

## PMF 모델을 이용한 수도권 내 3개 도시에서의 PM<sub>10</sub> 오염원의 기여도 추정

### Estimation of PM<sub>10</sub> Source Contributions on Three Cities in the Metropolitan Area by Using PMF Model

이태정 · 허종배<sup>1)</sup> · 이승묵<sup>1)</sup> · 김신도<sup>2)</sup> · 김동솔\*

경희대학교 환경학 및 환경공학과 대기오염연구실 및 환경연구센터

<sup>1)</sup>서울대학교 보건대학원, <sup>2)</sup>서울시립대학교 환경공학부

(2009년 2월 10일 접수, 2009년 6월 18일 수정, 2009년 7월 9일 채택)

Tae-Jung Lee, Jong-Bae Huh<sup>1)</sup>, Seung-Muk Yi<sup>1)</sup>, Shin-Do Kim<sup>2)</sup>  
and Dong-Sool Kim\*

*College of Environment & Applied Chemistry and*

*Center for Environmental Studies, Kyung Hee University-Global Campus*

<sup>1)</sup>*School of Public Health, Department of Environmental Health, Seoul National University*

<sup>2)</sup>*Department of Environmental Engineering, University of Seoul*

(Received 10 February 2009, revised 18 June 2009, accepted 9 July 2009)

#### Abstract

The Korean government strengthened the environmental polices to manage and enhance Metropolitan Area air quality, and also has enforced "Special Act on Seoul Metropolitan Air Quality Improvement (SASMAQI)" issued in Dec. 2004. Recently government expanded the Seoul Metropolitan Air Quality Management District (SMAQMD) to the outskirts satellite cities of Seoul area through the "Revised Law Draft of SASMAQI". The SMAQMD has been allotted the allowable emission loads to the local governments on the basis of the carrying PM<sub>10</sub> capacity. However, in order to establish the effective air quality control strategy for PM<sub>10</sub>, it is necessary to understand the corresponding sources which have a potential to directly impact ambient PM<sub>10</sub> concentration. To deal with the situations, many receptor methodologies have been developed to identify the origins of pollutants and to determine the contributions of sources of interests.

The objective of this study was to extensively identify PM<sub>10</sub> sources and to estimate their contributions at the metropolitan area. PM<sub>10</sub> samples were simultaneously collected at the 3 semi-industrialized local cities in the Seoul metropolitan area such as Hwasung-si, Paju-si, and Icheon-si sites from April 15 to May 31, 2007. The samples collected on the teflon membrane filter by one PM<sub>10</sub> cyclone sampler were analyzed for trace metals and soluble ions and samples on the quartz fiber filter by another sampler were analyzed for OC and EC. Source apportionment study was then performed by using a positive matrix factorization (PMF) receptor model. A total of 6 sources were

\*Corresponding author.

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

identified and their contributions were estimated in each monitoring site. Contribution results on Hwasung, Paju, and Icheon sites were as follows: 33%, 27%, and 27% from soil source, 26%, 26%, and 21% from secondary aerosol source, 11%, 11%, and 12% from biomass burning, 12%, 6%, and 5% from sea salt, 7%, 15%, and 19% from industrial related source, and finally 11%, 15%, and 16% from mobile and oil complex source, respectively. This study provides information on the major sources affecting air quality in the receptor sites and thus it will help to manage the ambient air quality in the metropolitan area by establishing reasonable control strategies, especially for the anthropogenic emission sources.

**Key words :** PM<sub>10</sub>, Receptor method, PMF, Sources, Metropolitan area, SMAQMD

## 1. 서 론

서울, 인천, 경기지역을 포함한 수도권은 인구밀도가 높고 산업활동이 집중되어 있어 대기환경이 매우 악화되어 있는 상태이며, PM<sub>10</sub> (미세먼지)은 OECD 국가 중 최하위 수준을 보이고 있다. 정부에서는 이러한 수도권의 대기환경을 개선하기 위하여 2004년 「수도권 대기환경 개선에 관한 특별법」을 제정하였으며, 최근에는 개정법률안에 입각하여 대기관리권역을 수도권 인접지역으로 확대시킨 바 있다. 대기관리권역으로 지정된 지역은 지역총량이 초과하는 경우 사업장 신·증설을 불허하게 되어, 수도권 및 인접지역에 소재한 기업들의 해외이전 촉진 등으로 산업 공동화의 가속화가 우려되고 있다. 그러나 국내 대기 오염물질 중 중국에서 장거리 유입되는 대기오염물질의 비중이 높기 때문에 외부유입 등을 고려하지 않은 사업장 규제 경우 비합리적인 제재를 받을 수 있다. 뿐만 아니라, PM<sub>10</sub>의 인위적 오염원이 거의 없는 해안지역이나 고지대에서 측정된 배경농도의 경우에도 2007년 총납 태안이 57 µg/m<sup>3</sup>, 인천 강화가 57 µg/m<sup>3</sup>으로 환경기준(50 µg/m<sup>3</sup>/year)을 초과하는 것으로 나타나고 있다(환경부, 2008). 즉, 분진의 2차적 생성이나 배경농도 등을 고려하지 않은 수도권 대기개선 특별대책은 실효성을 거두지 못한 채 기업의 부담을 크게 가중시키는 결과를 초래할 우려가 있다. 따라서 수도권의 PM<sub>10</sub>에 대한 효율적인 저감 정책을 수립하기 위해서는 PM<sub>10</sub>의 농도와 성분에 대한 연구를 통해 오염원의 특성과 기여도를 정확히 파악한 후, 이에 걸맞는 합리적인 정책을 제시할 필요가 있다. 참고로 우리나라는 1995년 이후 대기환경 기준항목으로 PM<sub>10</sub>이 설정되어 관리되고 있으며,

최근에는 더욱 미세한 PM<sub>2.5</sub>의 기준설정 논의도 활발하게 진행되고 있다. 하지만, 정작 대기오염 관리 및 규제의 핵심인 오염배출원의 배출기준에는 본질의 크기를 고려한 PM<sub>10</sub> 항목이 누락되어 있으며, TSP(총부유분진)에 입각한 먼지 항목만이 현재까지 관리운영되고 있다.

최근 WHO에서 발간된 “Air Quality Guideline-Global Update 2005 (2006년 발간)”에 의하면, 배출자료에 입각한 분산모델과 함께 수용모델(receptor modeling)의 중요성을 서술하고 있다. 실제 수용체를 중심으로 파악된 오염원은 대기 중 광화학 반응에 의한 2차 분진(secondary aerosol), 산업관련 연소, 불법소각, 장거리 이동을 포함한 비산먼지, 해염 등 모든 1, 2차 오염원들을 포함한다. 수용모델을 이용한다면 이들 오염원을 정성적으로 확인할 수 있으며 정량적으로 기여도를 산정할 수 있다. 수용방법론에 입각한 대기오염관리기술은 국민건강과 재산 손실을 최소화시키는 공공복지적인 실용성, 산업체의 경영손실을 최소화시키는 경제적인 실용성, 대기오염학의 기초연구를 활성화시키는 학문적인 실용성 등을 동시에 충족시킬 수 있는 연구분야로서 최근 전세계적으로 폭넓게 이용되고 있다.

