerosol Characterization Experiments) 프로젝트가 추진되었다 (Raes *et al.*, 2000; Bates *et al.*, 1998). 그 중 세 번째로 추진된 사업이 2001년 3월 제주도 고산에서 수행된 ACE-Asia (Asia-Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment) (Huebert *et al.*, 2003)이다.

ACE-Asia는 아시아 대륙에서 배출되는 대기 중 입자상 물질의 물리적·화학적 특성을 파악하는 것을 목적으로 하였고, 특히 에어로솔의 광학적 특성 및 구름 응결핵으로써의 역할에 영향을 크게 미치는 탄소성분 조성을 파악하는데 중점을 두었다. 측정 결과, 동북아시아 지역 대기 중 입자상 물질은 매우 다양한 성분조성의 변화를 나타내었고, 황사와 같이 자연적 풍화작용에 의해 발생하는 것들과 함께 다양한 산업 및 인간 활동에서 배출되는 인위적 오염물질들을 포함하였다. 특히 입자상 물질의 이동경로 상에 위치한 제주도 고산지역 대기 중 에어로솔 성분을 분석한 결과, 다양한 인위적 오염원에서 배출되는 탄소성분과 산성가스, 유해성 물질과 같은 오염물질들이 토양입자에 결합되어 복잡·다양한 성분조성의 변화를 나타내는 것이 뚜렷이 관찰되었다 (Carrico *et al.*, 2003). 본 연구는 이와 같은 ACE-Asia 측정결과를 바탕으로 동북아시아 지역 대기 중 입자상 물질의 성분조성에 영향을 미치는 에어로솔 발생원과 각 발생원별 기여도를 추정하는 것을 목적으로 하였다.

그동안 인위적 오염원이 대기 중 입자상 물질에 미치는 영향을 정성적·정량적으로 파악하기 위해서 화학적 질량 보존법 (Chemical mass balance), 인자 분석법 (Factor analysis), 다변량 분석법 (Multiple linear regression) 등과 같은 통계분석법을 이용한 다양한 발생원 추정방법이 개발되어 왔다. 이 중 에어로솔의 성분조성자료를 사용하는 수용모델법이 많이 이용되어 왔는데, 일반적으로 사용되는 PCA (Principal component analysis)와 같은 다변량 수용모델들은 몇 가지 단점을 가지고 있다. PCA에서 산출되는 인자들은 인자부하 (factor loading)와 인자강도 (factor score)값에 비현실적인 음의 값을 나타낼 수 있고, 측정 자료를 가정된 표준편차 값으로 가중하여 사용하기 때문에 측정치와 계산치의 관계에서 최소 분산 값을 가지는 이상적인 분석결과를 얻을 수 없다. 뿐만 아니라, PCA는 환경 측정 자료에서 자주 발생하는 결측 자료나 검출한계 미만의 값에 대한 고려를 할 수 없는 문제점이 있다. 반면, 최근 개발된 PMF (Positive matrix factorization) 모델 (Paatero and Tapper, 1994)은 기존 수용모델이 가지는 이러한 단점들을 보완하였는데 우선 좀더 현실성 있는 인자를 산출해 내기 위해 인자 부하 및 강도가 항상 양의 값을 가지도록 제한하였다. 또한 측정값이 가지는 실제오차를 고려하는 가중기작을 도입하고, 결측 및 검출한계 미만의 자료를 보간 하도록 하여 보다 정확한 오염원 추정이 가능하게 되었다 (Paatero, 1996).

본 연구에서는 개선된 수용모델인 PMF에 미세입자 영역에서 좀더 세분화된 성분조성 자료를 적용하여 인위적 오염원 추정의 정확도를 개선하고자 하였다. 이를 위해 제주도 고산지역에서 ACE-Asia 기간 동안 DRUM 샘플러를 사용하여 측정된 자료를 PMF 모델에 적용하여 대기 중 에어로솔의 발생원을 추정하고 그 영향정도를 정량적으로 파악하고자 하였다. DRUM 샘플러의 경우 2.5 μm 미만의 입경영역에서 5개의 세부입경으로 나누어 에어로솔을 채취할 수 있고 3시간 간격의 연속 측정 자료를 얻을 수 있기

때문에 PMF 분석 효율을 크게 개선할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 시료 채취 및 분석

본 연구에서는 동북아시아의 대표적인 배경농도지역인 동시에 ACE-Asia 프로젝트의 슈퍼 사이트인 제주도 고산(33° 17'N, 126° 10'E, 78 m a.s.l.)에서 2001년 3월 23일부터 4월 29일까지 시료를 채취하였다. 측정기간 중 고산 기상대에서 측정된 이 지역의 풍향, 풍속, 기온, 강우 등의 기상자료는 그림 2와 같았다. 측정기간 동안 평균 기온은 12.8°C 이었고, 평균 습도 67%, 평균 풍속 9.4 m/s, 풍향은 이동성 고기압의 영향을 받는 봄철의 기상 특성상 변화가 심했으나 약 50% 정도가 북북서와 북북동 방향에서 불어온 것으로 나타났다. 전체 측정기간 중 4월 10일~14일, 4월 25~26일경에 총 2회의 큰 황사가 관찰되었다. 본 연구에서는 인위적 오염원이 대기 중 에어로솔의 성분조성에 미치는 영향 추정에 중점을 두어 황사기간에 얻은 자료는 PMF 분석에서 제외하였다. 그 외에도 여러 차례의 강우가 관측되었는데, 강우일에 측정된 데이터의 경우, 강우에 의해 측정오차가 커질 것을 감안하여 분석에서 제외하였다.

본 연구에서는 총 8단의 DRUM (Davis Rotating Unit for Monitoring) 샘플링 시스템 (Cahill *et al.*, 1985)을 사용하여 입경별로 세분화된 시료를 채취하였다. DRUM 샘플러는 각 단에서 슬릿(slit)형 오리피

스를 통해 에어로솔을 입경별로 세분화하고, 이를 12 시간에 약 2 mm씩 회전하는 원통 표면의 Apiezon™으로 코팅된 Mylar™ 필름 상에 채취한다. 이때 각 단의 공기역학적 절단입경은 각각 0.09, 0.26, 0.34, 0.56, 0.75, 1.15, 2.5, 5.0, 12 μm이다. DRUM 샘플러는 37일간의 샘플링 기간동안 10 lpm의 유량으로 연속적으로 가동되었다. 채취된 시료들은 Lawrence Berkeley National Laboratory의 Advanced Light Source에서 beamline 10.3.1을 사용하여 SXRf (synchrotron X-ray fluorescence)로 분석하였다. 분석은 진공상태에서 수행하였고, 시료내의 모든 휘발성 물질들은 분석 전에 제거되었다 (Bench *et al.*, 2002; Perry *et al.*, 1999). 이때 얻어진 X-ray 스펙트럼의 해석을 위해 오스트리아 Seibersdorf의 IAEA Laboratory에서 개발된 QXAS-AXIL X-ray peak-fitting 소프트웨어를 사용하였고, 정량분석을 위한 교정은 Micromatter Inc.의 NIST-traceable standards를 사용하여 수행하였다 (Cahill and Wakabayashi, 1993). 그 결과 Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Pb를 포함하는 19종의 무기원소에 대한 입경별 3시간 연속 측정자료를 얻었다.

DRUM 샘플러 외에도 PM₁₀의 질량 및 Black carbon (BC) 농도를 실시간 모니터링 하기 위해 β-ray 흡광 분석기 (ESM Eberline FH621-R)를 사용하였고, PM_{2.5}에 대해서는 TEOM (Tapered element oscillating micro-balance) (R&P Co., Inc, Series 1400a)과 연속 EC/OC 분석기 (R&P Co, Inc., Series 5400 Monitor)를 사용하였다.