본 연구에서는 봄철 수도권지역의 PM<sub>10</sub> 오염특성을 파악하기 위하여 경기도 화성시, 파주시, 이천시에서 각각 2007년 4월 15일부터 5월 29일까지 45일간 연속하여 시료를 채취하였다. 채취된 PM<sub>10</sub> 시료는 이온, 금속, 탄소성분 분석을 통하여 화학적 특성을 파악하였다. 이와 같은 화학적 정보를 바탕으로 수용모델 중 진보된 인자분석법인 PMF(Positive Matrix Factorization)를 사용하여 각각의 지역에서 PM<sub>10</sub> 오염원을 분류 및 확인하고 최종적으로 기여도를 추정하였다. 수도권의 세 지역에서 PM<sub>10</sub>의 구성성분 및



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

오염원 특성을 파악한 본 연구결과는 향후 합리적이고 효율적인 수도권 대기관리정책의 방향을 제시하는데 기초자료로 활용할 수 있을 것이다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 시료의 채취 및 화학종의 분석방법

PM<sub>10</sub>의 시료채취는 수도권 대기특별법의 관리권역 중 경기도의 화성시, 파주시, 이천시 세 지역에서 실시하였다. 각 지역의 측정지점은 그림 1과 같으며 현재 대기오염자동측정망이 운영되는 화성시 향남읍, 파주시 금촌동, 이천시 창전동을 선정하였다. 시료채취 기간은 2007년 4월 15일부터 5월 29일까지로 각 지점별로 45개의 시료를 채취하였다. 세 지역 모두 날짜별로 시작시간과 종료시간을 일치시켰으며, 모든 측정은 1일 단위로 측정하였다. 각 측정지점에서 연구의 목적에 부합하도록 공기역학직경 (aerodynamic diameter) 10 μm 이하의 PM<sub>10</sub>을 측정하였고, 분진의

질량농도, 원소성분, 수용성 이온성분, 탄소성분을 분석하였다.

시료채취 장치는 절단입경 10 μm, 유량이 16.7 L/min의 PM<sub>10</sub> 사이클론과 필터팩 (URG. USA)을 사용하였다. 이 장치의 사용 방법은 사이클론과 필터팩을 연결하고, 불 유량계 (Dwyer 社), 적산유량계 (Shin-gwa 社)와 펌프를 연결하여 유량 16.7 L/min을 유지하도록 조절하여 측정하였다. 질량농도와 원소성분 분석에 사용한 필터는 47 mm Teflon 필터 (3.0 μm pore size, Pall Life Sciences사)로 시료채취 전후에 필터를 24시간 항량 건조시킨 다음 밸런스 (Satorius 사, 검출한계 0.01 mg)를 이용하여 무게를 측정하였다. 측정된 시료는 petri 접시에 넣고 Teflon 테이프를 밀봉하여 냉동 보관하였다. 일정 수량의 필터시료가 모여지면 미국의 EAC (Element Analysis Corporation, Kentucky)로 보내어 PIXE (proton-induced x-ray emissions) 분석법으로 전이금속을 비롯한 미량원소를 분석하였다. 채취된 시료 중 PIXE를 통하여 분석이 이루어진 미량 원소들은 Na, P, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Ge, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Ba, Pb 등 총 28종이다.

탄소성분과 수용성 이온성분에 사용한 필터는 직경 47 mm, 공극 2.0 μm 석영필터 (Quartz. Whatman)이다. 수용성 이온성분의 정성 및 정량분석은 47 mm 석영필터를 1/4 분취하여 마개가 있는 필터추출용기 (Polyethylene 재질)에 넣고 100 μL의 에탄올을 골고루 적서 준 후, 적당량 (5~10 mL)의 탈이온교환수 (DI water)를 가해 초음파추출기 안에 넣고 60°C에서 30분간 초음파 추출을 하였다. 초음파 추출된 시료는 24시간 정도 냉장 보관한 후, 시료용액 중의 불용성 성분을 제거하기 위하여 공극이 0.45 μm인 여과지를 사용하여 여과하였다. 여과액은 10 mL PE 시험관에 넣고 마개로 밀봉한 후 수용성 이온성분을 분석할 때까지 4°C의 냉장고에서 보관하였다. 수용성 이온성분의 농도는 써프렛서 (suppressor)가 장착된 이온크로마토그래프 (DX-100, Dionex Inc.)를 사용하여 분석하였다. 분석항목은 음이온의 경우 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>이었으며, 양이온은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>이었다.

탄소성분을 분석하기 위해, 시료채취 이전에 사용될 석영필터를 전처리하였다. 즉, 사용전 석영필터는 초순수 50 mL에 담그고 1시간 동안 초음파로 세척

한 후 전기 회화로에 넣고 900°C에서 1시간 강열하여 탄소성분을 제거하였다. 또한 전처리된 석영필터는 초순수로 세척한 플라스틱 보관 용기에 넣고 파라필름으로 밀봉하였으며, 시료채취에 사용할 때까지 -1°C 이하에서 냉장 보관하였다. 유기탄소(organic carbon: OC)와 원소탄소(elemental carbon: EC)로 구성되어 있는 탄소성분은 크게 선택성 열산화법(selective thermal oxidation method: TMO), 열광학적 반사도법(thermal-optical reflectance method: TOR)과 열광학적 투과도법(thermal-optical transmittance method: TOT)으로 분석된다. 본 연구에서 탄소성분 분석을 위하여 NIOSH protocol을 기초로 한 TOT 방법으로, Sunset Laboratory사의 OC/EC Carbon Aerosol Analyzer를 사용하였다. 분석방법은 분진이 채취된 필터를 1×1.5 cm<sup>2</sup>로 절단하여 시료를 오븐에 주입하고 헬륨과 산소를 이용하여 고온에서 연소시켜 탄소를 메탄으로 전환시켜 불꽃이온화검출기(FID)로 검출하는 방식이다. 시료분석을 완료한 후 일정농도의 메탄을 주입하여 감도체크 및 교정을 수행하였다.

## 2.2 PMF 모델링

수용모델은 각종 응용통계학을 기반으로 한 계량화학적 분석기술로서, 일반대기 중 수용체에서 가스상 및 입자상 오염물질의 물리·화학적 특성을 분석한 후 대기질에 영향을 미치는 오염원을 확인하고 기여도를 정량적으로 파악하여 합리적인 대기오염관리를 수행할 수 있는 통계적 방법이다.