ACE participating sites

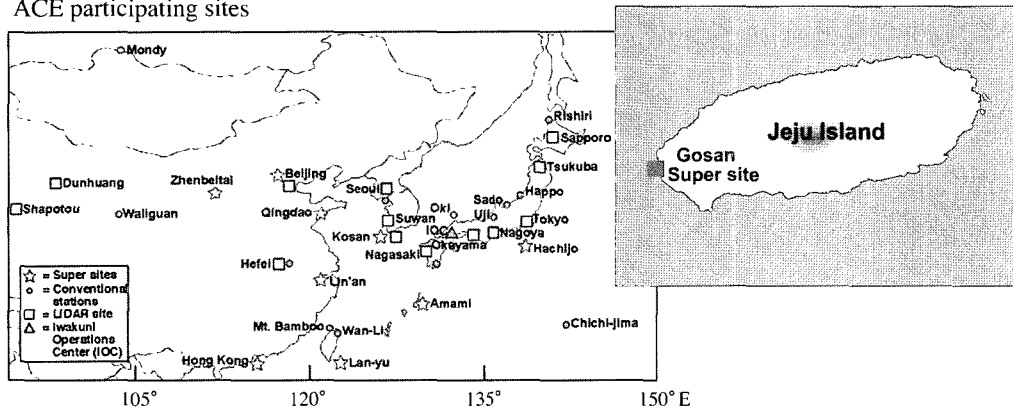


Fig. 1. Location of Gosan super site.

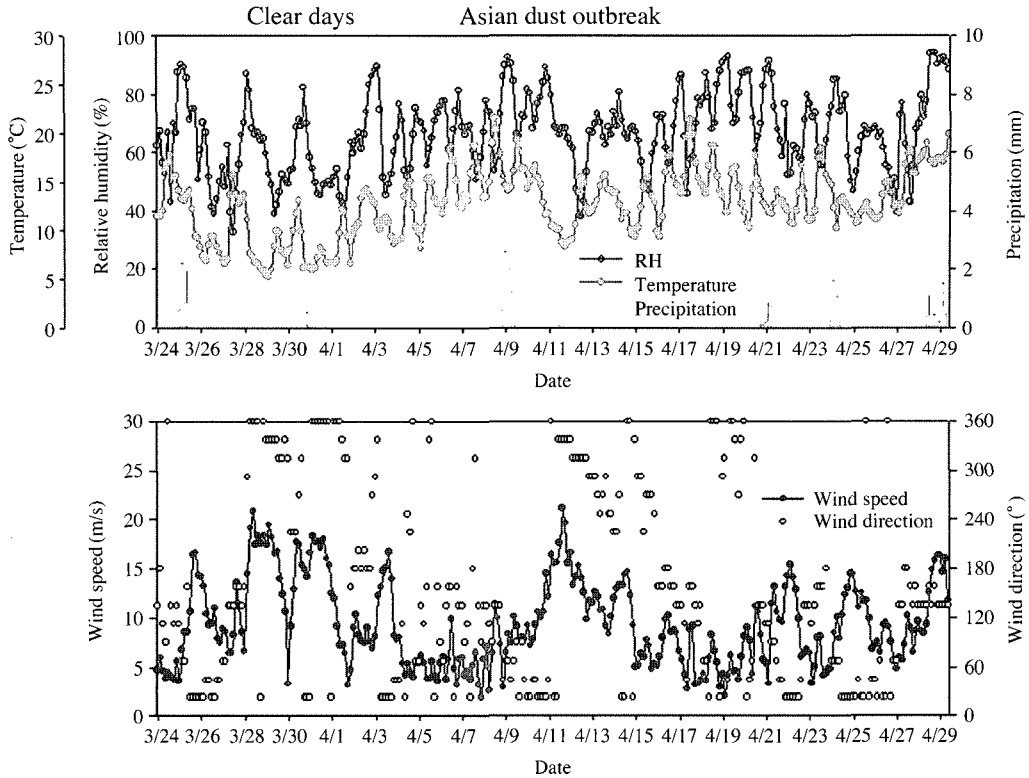


Fig. 2. Meteorological condition at Gosan during ACE-Asia.

3. PMF 분석

PMF 모델은 측정자료가 가지고 있는 정보를 효과적으로 이용할 수 있도록 Paatero (Paatero and Tapper, 1993)에 의해 개발되었다. PMF에서 자료 행렬 X 는 n 개의 행과 m 개의 열로 구성되는데, 이때 n 과 m 은 각각 시료와 화학종의 수를 의미한다. 행렬 X 는 분석을 통해 $G(n \times p)$ 과 $F(p \times m)$ 의 두 행렬로 인수분해 되고, 이때 잔여성분 값들은 행렬 E 로 표현된다. 이때 p 는 산출된 인자의 수를 나타낸다.

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

이때 G 는 p 개의 발생원들의 발생원 기여농도를 의미하며, F 는 발생원별 성분조성을 나타낸다. PMF는 각 측정자료의 불확도를 기반으로 다음의 식으로 정의된 함수 Q 를 최소화하는 해를 산출한다(Paatero, 2000).

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

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik}f_{kj} \quad (3)$$

$$h_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{if } |e_{ij}/s_{ij}| \leq \alpha, \\ |e_{ij}/s_{ij}|/\alpha & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (4)$$

이때 S_{ij} 는 측정자료 x_{ij} 의 불확도이다. PMF분석에서는 각 발생원의 화학종 농도와 각 시료들에 대한 발생원 기여농도가 음의 값이 될 수 없다 ($f_{kj} \geq 0$, $g_{kj} \geq 0$)는 논리를 기반으로 하여 최소자승법으로 인자분석을 수행한다. 이때 식 (2)의 방정식을 풀기 위해 PMF2 (two-way PMF) (Paatero, 2000)의 반복 알고리즘을 사용하는데, 이 방식은 각 자료의 측정오차를 측정값의 가중치로 사용하고 결국 자료 및 검출한계 미만의 자료에 대한 보다 나은 접근법을 제공한다. 특히 검출한계 미만의 측정 자료는 검출한계의

1/2 값으로 대체하고 상대불확도 100%가 이 값에 할당된다. 식 (4)의 필터함수 h_{ij} 는 환경 측정 자료에서 자주 나타나는 이상치가 전체 모델 결과에 미치는 영향을 줄이기 위해 robust mode를 통해 선택적으로 사용된다(Hien *et al.*, 2004; Paatero, 1996). 이때 변수 α 는 이상치의 경계 편차를 의미하며 $\alpha=2$ 가 본 연구에서 사용되었다. 또한 PMF2의 주요 변수로 F_{peak} 가 있는데, 이는 결과치의 회전도를 결정하기 위해 사용된다(Begun *et al.*, 2004; Paatero *et al.*, 2002). 본 연구에서는 각 발생원의 성분조성이 적절하게 배분되고, G 행렬의 시계열이 각 발생원의 독립성을 잘 보여줄 때까지 F_{peak} 값을 조절하여 결과의 회전 불확도를 줄이도록 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 입경별 원소성분의 농도분포

측정기간 중 비 황사 기간동안 각 원소성분들의 입경별 농도분포는 표 1과 같았다. 전체 원소성분들의 농도는 Si, Al, Fe, Ca, S, K, Cl이 1,000 ng/m³ 이상, Ti가 약 300 ng/m³, 그 외 성분들은 54 ng/m³ 미만으로 미량 존재하는 것으로 나타났다. 이때 각 성분들의 입경별 분포를 살펴본 결과 주요 토양성분인 Al, Si, Ca, Ti, Fe 및 해염성분인 Cl의 경우 2.5µm 이상의 조대영역에서 70% 이상 분포한 반면, S, Ni, Cu, Zn, Se, Pb는 이보다 작은 미세영역에 60% 이상 집중되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 각 입경별 원소

Table 1. Size distribution of particulate elements during non-Asian dust periods. (Unit : ng/m³)