수용모델은 크게 이화학적 분석분야와 여기서 도출된 자료에 입각하여 결과를 해석하는 응용통계학적 분석분야로 나눌 수 있다. 먼저 이화학적 분석분야는 수용체에서 입자상 물질 또는 가스상 오염물질을 채취하여 다양한 분석 방법을 이용하여 자료를 획득하는 과정이며, 응용통계학적 분석분야는 획득한 자료를 바탕으로 오염원의 확인, 분리, 그리고 정량화하는 과정을 말한다. 응용통계학적 분석분야의 종류는 농축계수법(enrichment factor), 시계열 분석법(time series analysis), 신경망분석법(neural network), 공간분석법(spatial series analysis-GIS), 화학질량수지법(chemical mass balance: CMB), 회귀분석법(regression analysis), 군집분석법(cluster analysis), 주성분분석법(principal component analysis: PCA), 인자분석법(factor analysis: FA), 목표변환인자분석법(target

transformation factor analysis: TTFA), 양행렬인자분 석법(positive matrix factorization: PMF), 전문가 시스템(expert system), UNMIX 등이 있다. 각종 다변량 통계분석 방법론 중 가장 진화한 인자분석법인 PMF(Positive Matrix Factorization)는 오염원 목록(source inventory)이 구축되지 않은 지역이나 국가에 응용하기 적합한 모델로서 최근 분진의 오염원 파악과 기여도 산정연구에 성공적으로 사용되고 있다(오미석 등, 2009; 이형우 등, 2008; 황인조 등, 2008; 문광주 등, 2006; Kim *et al.*, 2004; 황인조와 김동술, 2003; Lee *et al.*, 1999; Xie *et al.*, 1999; Polissar *et al.*, 1998; Paatero, 1997).

PMF 모델은 측정자료의 표준편차를 고려하여 인자 부하량이 항상 양의 값으로 계산되는 인자분석의 한 종류이다. 전통적 인자분석과 PMF 분석의 주된 차이점으로, PMF의 경우는 인자 부하량이 항상 양의 값으로 계산되며, 상관행렬의 정보에 의존하는 것이 아니라 개개 자료의 최소사승값이 최소가 되게 하는(least-squares minimization) 알고리즘, 즉, 개개 자료에 대한 오차추정(error estimate)정보에 의존한다. PMF 모델식은 다음 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad i=1, \dots, n; j=1, \dots, m; k=1, \dots, p \quad (1)$$

여기서,  $x_{ij}$  ( $n \times m$  행렬)는  $i$ 번째 측정자료의  $j$ 번째 화학종에 대한 측정농도값을 나타낸다. 또한,  $g_{ik}$  ( $n \times p$  행렬)는  $i$ 번째 측정자료에 대한  $k$ 번째 오염원의 기여도를 나타내며,  $f_{kj}$  ( $p \times m$  행렬)는  $k$ 번째 오염원에서  $j$ 번째 항목의 질량분율(mass fraction) 즉, 오염원분류표를 나타낸다. 잔차요소(residual element)  $e_{ij}$ 는 모델에 의해 fitting 되지 못한 부분을 의미하며 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$e_{ij} = X_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} \quad (2)$$

$$Q(E) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left[ \frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right]^2 \quad (3)$$

여기서,  $s_{ij}$ 는  $x_{ij}$ 의 불확도를 의미한다. PMF는 각각의  $G$ 와  $F$  요소들을 음의 값을 띄지 않게 반복적으로 가중치를 부여하여  $Q(E)$ 를 최소화 시키는 방법이다.

PMF 모델 수행은 분석에 사용되는 각 자료 값에 대한 불확실도(uncertainty)의 산정에 의존한다. 일반

적으로 PMF에 사용하는 데이터는 측정치( $x_{ij}$ ), 검출한계 이하 값(value of below MDLs), 결측치(missing value)의 3가지 형태로 존재하며, 이래와 같은 3가지 방법으로 처리한 후 표준편차 행렬로 사용한다(Polisar *et al.*, 1998).

$$\begin{aligned}
 x_{ij} &= v_{ij} && (\text{측정값}) \\
 x_{ij} &= d_{ij}/2 && (\text{MDLs 이하 값}) \\
 x_{ij} &= \tilde{v}_{ij} && (\text{결측값}) \\
 \sigma_{ij} &= u_{ij} + d_{ij}/3 && (\text{측정값}) \\
 \sigma_{ij} &= \overline{d_{ij}}/2 + d_{ij}/3 && (\text{MDLs 이하 값}) \\
 \sigma_{ij} &= 4 \overline{v_{ij}} && (\text{결측값})
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

여기서  $v_{ij}$ ,  $u_{ij}$ ,  $d_{ij}$ 는 채취한 시료  $i$  중 원소  $j$ 의 측정농도, 측정 불확도, 검출한계(MDLs)를 나타낸다.  $\overline{d_{ij}}$ 는 측정원소  $j$ 에 대한 검출한계값이며,  $\tilde{v}_{ij}$ 는 원소  $j$ 의 측정농도의 기하평균이다.

PMF 모델에서 적절한 오염원 수를 결정하기 위해서는 여러 가지 적합성 검토 과정을 거친다. 일반적으로  $Q$ 값을 검토하는데, PMF에서 권장되는 이론 값은 (샘플 수  $\times$  화학종 수) - (인자 수  $\times$  화학종 수)이다. 그러나 실험자료인 경우, 검출한계 이하 값과 결측자료가 존재하므로 이론적 범위를 벗어나게 되므로 여러 방법들을 동시에 고려하여야 한다. 다음으로 잔차항( $e_{ij}$ )을 검토하는 것이다. 잔차들은 각각의 측정된 화학종들에 따라서 그래프 상에 도식할 수 있다. 이때 그래프 상의 분포가 대칭형일 경우 바람직하며, 모든 잔차들은  $\pm 3\sigma$ (표준편차: standard deviation) 내에 존재하여야 한다. 한편, PMF의 중요한 특징 중의 하나는 적합성 판정과정에서 회전을 고려한다는 것이다. PMF에서는 회전을 제어하기 위해서 FPEAK 변수를 사용한다. 이 FPEAK 변수를 이용한 인자의 회전은 전통적인 인자분석에서의 varimax 회전과 유사한 기능을 수행한다. 최적의 FPEAK 값 선택은 특별한 지침이 존재하는 것이 아니라 연구자의 시행착오에 의해 결정하는 것이다. 일반적으로 FPEAK값의 변화에 따른  $Q$ 값의 변화, 그리고 각각의  $G$  벡터에 대한 산포도(scatter plot) 등을 이용하여 최적의 FPEAK값을 결정한다(Paatero *et al.*, 2005). FPEAK값을 변화시켰을 때  $Q$ 값의 급격한 증가를 보