Stage	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Rb	Pb
1 (5.0µm ~ Inlet)	1484	2101	165	536	308	884	131	2.00	2.24	18.6	861	0.74	3.2	4.8	1.15	0.10	2.42	2.76	5.90
2 (2.5 ~ 5.0µm)	1454	2065	165	343	324	707	94	1.70	1.64	16.1	734	0.99	3.77	6.13	0.75	0.08	0.48	1.85	7.30
3 (1.15 ~ 2.5µm)	846	1266	182	180	226	432	54	1.00	1.03	10.4	439	0.52	4.42	10.7	0.50	0.04	0.17	0.77	9.32
4 (0.75 ~ 1.15µm)	135	235	160	7.87	79	68.4	11.6	0.30	0.26	3.05	86.0	0.19	2.65	10.0	0.18	0.01	0.12	0.13	6.40
5 (0.56 ~ 0.75µm)	51.2	96.4	197	2.04	56.0	23.2	4.20	0.12	0.09	1.62	31.9	0.09	1.87	6.46	0.08	0.01	0.16	0.07	4.84
6 (0.34 ~ 0.56µm)	28.8	71.0	532	5.26	66.6	11.5	2.00	0.43	0.10	2.05	19.3	0.28	2.21	9.95	0.37	0.12	1.49	0.30	6.90
7 (0.26 ~ 0.34µm)	15.6	88.2	318	2.62	40.5	5.69	1.06	0.35	0.05	0.86	8.37	0.67	1.13	3.72	0.16	0.04	0.63	0.06	2.33
8 (0.09 ~ 0.26µm)	8.34	51.5	261	8.47	19.3	4.06	0.72	1.07	0.65	0.33	4.67	3.24	2.16	2.52	0.12	0.03	0.46	0.03	1.07
Total concentration	4023	5974	1979	1085	1118	2135	298	6.00	6.06	52.92	2185	6.71	21.4	54.2	3.33	0.44	5.90	6.00	44.0
Total sample number	1623	1624	1624	1623	1624	1624	1624	1482	1455	1623	1624	1553	1611	1623	680	515	1184	676	1447
BDL (%)*	0.06	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	8.74	10.4	0.06	0.00	4.37	0.80	0.06	58.1	68.3	27.1	58.4	10.9

*: Percentage of data values below detection limit (0.01ng/m³).

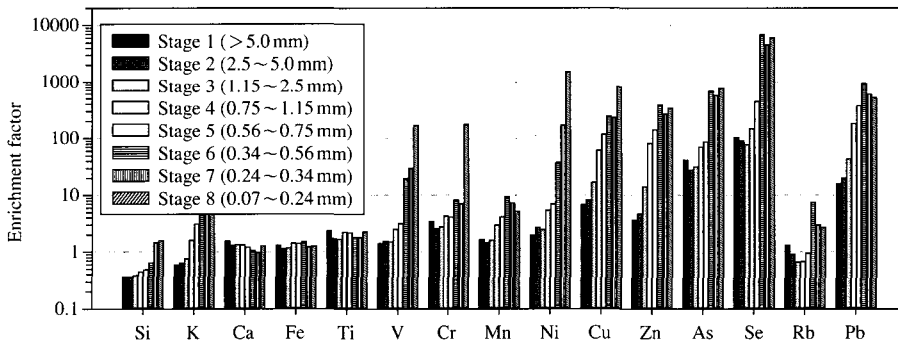


Fig. 3. Size distribution of enrichment factors calculated from soil composition during non-Asian dust periods.

성분의 농도를 사용하여 토양입자의 평균조성에 대한 농축계수를 계산한 결과 그림 3과 같았다. 전반적으로 주요 토양성분인 Si, K, Ca, Fe, Ti, Mn은 전 입경영역에서 농축계수가 1에 가까운 값을 나타내어 주로 토양입자의 영향을 받은 것으로 나타난 반면, As, Sc, Pb와 같은 성분들은 전 입경영역에서 농축계수가 10 이상으로 토양입자 보다는 인위적 오염물질의 영향을 주로 받은 것으로 추정되었다. 그 외 성분들의 경우, 1.15 μm 이상의 입자 영역에서 농축계수가 1에 가까운 값을 나타낸 반면, 미세입자 영역인 0.56 μm 이하에서는 농축계수가 수백에서 수천까지 크게 증가하여 성분에 따라서 뿐만 아니라 같은 성분이라도 입경영역에 따라 서로 다른 발생원의 영향을 받을 수 있음을 알 수 있었다.

비 황사 기간동안의 PM₁₀ 및 PM_{2.5}의 평균농도는 54 μg/m³, 36 μg/m³이었고, 이는 황사기간 동안의 110 μg/m³, 54 μg/m³에 비해 약 2배 정도 낮은 값이다. 탄소성분 농도는 PM₁₀ 중 BC가 2.1 μg/m³, PM_{2.5} 중 OC 및 EC의 농도가 0.97 μg/m³, 1.16 μg/m³로 50% 이상의 탄소성분들이 2.5 μm 미만의 미세입자에 분포하는 것으로 나타났다.

4. 2 발생원 수 및 회전자유도의 결정

본 연구에서는 각 입경별 원소성분 측정자료와 PM₁₀ 및 PM_{2.5}에 대해 측정된 탄소성분 BC와 EC의 입경별 환산 농도를 이용하여 PMF 분석을 수행하였다. 이때 입경별 탄소성분의 농도는 DRUM 샘플러로 측정된 입경별 질량농도 분포율을 기준으로 계산하

였다. PMF 분석 시 우선 여러 인자수를 적용하여 가장 현실성 있는 모델결과를 얻을 수 있는 인자수를 선택하였다. 이때 식 (2)의 Q 값과 함께 측정오차 값으로 가중된 잔여 행렬(R)에서 얻어진 정보가 인자의 수를 결정하는데 발생할 수 있는 불확실성을 감소시키고 최적의 인자수를 선택하는데 도움을 주었다. 행렬 R ($r_{ij}=e_{ij}/s_{ij}$)의 각 열은 계산된 GF 행렬에 대한 각 화학종 측정값의 일치도를 나타낸다. 이때 행렬 R로부터 두 변수 값이 결정된다 : IM (maximum individual column mean)과 IS (maximum individual column)는 다음 식으로 정의된다(Lee et al., 1999).

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

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

인자의 수가 한계 값까지 증가하면 IM과 IS값은 급격히 감소한다. 그림 4는 1~8단에서 인자수의 변화에 따른 IM과 IS 값의 변화를 나타낸다. 결과적으로 4~8개의 인자가 가장 적절한 결과를 도출하였다.

인자수를 결정한 뒤 계산된 인자별 성분조성으로부터 각 발생원을 추정하고, Q 값이 일정하게 유지되는 범위 내에서 F_{peak} 값을 변화시키면서 최적의 회전자유도를 결정하였다(Han et al., 2006; Kim et al., 2003; Song et al., 2001). 이때 음의 F_{peak} 값을 사용하

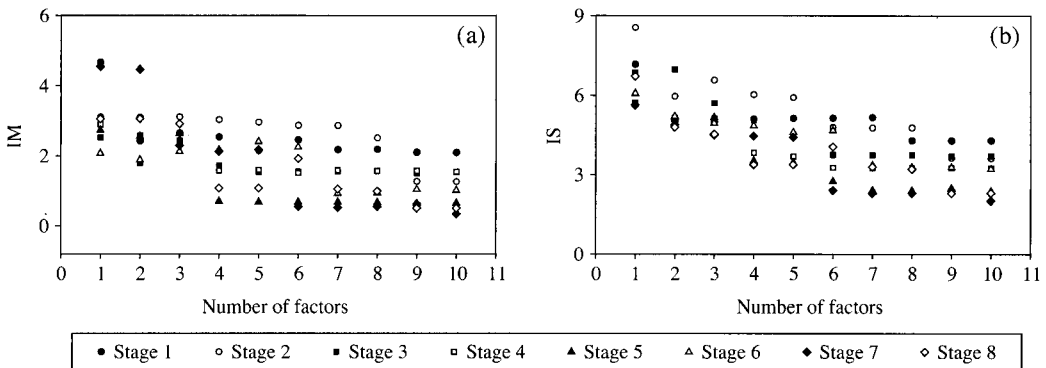


Fig. 4. Determination of the number of factors in eight size ranges by (a) maximum individual column mean (IM), and (b) standard deviation (IS) of standardized residuals.

여 행렬 F 내의 성분조성 값들이 0 또는 1의 비현실적인 값에 가까워지지 않도록 하였다. 회전행렬 Rotmat 또한 인자들이 지나치게 큰 회전 불확도를 가지지 않도록 회전 자유도를 결정하는데 사용하였다. 일반적으로 Rotmat 내의 가장 큰 성분 값은 해당 F_{peak} 값에서의 최대 회전 불확도를 나타낸다(Lee *et al.*, 1999). 본 연구에서는 기존의 연구에서 측정된 발생원별 성분조성 값을 계산된 값들과 비교·평가하여 회전 자유도를 결정하였다. 그림 5는 각 단에서 F_{peak} 값에 따른 Q 값과 Rotmat 내의 가장 큰 성분 값을 나타낸다. 결과적으로 각 입경영역에서 $-0.4 \sim -0.9$ 사

이의 F_{peak} 값이 작은 회전 불확도를 나타내었다.

이와 같이 인자 수 및 회전자유도의 결정 후, 산출된 F 행렬의 각 열을 독립변수로 하고 측정된 각 성분의 농도 합을 종속변수로 하여 다중 회귀 분석을 수행하였다. 그 결과 산출된 각 인자별 가중치를 사용하여 G 행렬과 F 행렬값으로부터 각각 인자별 성분조성과 농도변화를 계산하였다.

4.3 발생원 성분조성 및 시계열 변화

PMF에서 계산된 인자별 성분조성은 기존의 연구(He *et al.*, 2001; Watson *et al.*, 1994; US EPA, 1987;

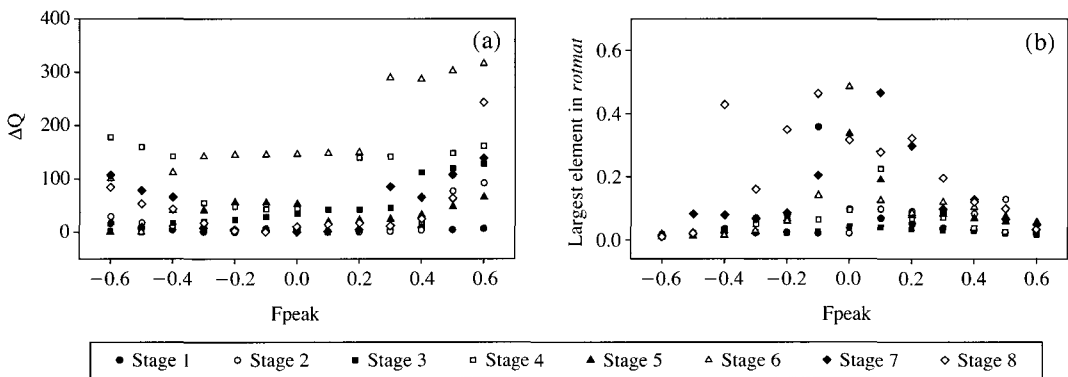


Fig. 5. Determination of the rotational freedom in eight size ranges by (a) Q and (b) largest element in the rotational matrix.

Table 2. Sources identified in each of the eight size ranges.

Source	Marker elements	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5	Stage 6	Stage 7	Stage 8
1 Continental soil	Si, Al, Fe, Ca, K, S, Pb	+	+	+	+	+	+	+	+
2 Local soil	Si, Al, Fe, K, Ti, Ca	+	+	+	-	-	-	-	-
3 Sea salt	Cl, S, K, Br	+	+	+	-	-	-	-	-
4 Volcanic emission	Si, Al, S, K, Ca, Fe, Ti	-	-	-	+	+	-	-	-
5 Biomass burning	S, K, Cl, Si, Al	-	-	-	+	+	+	+	+
6 Municipal incineration	Cl, Fe, S, Al, Ca, Zn, Br, Pb	+	-	-	-	-	-	-	-
7 Coal combustion	S, Si, K, Zn, Ca, Fe, As, Se	-	-	-	+	+	+	+	+
8 Oil combustion	S, Si, K, Ca, Fe, V, Pb	-	-	+	+	+	+	+	+
9 Gasoline vehicle	S, Si, Ca, Fe, Zn, Cl, K	-	-	-	-	+	+	+	+
10 Diesel vehicle	Si, S, Al, K	-	-	-	-	-	-	-	+
11 Ferrous metal source	Fe, Si, Al, K, Zn, Mn	-	+	+	+	+	+	+	+
12 Nonferrous metal source	Cu, S, Zn, Fe, Cr, Pb	-	-	-	-	-	-	+	+
Number of factor		4	4	5	5	7	7	7	8
Chi square		12753	12877	9349	9707	6237	9879	6640	7069
F_{peak}		0.0	0.0	0.0	0.0	-0.2	-0.3	-0.2	0.0
Robust mode (α)		2	2	2	2	2	2	2	2

stage 1: $5.0 \mu\text{m} \sim \text{Inlet}$, stage 2: $2.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$, stage 3: $1.15 \sim 2.5 \mu\text{m}$, stage 4: $0.75 \sim 1.15 \mu\text{m}$, stage 5: $0.56 \sim 0.75 \mu\text{m}$, stage 6: $0.34 \sim 0.56 \mu\text{m}$, stage 7: $0.26 \sim 0.34 \mu\text{m}$, stage 8: $0.09 \sim 0.24 \mu\text{m}$.

Davis *et al.*, 1981; Small *et al.*, 1981; Mamuro and Mizohata, 1979a, b; Watson, 1979)에서 보고된 발생원별 성분조성과 비교하여 각 발생원을 추정하였다. 이때 기존의 발생원별 성분조성은 입자의 크기 구분 없이 전체 배출입자에 대한 성분조성만을 제공하므로 우선적으로 주요 지표 원소성분을 중심으로 발생원을 판별하도록 하였다.

분석 결과, 2001년 봄철 ACE-Asia 기간 중 비 황사 기간동안 총 12종의 1차 오염원들이 제주도 고산지역 대기 중 에어로솔의 성분조성에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이때 본 연구에서는 이차 에어로솔의 주성분인 황산염, 질산염, 암모늄과 같은 이온성분과 유기탄소성분 농도를 PMF 분석에 사용하지 않았기 때문에 이차 오염원의 영향은 파악되지 않았다. 각 입경영역에서의 PMF 분석결과와 사용된 변수들을 표 2에 요약하였다. 산출된 에어로솔 발생원으로는 지역 토양 및 대륙성 토양입자, 해양입자, 화산 분출물과 같은 자연 발생원 뿐만 아니라 생체 연소, 폐

기물 소각, 석탄 및 석유연소, 가솔린 및 디젤 자동차 배출원, 철강 및 비철강 산업배출원과 같은 인위적 오염원도 관찰되었다. 특히 이러한 대부분의 인위적 오염원들은 주로 미세입자 영역인 0.09~1.15 μm에서 관찰된 반면, 조대입자 영역인 1.15~12 μm에서는 자연적 발생원의 영향을 크게 받은 것으로 나타났다. 특히, 가솔린이나 디젤 자동차 배출원과 같은 몇몇 인위적 오염원들은 아주 미세인 입경영역(0.09~0.56 μm)에서만 관찰되었다.