이는 시점이 생기게 되는데, 보통 이 지점이 가장 해석력이 높은 오염원의 특성을 가진다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 PMF 모델링 입력자료

경기도의 화성, 파주, 이천지역에서 PM<sub>10</sub>의 오염원 분류 및 기여도 산정을 위한 모델링에 사용된 자료는 표 1과 같다. 본 연구기간 동안 측정된 3개 지역의 자료(화성: 45개, 파주: 44개, 이천: 45개 데이터 활용) 중, 이온성 물질과 탄소성물질의 결측자료는 지역별로 화성 4회, 파주 1회, 이천 1회 발생하였다. 또한 분석된 미량원소 중 검출한계 이하(MDLs)로 나타난 자료도 다수 존재하였다. 결측자료와 검출한계 이하 값 등 모델 수행을 위한 기본적인 불확실도 값의 산정은 식(4)을 바탕으로 수행하였으며,  $\alpha$ (outlier distance)=2.0을 사용하였다. 또한 본 PMF 모델 분석에서 각 변수(화학종)의 오차추정치 변화량을 제어하기 위하여 신호잡음비(signal-to-noise ratio; SN ratio)(Paatero and Hopke, 2003)를 활용하였고, SN 비가 0.2에서 2사이에 존재하는 변수는 '불충(weak)', 0.2 이하는 '불량(bad)'으로 구분하였다. SN 비의 정의는 다음 식(5)와 같으며 분석 시 '불충(weak)' 자료는 오차 값을 가중하고, '불량(bad)' 자료는 모델링 작업에서 제거하였다. 표 1에 모델분석에 사용된 각 화학종의 SN 비의 통계자료를 나타내었다.

$$(SN)_{ratio} = \frac{\sum_{\{i|x_{ij} > \delta_j\}} x_{ij}}{\delta_j mDL_j}
 \tag{5}$$

$\delta_j$ :  $j$ 번째 화학종의 검출한계값

$mDL_j$ :  $j$ 번째 화학종의 검출한계 이하 출현 수

$x_{ij}$ :  $i$ 번째 시료,  $j$ 번째 화학종의 측정값

본 연구에서의 신뢰도 평가는  $Q$ 값의 비교, 측정값과 모델수행 잔차행렬과의 분포관계 검증, 불완전한 인자의 회전을 제어하기 위한 FPEAK값의 변환, 조정된 오차추정치를 바탕으로 동일한 조건에서 반복적인 모델링의 수행 등의 과정을 통하여 수행되었다. 본 연구에서 사용한 FPEAK은 -1.0에서 1.0까지로 0.2씩 단계별로 변화시키면서 적정 값을 선정하였다. 본 연구에서 최적의 FPEAK은 0.0으로 나타났다.

Table 1. Summary of average mass concentrations for PM<sub>10</sub> and 22 chemical species used for PMF modeling.

Species	Hwasung-si						Paju-si						Icheon-si								
	Concentration (µg/m <sup>3</sup> )			No. of BDL <sup>e)</sup> values (%)	SN ratio <sup>d)</sup>	No. of BDL <sup>e)</sup> values (%)	Concentration (µg/m <sup>3</sup> )			No. of BDL <sup>e)</sup> values (%)	SN ratio	No. of BDL <sup>e)</sup> values (%)	Concentration (µg/m <sup>3</sup> )			No. of BDL <sup>e)</sup> values (%)	SN ratio	No. of BDL <sup>e)</sup> values (%)			
	Min <sup>a)</sup>	Percentile <sup>b)</sup>					Min	Percentile					Min	Percentile					Min	Percentile	
		25	50	75	Max <sup>c)</sup>		25	50	75	Max		25	50	75	Max		25	50	75	Max	
PM <sub>10</sub>	24.620	61.480	80.830	108.693	268.710	0.125	30.606	60.677	80.646	110.359	294.093	0.125	22.630	58.483	70.700	94.113	250.880	0.125			
OC	4.120	7.720	9.220	11.920	17.130	0.480	3.915	9.166	12.264	14.108	21.021	0.805	4.523	8.242	10.561	13.094	20.679	1.500			
EC	1.430	2.395	2.980	3.738	5.280	0.370	2.155	3.112	3.906	5.195	6.981	1.118	1.608	2.870	4.193	4.742	8.001	1.532			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.810	7.265	12.600	21.613	30.540	0.749	3.432	7.728	12.873	17.479	36.616	0.891	3.373	8.411	12.906	24.646	36.449	3.857			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.540	6.650	11.290	24.570	40.540	0.690	2.869	6.751	10.882	18.041	42.226	1.209	2.992	6.736	10.605	16.400	34.426	2.204			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.390	3.798	5.550	7.500	12.500	0.592	1.437	4.023	5.212	8.423	13.588	1.006	1.030	3.904	5.310	7.091	13.648	2.301			
Na	0.100	0.302	0.420	0.605	1.414	4.142	0.021	0.316	0.441	0.810	1.708	4.837	2	0.037	0.266	0.424	0.605	1.334	3.750	2	
Mg	0.039	0.197	0.267	0.342	2.011	5.644	0.012	0.187	0.237	0.312	2.579	5.850	2	0.052	0.216	0.309	0.402	2.907	6.065		
Al	0.244	0.901	1.259	1.836	8.331	9.298	0.254	0.907	1.112	1.701	10.113	9.314	0.368	1.114	1.535	2.171	10.944	9.405			
Si	0.672	2.334	3.170	4.757	22.898	9.796	0.764	2.182	2.897	4.459	27.522	9.838	0.974	2.898	4.173	5.882	30.111	9.820			
Cl	0.276	0.575	0.831	1.254	4.115	8.966	0.049	0.382	0.790	1.381	3.696	8.850	0.067	0.328	0.581	0.737	2.612	8.099			
K <sup>+</sup>	0.027	0.373	0.491	0.901	2.496	0.952	0.009	0.429	0.630	0.905	2.836	1.044	0.018	0.326	0.459	0.732	2.877	9.263			
K	0.158	0.761	0.861	1.397	4.561	8.884	0.293	0.705	0.995	1.607	5.347	8.867	0.212	0.762	1.037	1.386	5.252	8.884			
Ca	0.311	0.762	1.075	1.615	6.231	8.669	0.230	0.687	1.000	1.512	7.013	8.635	0.270	0.784	1.178	1.496	8.014	8.664			
Ti	0.009	0.072	0.106	0.151	0.599	5.243	2	0.007	0.068	0.101	0.140	0.663	4.909	2	0.006	0.085	0.119	0.154	0.777	4.940	4
Mn	0.011	0.030	0.042	0.057	0.176	4.100	0.002	0.021	0.038	0.062	0.192	4.171	11	0.002	0.032	0.041	0.058	0.198	4.015	4	
Fe	0.223	0.822	1.259	1.693	7.498	9.768	0.275	0.806	1.094	1.867	7.557	9.711	0.226	0.932	1.366	1.657	8.407	9.730			
Ni	0.001	0.002	0.002	0.002	0.014	0.631	87	0.001	0.002	0.002	0.003	0.018	0.780	79	0.001	0.002	0.002	0.013	0.461	95	
Cu	0.002	0.009	0.017	0.022	0.080	2.970	18	0.002	0.014	0.024	0.038	0.075	3.601	7	0.002	0.013	0.021	0.027	0.041	2.399	13
Zn	0.035	0.129	0.167	0.227	0.438	8.374	0.030	0.141	0.210	0.348	0.643	8.870	0.039	0.103	0.134	0.199	0.359	7.956			
Br	0.003	0.005	0.007	0.023	0.065	0.978	73	0.004	0.006	0.007	0.027	0.123	1.437	66	0.004	0.005	0.006	0.008	0.064	0.741	80
Pb	0.007	0.016	0.059	0.096	0.182	1.888	33	0.008	0.015	0.071	0.119	0.206	2.050	34	0.008	0.014	0.056	0.071	0.157	1.391	40

<sup>a)</sup>Min: minimum value

<sup>b)</sup>Percentile: % concentration distribution

<sup>c)</sup>Max: maximum value

<sup>d)</sup>SN Ratio: Signal-to-noise ratio

<sup>e)</sup>BDL: below detection limit

### 3.2 오염원의 확인 및 기여도 추정

PMF의 결과는 각각의 오염원의 종류와 오염원의 기여도를 정량적으로 평가하기 위하여 scaling 상수 ( $b_k$ )를 이용하여 표준화시킨다.

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p (b_k g_{ik})(f_{kj}/b_k) \quad (6)$$

여기서, scaling 상수 ( $b_k$ )는  $i$ 번째 시료의 PM<sub>10</sub> 질량농도 ( $m_i$ )와 추정된 오염원 기여도 값을 회귀분석하여 얻는다.

$$m_i = \sum_{k=1}^p b_k g_{ik} \quad (7)$$

이 회귀분석 과정은 적절한 오염원의 수를 결정하였는지를 결정하는 중요한 지표로 사용될 수 있다. 만약 회귀분석 결과 중에 scaling 상수가 음의 값을 갖는다면, 과다하게 오염원을 추정했다는 의미이다. 반면, 각각의 오염원분류표 (source profile)에 대해 대응하는 scaling 상수 ( $b_k$ )로 나누었을 때, 오염원 분류표의 합이 100% (1,000 ng/ $\mu$ g)를 초과한다면, 이때는 너무 적게 오염원을 추정한 것이다. 본 자료를 이용하여 모델링을 수행하고 얻은 표준화된 오염원 기여도와 실측치 PM<sub>10</sub> 농도값을 그림 2에 나타내었다. 그림과 같이 모델링을 통하여 얻은 예측치가 실측치를 잘 설명 ( $R^2=0.95\sim 0.97$ )하고 있다.

모델 수행결과, 각 측정지점별로 추정된 최적 오염원의 수는 6개로 나타났다. 각 지점별로 추정된 오염원수가 5개일 경우, 오일연소/자동차에서 기여하는 오염원과 석탄연소/산업공정에서 기여하는 오염원의 분리가 어려워 오염원에 대한 해석이 용이하지 않았다. 오염원수가 7개 이상인 경우는 동일한 오염원이 중복되어 산출되는 결점이 있었다. 그림 3, 4, 5는 각 지역별로 산출된 오염원의 분류결과를 도식한 것이다.

각 그림의  $y$ 축에 있는 EV (explained variation)는 각 오염원의 항목들이 X행렬의 행 또는 열을 얼마나 설명하는가를 의미하는 무차원 값으로, 모델링 초기에 오염원의 정성적 분류에 이용된다. 즉, EV값이 1에 가까울수록 X행렬의  $j$ 번째 화학종이  $k$ 번째 오염원을 완벽하게 설명한다는 것을 의미하는 것이다. 산정식은 식 (8)과 같다. 또한 각 지역별로 산출된 시간에 따른 오염원의 기여도는 그림 3, 4, 5와 같다.

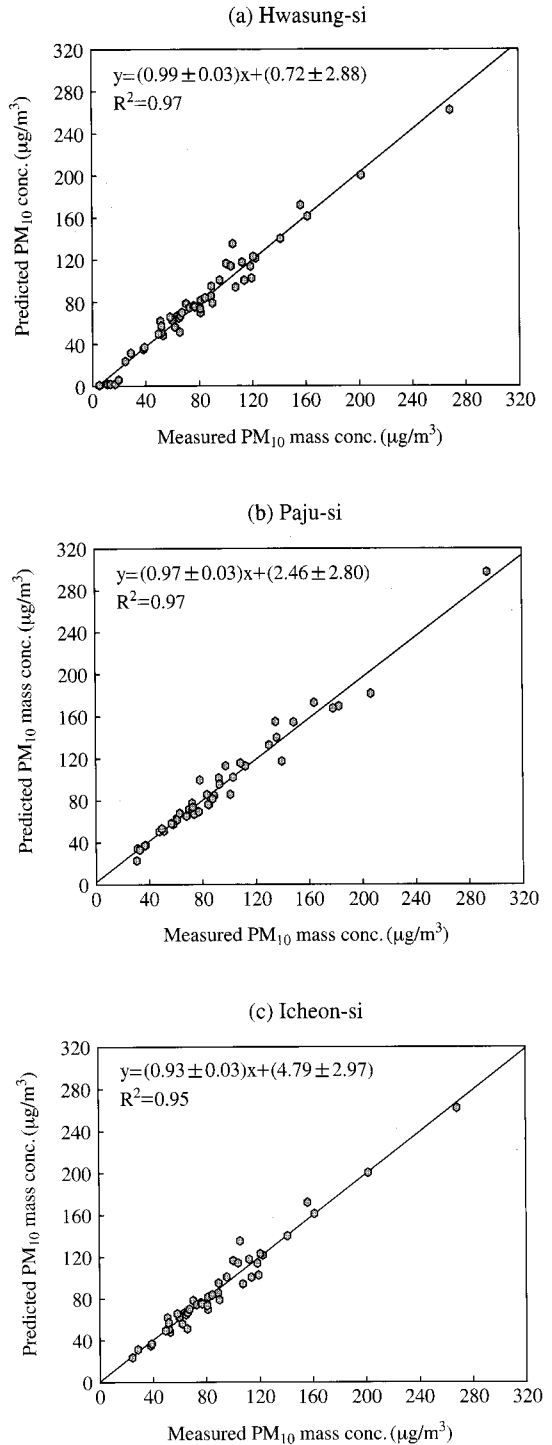


Fig. 2. Measured versus predicted PM<sub>10</sub> mass concentration.