12종의 발생원별 성분조성은 각 입경영역에서 산출된 성분조성의 평균값으로 결정하였다. PMF 분석 결과 산출된 평균 질량 성분조성을 기존의 연구에서 보고된 성분조성과 함께 그림 6에 나타내었다. 그림에서와 같이 산출된 발생원별 성분조성은 해당 발생원에 대해 측정된 성분조성과 상당히 유사하였다: 대륙성 토양(He *et al.*, 2001), 일반 토양(EPA profile 41340), 해양 입자(Watson, 1979), 화산 배출물질(Davis *et al.*, 1981), 기름 연소(EPA profile 13505), 석

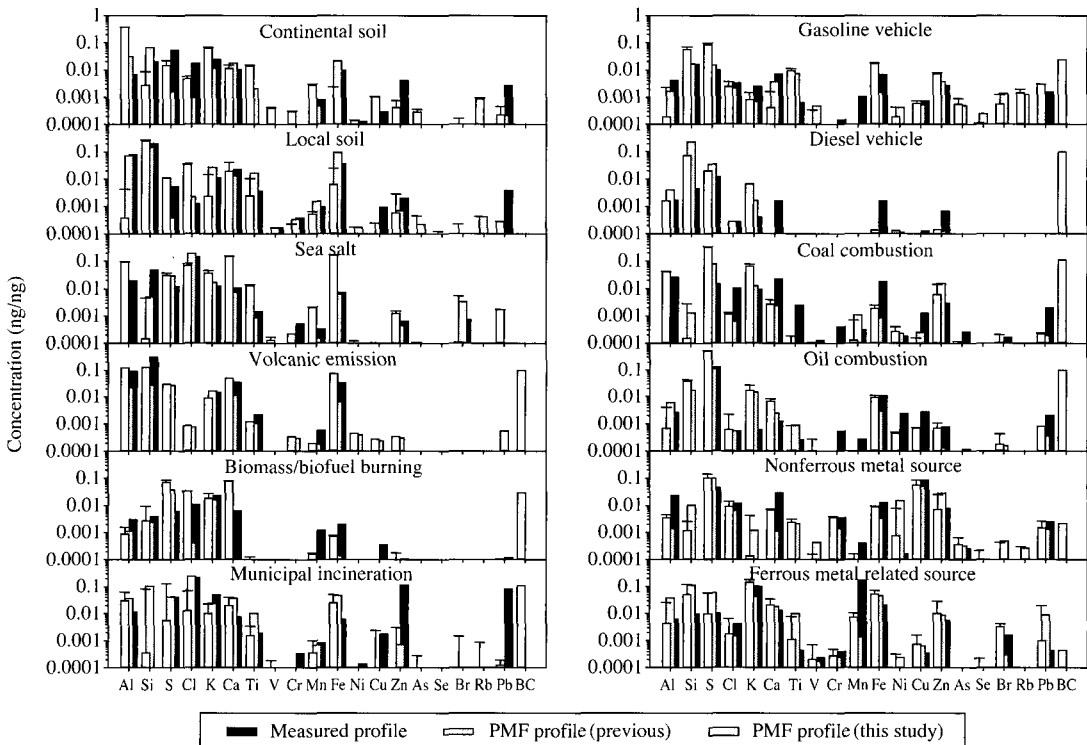


Fig. 6. Average source profiles resolved from size-segregated aerosol samples in this study, and the corresponding known profiles.

탄 연소 (Mamuro and Mizohata, 1979a), 노천소각 (EPA profile 42320), 폐기물 소각 (EPA profile 17106), 가솔린 자동차 배출원 (Watson *et al.*, 1994), 디젤 자동차 배출원 (Watson *et al.*, 1994), 비철금속 산업배출원 (Mamuro and Mizohata, 1979b), 철강 산업배출원 (Watson, 1979). 이때 산출된 성분조성과 기존의 측정된 성분조성, 2002년 봄철 자료를 사용한 기존의 연구 결과 (Han *et al.*, 2006)는 유사하지만 완전히 일치하지 않았는데, 이는 기존의 발생원별 성분조성이 입자의 크기와는 상관없이 평균화된 값이고, 개별적 배출원에 따라 세부 성분조성이 조금씩 차이가 나기 때문인 것으로 판단된다. 그림 7은 산출된 잠재적 발생원들의 농도변화 시계열이다. 각 발생원별 질량 농도는 각 입경영역에서 산출된 농도의 합으로 계산되었다. 전반적으로 추정된 발생원들의 시계열 변화는 뚜렷이 구분되어 발생원 기여도의 독립성을 단적으로 보여준다.

대륙성 토양입자는 일반적으로 다양한 산업 활동의 영향을 받아 S의 농도 및 Ca/Al의 농도비가 일반 토양입자보다 높게 나타났다 (He *et al.*, 2001). 이 발생원은 주로 측정기간 전반부에 농도가 높았고, 특히 황사기간 전후에 그 영향이 커졌다. 또한 대륙성 토양의 영향은 시계열 및 입경분포에서 지역 토양입자와는 다른 경향을 나타내었다. 대륙성 토양입자는 주로 그 농도 값이 낮고 전체 측정기간 동안 그 변화가 상대적으로 작았던 반면, 지역 토양입자의 영향은 전반적으로 매우 급격한 시계열 변화를 나타내었다. 뿐만 아니라 대륙성 토양입자의 영향은 전체 입경영역에서 관찰된 반면, 지역 토양입자의 영향은 조대입자 영역인 1.15~12 μm에서만 산출되었다. 이때 HYSPLIT4 (Draxler and Hess, 2004)을 이용한 역궤적 분석결과는 두 발생원간의 차이를 뚜렷이 보여준다. 그림 8a는 대륙성 및 지역성 토양입자의 농도수준이 개별적으로 높았던 두 시기에 대한 3시간 간격

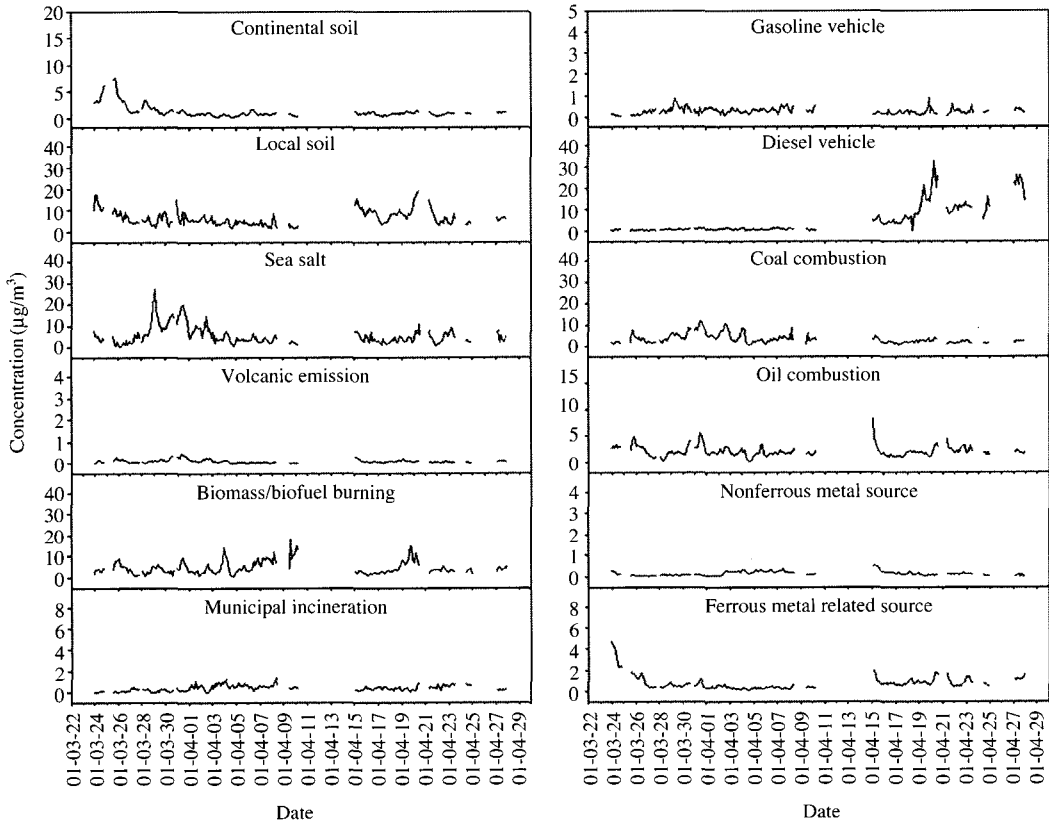


Fig. 7. Temporal variations of total mass concentration using each of the resolved sources during non-AD periods.