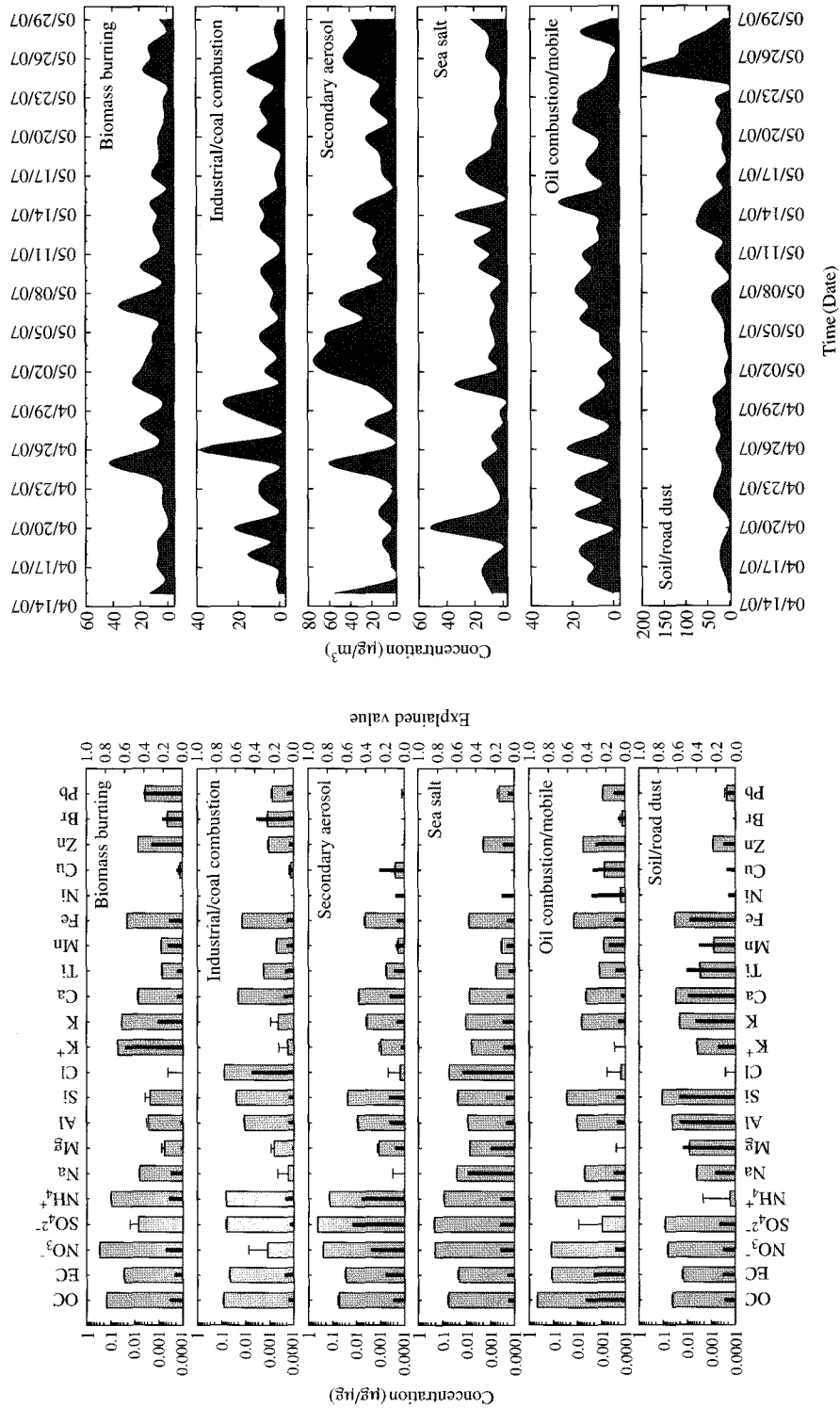


Fig. 3. Source identification of PM<sub>10</sub> by PMF method and daily variation in Whangung-si.



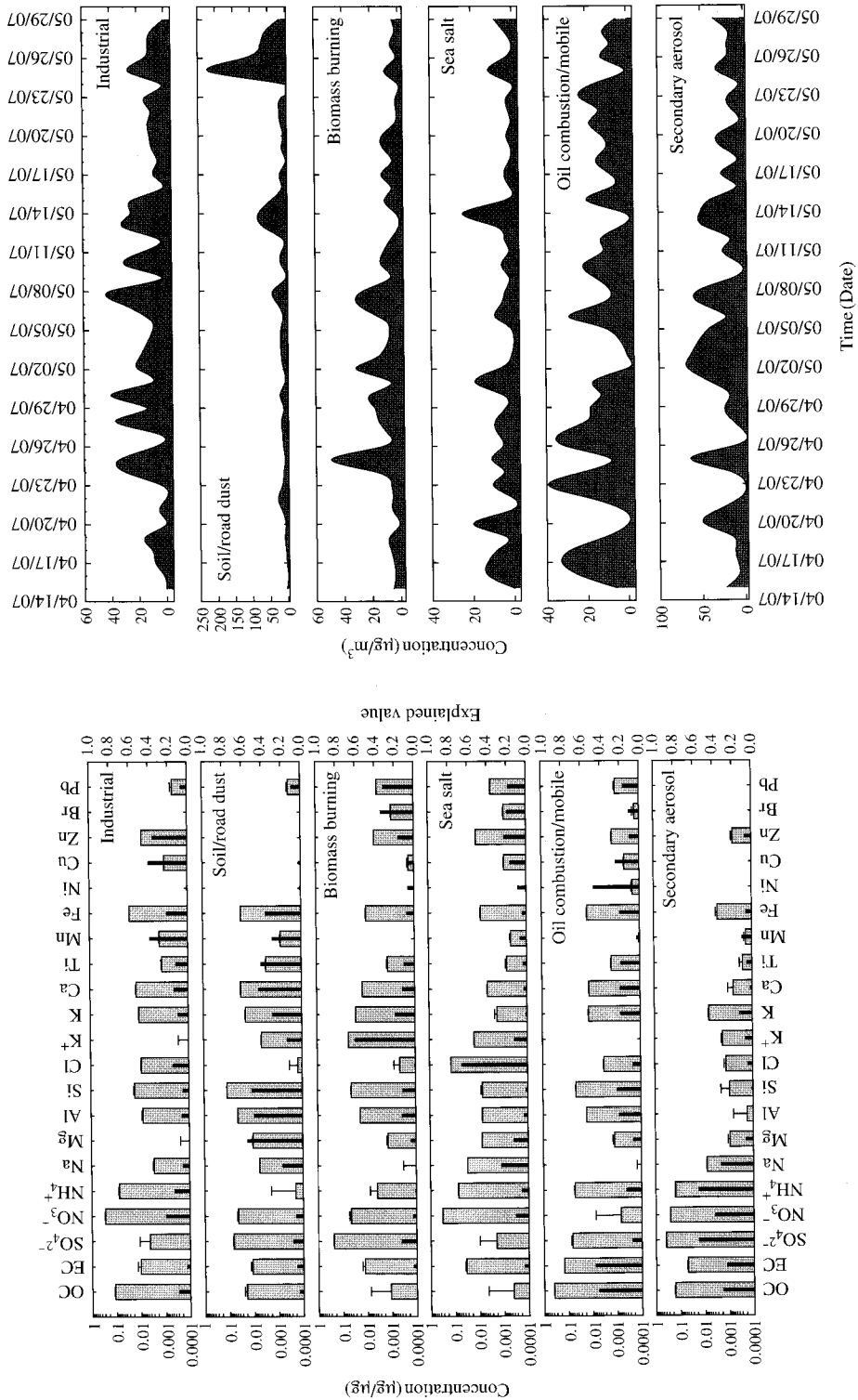


Fig. 4. Source identification of PM<sub>10</sub> by PMF method and daily variation in Paju-si.

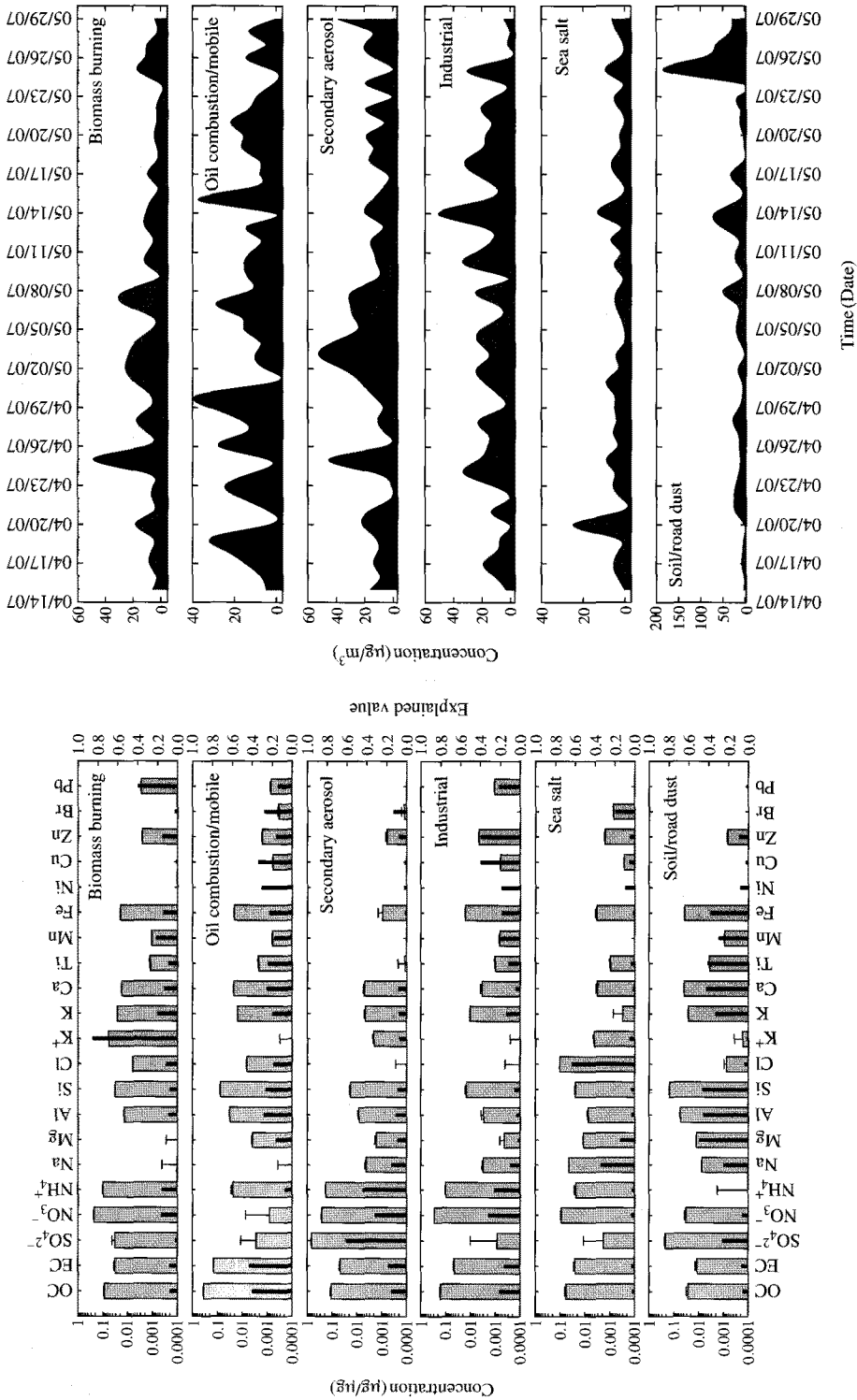


Fig. 5. Source identification of PM<sub>10</sub> by PMF method and daily variation in Icheon-si.

**Table 2. Relative contributions of each individual identified source to the PM<sub>10</sub>.**

Sources	Hwasung-si		Paju-si		Icheon-si	
	Average (%)	Standard deviation	Average (%)	Standard deviation	Average (%)	Standard deviation
Biomass burning	11.0	7.6	10.5	6.9	12.1	7.6
Industry related	7.2	9.0	14.9	8.8	18.4	11.8
Secondary aerosol	26.2	18.9	26.5	15.7	20.2	15.6
Sea salt	11.8	14.5	6.1	6.5	5.1	6.2
Mobile and combustion related	11.1	10.7	15.2	16.5	16.2	14.9
Soi and road dust	32.8	18.7	26.5	18.2	26.3	19.2

$$EV(F)_{kj} = \frac{\sum_{i=1}^n |G_{ik} F_{ki}| / S_{ij}}{\sum_{i=1}^n (\sum_{h=1}^p |G_{ih} F_{hj}| + |E_{ij}|) / S_{ij}} \quad (8)$$

국내에는 PM<sub>10</sub>의 오염원 자료가 부족하여 오염원을 정성적으로 분류할 때 어려움이 따른다. 이에 본 연구에서는 PMF 모델링을 통하여 산출된 각 오염원의 명명과 확인 과정을 미국 EPA의 Speciate 4.0 source inventory (U.S. EPA, 2006)와 여러 문헌들을 바탕으로 수행하였다. 대기 중 PM<sub>10</sub>은 오염원에서 대기 중으로 직접 배출되는 것과 가스상의 전구물질이 대기 중에서 반응하여 입자의 형태로 전환되는 2차 분진 (secondary aerosol)으로 나뉠 수 있다. 특히 2차 분진은 온도, 습도 등의 기상인자의 영향에 따라 또한 계절에 따라 생성되는 정도와 종류가 다르며, 대기 중에서 오랜 시간 체류할 가능성이 있어 장거리 이동하는 경향이 있다. 따라서 PM<sub>10</sub>의 오염원을 규명하는 연구는 계절적인 영향 등을 고려하여 장기간 주기적인 측정과 분석이 요구되고 있다. 본 연구는 2007년 4월부터 5월까지 충분한 시료를 채취하며 집중적으로 연구를 수행하였으나, 봄철 시료채취에 국한하여 오염원을 규명하였기 때문에 오염원의 계절적 기여도를 파악하거나 연간 평균치를 추정하기에는 한계가 있었다.