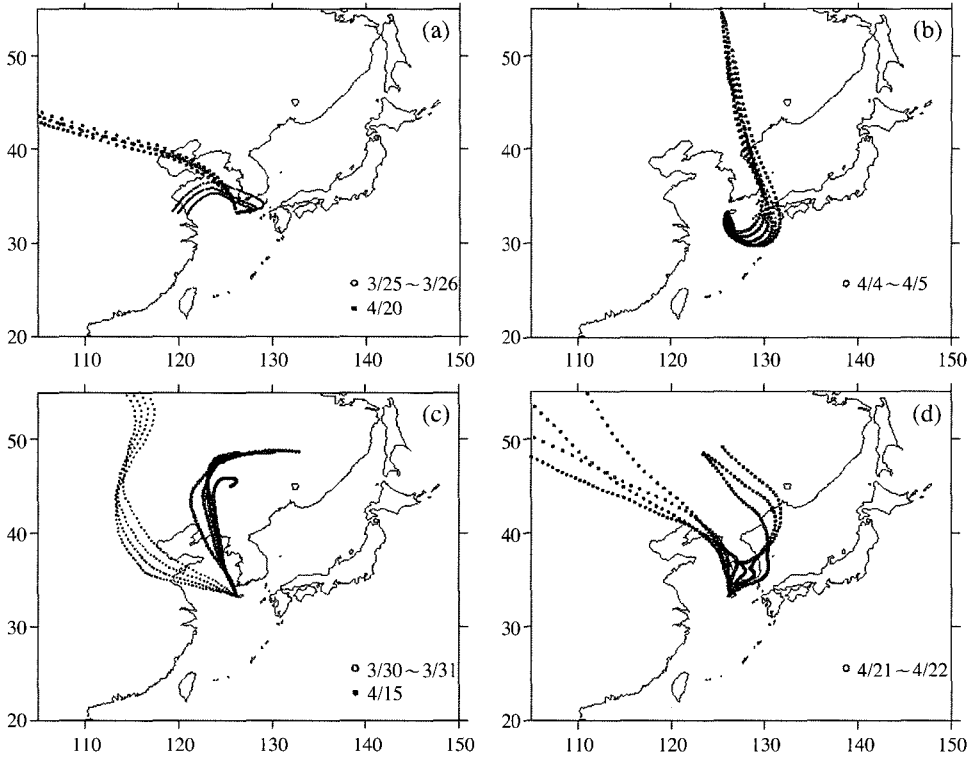


Fig. 8. 3-day backward trajectory analyses of episodic cases ((a) 3/25~26 and 4/20, (b) 4/4~5, (c) 3/30~31 and 4/15, (d) 4/21~22).

역계적을 보여주는데, 대륙성 토양의 경우 지역 토양보다 원거리 지역에서 강력한 풍속의 영향을 받아 이동해 오는 것으로 나타났다.

미세 입자영역 (0.09~2.5 μm)에서 높은 S와 V의 성분조성을 나타내는 인자들은 석유 연소 배출원으로 추정되었고(Watson, 1979), 석탄 연소 배출원은 S와 As 성분(Cao *et al.*, 2002), 생체연료 연소 배출원은 K, S, Cl의 성분조성이 높게 나타났다(Song *et al.*, 2001; Cheng *et al.*, 2000). 그 외 도시 폐기물 소각 배출원은 조대 입자 영역 (5~12 μm)에서 Cl, S, Fe, Br, Zn 성분을 특징적으로 포함하는 것으로 나타났다(Kang, 2002; Chueinta *et al.*, 2000). 그림 8c는 석탄과 석유 연소 배출원의 영향이 동시에 증가한 3월 30~31일 경과 석유 연소 배출원의 영향만 개별적으로 높았던 4월 15일 경에 대한 공기계의 역계적을 나타낸다. 두 경우 각각 중국의 주요 공업지역인 동베이와 베이징 공업지역을 지나고 있어 이러한 연료 연

소 배출원의 경우, 내륙의 공업지역에서 발생한 오염물질이 이동하여 고산 지역 대기 중 에어로솔의 성분조성에 영향을 미치는 것으로 추정되었다.

자동차 배출원은 가솔린과 디젤 자동차 배출원으로 구분되었다. 가솔린 자동차 배출원의 경우, S, Si, Ca, Fe, Cl 성분으로 주로 구성되고 미세입경 영역인 0.09~0.75 μm에서 산출되었다. 반면, 디젤 자동차 배출원은 Si, S, Al, K의 농도가 높고 가장 미세한 입경영역인 0.09~0.26 μm에서만 관찰되었다. 금속산업과 관련된 배출원으로는 S, Cu, Zn, Pb로 대표되는 비철 금속 산업 배출원이 매우 미세한 입경영역 (0.09~0.34 μm)에서 관찰되었고, Fe, Mn, Zn으로 대표되는 철강 산업 배출원은 비교적 조대 입경영역 (0.09~5.0 μm)에서도 산출되었다. 마지막으로 화산 배출원의 경우 다량의 Al, Si, K, Ca, Fe를 포함하였고 미세입경 영역 (0.56~0.75 μm)에서 관찰되었다. 디젤 자동차 배출원의 영향이 크게 나타난 4월 21~22일

경에 대한 역제적을 분석한 결과 그림 8d와 같이 나타났다. 대체적으로 유동인구가 많고 각종 공업이 발달되어 있는 중국 동북부 공업지역과 수도권 지역 및 한반도 남부 공업지역을 지나 공기계가 유입될 경우 디젤 자동차 배출원의 영향이 증가하는 것으로 나타났다. 반면, 화산 배출원의 영향은 활화산들이 분포해 있는 일본 규슈지방을 지나 공기계가 유입되는 4월 4~5일경에 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 수행된 PMF 분석 효율은 산출된 PM 질량농도와 실제 측정된 PM 질량농도 간의 비교를 통해 평가하였다. 그림 9는 8단의 입경영역에서 측정된 원소 및 탄소성분의 농도 합으로부터 얻어진 PM 질량과 PMF 결과에서 가중된 발생원 기여도의 합으로 산출된 PM 농도간의 상관관계를 보여준다. 그 결과 두 PM 질량농도 사이의 상관계수가 0.88로 비교적 높게 나타나, DRUM 측정 자료의 PMF 분석을 통해 산출된 인자들이 측정된 입자상 원소 및 일부 탄소성분의 농도변화를 상당히 잘 설명하고 있는 것으로 판단되었다.

4.4 입경별 발생원 기여도 산출

측정기간 중 비 황사 기간동안 각 발생원의 전체 PM 질량농도에 대한 평균 기여율은 그림 10과 같았다. 전체 PM (<12 μm)은 같은 기간, 같은 장소에서 β-ray 흡수법으로 모니터링 된 PM₁₀의 농도로부터 계산되었다. 이때 제주도 고산지역에서 수행된 기존의 연구에서 평균적으로 PM₁₀이 PM₁₂의 약 98%를 차지한다는 결과를 사용하여 가중 인자 1.02를 적용

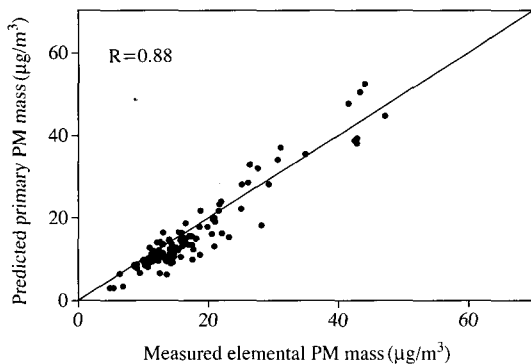


Fig. 9. Comparison of predicted primary PM mass, as determined by PMF analysis, with measured primary PM mass.

하여 PM₁₂의 질량농도를 계산하였다 (Han *et al.*, 2005). 평균적으로 추정된 12종의 발생원들은 전체 PM₁₂ 질량농도의 약 62.9% 기여하는 것으로 나타났다. 이때 지역 토양입자가 약 12%로 PM₁₂ 질량농도의 가장 많은 부분을 차지하는 것으로 나타났고, 지역 토양과 해염입자, 대륙성 토양입자를 포함하는 자연 발생원은 총 27% 정도 기여하였다. 한편, 인위적 오염원들은 전체 PM₁₂ 질량의 약 38% 정도로 자연 발생원보다 좀더 많은 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이 중 생체 연소가 가장 많은 13.0%, 디젤 자동차 배출원이 7.4%, 석탄 연소가 5.9%, 철강산업이 4.1%, 석유 연소가 3.2%로 기여도가 높게 나타났다. 수용성 이온과 유기탄소 성분이 PMF 분석 시 사용되지 않은 점을 고려할 때 전체 PM₁₂ 질량 중 추정된 발생원들로 설명되지 않은 37%는 황산암모늄이나 질산암모늄, 이차 유기탄소물질과 같은 이차 에어로솔의 영향으로 추정된다. 이러한 추정은 제주도 고산 봄철 비 황사 기간동안 황산염, 질산염, 암모늄을 포함한 이온성분들의 평균농도가 PM_{2.5} 질량농도의 약 40~45% 정도를 차지하고, 유기탄소성분이 약 3~4%를 차지하는 것으로 나타난 기존의 연구결과 (Han *et al.*, 2004)를 고려할 때 본 연구 결과에서 PM₁₂에 대한 주요 이온성분 및 유기탄소성분의 37.1% 조성비는 비교적 타당한 범위 내에 있는 것으로 판단된다.

입경에 따른 PM 질량농도와 추정된 에어로솔 발생원들의 기여도는 그림 11과 같이 나타났다. 각 발생원들의 기여도는 입경 범위에 따라 다른 분포를 나타내는데, 그림 11은 크게 세 개의 서로 다른 입경 영역에서 발생원별 기여도를 보여준다. 자연적 발생

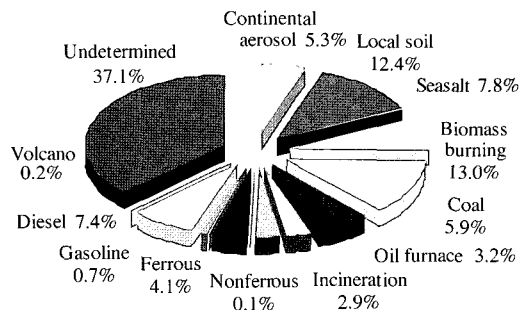


Fig. 10. Average source contributions to the total particle mass concentration.

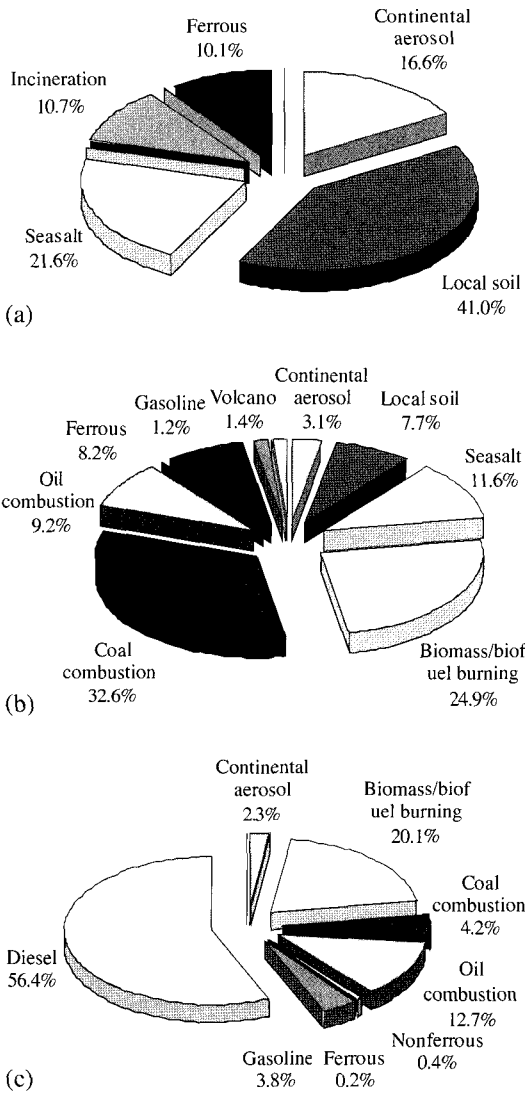


Fig. 11. Percentile of individual source contributions to the total source contributions in three size ranges ((a) the coarse size range (2.5 ~ 12 μm), (b) the fine size range (0.56 ~ 2.5 μm), (c) the ultra-fine size range (0.09 ~ 0.56 μm).

원은 주로 조대입자 영역(2.5~12 μm)에서 전체 발생원 기여율의 79% 정도로 지배적인 영향을 미치는 반면, 인위적 오염원의 기여도는 미세 및 초미세 입자 영역(0.09~2.5 μm)에서 크게 증가하였다. 특히 석탄 연소 배출원의 경우 미세입자 영역(0.56~2.5 μm)에서 최대기여도인 33%를 나타냈고, 이러한 인

위적 오염원들의 영향은 초미세 입자 영역(0.09~0.56 μm)에서 전체 기여농도의 98%까지 증가하는 것으로 나타났다.

5. 요약 및 결론

본 연구에서는 제주도 고산지역에서 수집된 입경별 입자상 물질의 화학조성 자료를 PMF 분석에 적용하여 다양한 입경 영역에서 잠재적 배출원들의 영향을 추정하였다. 그 결과 8단의 입경영역(0.09~12 μm)에서 총 12종의 잠재적 에어로졸 발생원들이 추정되었다. 발생원 확인결과 지역 토양과 해염입자, 대륙성 토양입자 같은 자연적 발생원들의 영향은 조대입자 영역(1.15~12 μm)에서 주로 관찰되었고, 인위적 오염원은 미세입자 영역(0.09~1.15 μm)에서 큰 기여율을 나타냈다. 특히 인위적 오염원 중에서 가솔린과 디젤 자동차 배출원, 비철금속 산업 배출원은 초미세 입자영역(0.09~0.56 μm)에서만 산출되었다. 산출된 일차 발생원들의 평균 질량 기여도는 전체 PM 질량의 약 63%를 차지했고, 그 중 자연적 발생원은 약 26%를 기여했다. 이때 각 발생원별 기여도는 입자의 크기에 따라 크게 달라졌다. 조대입자 영역(2.5~12 μm)에서는 자연적 발생원의 기여도가 전체 기여도의 79% 정도로 지배적인 반면, 석탄 및 생체 연소 배출원은 미세 입자영역(0.56~2.5 μm)에서 각각 33%와 25%로 가장 큰 기여도를 나타냈다. 또한 초미세 입자영역(0.09~0.56 μm)에서는 디젤 자동차 배출원이 50% 이상의 기여율을 나타냈다.

본 연구에서 DRUM 샘플러에 의해 얻어진 입경별 에어로졸의 원소성분 조성을 PMF 분석에 적용한 결과, 산출된 발생원들이 독립적인 시계열과 성분조성을 나타내며 전체 대기 중 PM 질량농도 변화를 잘 설명하는 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 짧은 시간간격으로 연속적으로 얻은 입경별 성분자료를 사용한 PMF 분석이 대기 중 에어로졸의 발생원 추정에 매우 효과적인 방법임을 확인할 수 있었다. 단, 원소성분과 원소성 탄소성분만을 사용한 PMF 분석결과는 전체 PM 질량 농도에 대한 설명도가 63% 정도로 낮았고, 주로 이온 성분과 유기탄소성분으로 구성되는 이차 에어로졸의 기여도를 산출하지 못하는 문제점이 있었다. 따라서 향후 연구에서는 PMF 분석

시 입자상 물질의 상당부분을 차지하는 이온성분과 유기탄소성분에 대한 짧은 시간간격 연속 모니터링 결과를 함께 사용하여 전체 PM 질량농도 변화에 대한 일차 및 이차 발생원의 기여도를 산출할 필요가 있다.

참 고 문 헌

- Bates, T.S., B.J. Huebert, J.L. Gras, B. Griffiths, and P.A. Durkee (1998) The international global atmospheric chemistry (IGAC) project's first aerosol characterization experiment (ACE 1)-Overview, *Journal of Geophysical Research*, 103, 16297-16318.
- Begun, B.A., E. Kim, S.K. Biswas, and P.K. Hopke (2004) Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and semi-urban areas in Bangladesh, *Atmospheric Environment*, 38, 3025-3038.
- Bench, G., P.G. Grant, D. Ueda, S.S. Cliff, K.D. Perry, and T.A. Cahill (2002) The use of STIM and PESA to respectively measure profiles of aerosol mass and hydrogen content across mylar rotating drug impactor samples, *Aerosol Science and Technology*, 36, 642-651.
- Cahill, T.A., C. Goodart, J.W. Nelson, R.A. Eldred, J.S. Nasstrom, and P.J. Feeny (1985) Design and evaluation of the DRUM impactor, *Proceedings of the International Symposium on Particulate and Multi-Phase Processes (vol. 2)*, edited by: Ariman, T. and Nejat, T., Taylor and Francis, Philadelphia, Pa., pp. 319-325.
- Cahill, T.A. and P. Wakabayashi (1993) Compositional analysis of size-segregated aerosol samples, in *Measurement Challenges in Atmospheric Chemistry*, American Chemical Society Advances in Chemistry Series No. 232, L. Newman, Ed., pp. 211-228.
- Carrico, C.M., P. Kus, M.J. Rood, P.K. Quinn, and T.S. Bates (2003) Mixtures of pollution, dust, sea salt, and volcanic aerosol during ACE-Asia: Radiative properties as a function of relative humidity, *Journal of Geophysical Research*, 108 (D23), 8650, doi: 10.1029/2003JD003405.
- Cao, L., W. Tian, B. Ni, Y. Zhang, and P. Wang (2002) Preliminary study of airborne particulate matter in a Beijing sampling station by instrumental neutron activation analysis, *Atmospheric Environment*, 36, 1951-1956.
- Cheng, Z.L., K.S. Lam, L.Y. Chan, T. Wang, and K.K. Cheng (2000) Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong-I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996, *Atmospheric Environment*, 34, 2771-2783.
- Chucuinta, W., P.K. Hopke, and P. Paatero (2000) Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential area in Thailand by positive matrix factorization, *Atmospheric Environment*, 34, 3319-3329.
- Davis, B.L., L.R. Johnson, D.T. Griffen, W.R. Phillips, R.K. Stevens, and D. Maughan (1981) Quantitative Analysis of Mt. St. Helens Ash by X-Ray Diffraction and X-Ray Fluorescence Spectrometry, *Journal of Applied Meteorology*, 20, 922-933.
- Draxler, R. and G.D. Hess (2004) Description of the HYSPLIT_4 modeling system, NOAA Technical Memorandum ERL ARL-224, 28pp., Air Resources Lab., Silber Spring, Maryland.
- Han, J.S., K.J. Moon, J.Y. Ahn, Y.D. Hong, Y.J. Kim, S.Y. Ryu, S.S. Cliff, T.A. Cahill (2004) Characteristics of ion components and trace elements of fine particles at Gosan, Korea in spring time from 2001 to 2003, *Environmental Monitoring and Assessment*, 92, 73-93.
- Han, J.S., K.J. Moon, S.J. Lee, J.E. Kim, and Y.J. Kim (2005) Size distribution characteristics of particulate mass and ion components at Gosan, Korea from 2002 to 2003, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 21(E1), 23-35.
- Han, J.S., K.J. Moon, S.J. Lee, Y.J. Kim, S.Y. Ryu, S.S. Cliff, 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.
- He, K., F. Yang, Y. Ma, Q. Zhang, X. Yao, C.K. Chan, S. Cadle, T. Chan, and P. Mulawa (2001) The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 35, 4959-4970.
- Hien, P.D., V.T. Bac, and N.T.H. Thinh (2004) PMF receptor modeling of fine and coarse PM₁₀ in air masses governing monsoon conditions in Hanoi, northern Vietnam, *Atmospheric Environment*, 38, 189-201.
- Huebert, B.J., T. Bates, P.B. Russel, G. Shi, Y.J. Kim, K. Kawamura, G. Carmichael, and T. Nakajima (2003) An overview of ACE-Asia: Strategies for quantifying

- ing the relationships between Asian aerosols and their climatic impacts, *Journal of Geophysical Research*, 108 (D23), 8633, doi:10.1029/2003JD003550.
- Kang, C.M. (2002) Characteristics of the Fine Particles and Source Apportionments using the CMB model in Seoul Area, Doctoral dissertation, Konkuk University, Seoul, Korea.
- Kim, E., T.V. Larson, P.K. Hopke, C. Slaughter, L.E. Sheppard, and C. Claiborn (2003) Source identification of $PM_{2.5}$ 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, 3201-3212.
- Mamuro, T.A. and T.K. Mizohata (1979a) Elemental Compositions of Suspended Particles Released from Various Boilers, Annual Report of the Radiation Center of Osaka Prefecture, 20, 917.
- Mamuro, T.A. and T.K. Mizohata (1979b) Elemental Compositions of Suspended Particles Released from Iron and Steel Works, Annual Report of the Radiation Center of Osaka Prefecture, 20, 1928.
- Paatero, P. (1996) User's Guide for Positive Matrix Factorization Programs PMF2.EXE and PMF3.EXE, University of Helsinki, Helsinki.
- Paatero, P. (2000) User's Guide for Positive Matrix Factorization programs PMF2 and PMF3, Part 1: tutorial.
- Paatero, P., P.K. Hopke, X.H. Song, and Z. Ramadan (2002) Understanding and controlling rotations in factor analytic models, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 60, 253-264.
- Paatero, P. and U. Tapper (1993) Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problem, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 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, 11126.
- Perry, K.D., T.A. Cahill, R.C. Schnell, and J.M. Harries (1999) Long-range transport of anthropogenic aerosols to the national Oceanic and Atmospheric Administration baseline station at Mauna Loa Observatory, Hawaii, *Journal of Geophysical Research*, 104, 18521-18533.
- Raes, F., T. Bates, F. McGovern, and M.V. Liedekerke (2000) The 2nd Aerosol Characterization Experiment (ACE-2): General overview and main results, *Tellus*, 52B, 111-125.
- Small, M., M.S. Germani, W.H. Zoller, and J.L. Moyers (1981) Fractionation of Elements During Copper Smelting, *Environmental Science and Technology*, 15, 299-304.
- Song, X.H., A.V. Pollissar, and P.K. Hopke (2001) Sources of fine particle composition in the northeastern US, *Atmospheric Environment*, 35, 5277-5286.
- US EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1987) Protocol for applying and validating the CMB model, EPA-450/4-87-010.
- Watson, J.G. (1979) Chemical Element Balance Receter Model Methodology for Assessing the Source of Fine and Total Suspended Particulate Matter in Portland, Oregon, PhD Thesis, Oregon Graduate Center, Beaverton.
- Watson, J.G., J.C. Chow, Z. Lu, E.M. Fujita, D.H. Lowenthal, D.R. Lawson, and L.L. Ashbaugh (1994) Chemical Mass Balance source apportionment of PM_{10} during the Southern California Air Quality Study, *Aerosol Science and Technology*, 21, 136.