PMF 모델링 결과 도출된 화성, 파주, 이천지역에서의 PM<sub>10</sub>의 주요 오염원은 토양 및 도로비산 관련 먼지, 2차분진, 해염 (sea salt), 자동차와 기름연소 관련, 생체량 연소 (biomass burning), 산업관련 등 6가지 오염원이 공통적으로 확인되었다. 각 지역별 오염원의 기여도 (평균±표준편차)는 표 2와 같다. 첫 번째 오염원인 토양 및 도로 비산먼지 (soil and road dust)

는 화성, 파주, 이천 3지역 모두에서 Mg, Al, Si, Ca, Ti 등이 높게 나타나 토양에서 기인한다고 판단하였다. 또한 각 오염원에 대한 각각의 화학종의 기여도를 보여주는 EV값의 경우 Al, Si, Mg이 0.6 이상의 높은 값을 보였으며, Ca, Ti, Fe도 0.4 이상의 값을 보였다. 이 오염원이 PM<sub>10</sub>에 기여하는 정도는 화성 33%, 파주 27%, 이천 26%로 나타났다. 화성지역의 경우, 시료채취 지역 인근에 대규모 택지 조성이 이루어지고 있었기 때문에 타 지역에 비하여 도로비산 먼지의 영향이 높게 나타난 것으로 사료된다. 또한 본 연구에서는 2007년 5월 8일~9일과 5월 25일~26일에 황사가 발생하여 토양 오염원의 기여도가 이 시기에 높게 관측되었다 (그림 3, 4, 5). 토양오염원의 기여도는 주로 건조한 날씨에 대기 중으로 재비산하는 토양성분의 입자들에 의한 영향으로 봄철에 높게 나타나는데, 특히 우리나라는 봄철에 빈번하게 발생하는 황사로 인하여 타 계절에 비하여 상대적으로 높게 나타나고 있다.

두 번째 오염원은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 높은 것이 특징인 2차분진이다. 각 지역의 2차분진으로 분류된 오염원의 EV값의 경우 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 값이 0.4 이상의 높은 값을 보였다. 이 오염원이 PM<sub>10</sub>에 기여하는 정도는 화성 26%, 파주 26%, 이천 20%로 나타났다. 이 오염원은 대기 중에 배출된 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 등의 가스상 물질이 산화하여 NH<sub>3</sub>와 결합하여 생성된 이차생성입자로서, (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>, HN<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>와 같은 황산염, 질산염의 형태로 존재한다. 기본적으로 질산염은 낮은 온도와 높은 습도가 secondary nitrate의 형성을 돕기 때문에 겨울철과 봄철에 기여도가 높게 보이며, 황산염은 전구물질인 SO<sub>2</sub>가 강한 태양광선에 의하여 광화학반응을 일으키며 입자로의 전환이 빨리 일어나기 때문에 여름철

에 기여도가 높다. 질산염과 황산염은 각기 다른 오염원으로 분리가 가능하지만, 본 연구에서는 측정기간의 한계로 인한 시료수의 부족으로 2차질산염과 2차황산염의 분리가 어려웠다. 화성지역의 2차분진은 파주와 이천에 비하여 질산염보다 황산염의 농도가 높게 관측되어 황산염의 분포가 다른 지역보다 더 높은 것으로 사료된다. 이는 화성지역 주변에 제철소, 화력발전소 등이 존재하기 때문에 화석(석탄)연료 연소에서 발생하는  $\text{SO}_2$ 의 영향이 타 지역보다 더 크다는 것을 알 수 있다.

세 번째 오염원은 OC, EC의 농도가 높고 Ni, Cu, Zn, Br 등이 높은 것이 특징이다. 이 오염원은 자동차와 기름연소 오염원이 결합된 오염원으로  $\text{PM}_{10}$ 에 기여하는 정도는 화성 11%, 파주 15%, 이천 16%로 나타났다. 일반적으로 가솔린 자동차에서 배출되는 탄소성분물질은 유기탄소(OC)가 원소탄소(EC)보다 높다. 하지만 Shah *et al.* (2004)은 디젤 자동차의 경우에도 운행속도가 느리거나, 정지-운행을 반복하는 경우 OC의 농도가 EC보다 높다고 보고하였고, 만약 디젤엔진 자동차가 일정속도(시속 40 km 이상)로 운행한다면 EC가 OC보다 높게 배출된다고 보고하였다. Zn, Br, Cu 등은 자동차 브레이크 라이닝의 마모와 오일첨가제(Polissar *et al.*, 1998) 등에서 배출되고, 또한 Ni, Cu는 기름연소 오염원에서 발생한다(Morawska and Zhang, 2002; Lee *et al.*, 2002; Song *et al.*, 2001). 본 연구에서는 디젤 자동차와 가솔린 자동차를 따로 분리하기 어려웠으며 기름연소 오염원 또한 자동차 오염원에 결합되어 분리가 되지 않았다.

네 번째 오염원은 탄소성 물질,  $\text{K}^+$ , 황산염, 질산염, 암모늄 등이 높게 나타났으며, 폐기물, 목재, 농업 및 노천소가 등인 생체량 연소 오염원으로 판단되었다. 특히, 이 오염원의 EV값은 생체량 연소시 발생하는  $\text{K}^+$ 의 값이 0.6 이상이었으며, 이천시의 경우 0.8 이상의 매우 높은 값을 보였다.  $\text{PM}_{10}$ 에 기여하는 정도는 화성 11%, 파주 10%, 이천 12%로 분석되었다. 생체량 연소에서  $\text{K}^+$  이온과 함께 탄소성물질과 2차분진이 출현하는 것은 황산염 및 질산염 입자에 반휘발성 유기화합물질이 결합되어 나타나는 현상으로, 생체량 연소시에 발생하는 OC가 이동하면서, 황산염과 질산염 등의 입자와 결합하기 때문이다(Lee and Hopke, 2006).

다섯 번째 오염원은  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 가 높은 해염입자로

서,  $\text{PM}_{10}$ 에 기여하는 정도는 화성 12%, 파주 6%, 이천 5%로 나타났다. 일반적으로 해염의 주성분은  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  등으로 알려져 있다(U.S. EPA, 1999, Hopke, 1985). 순수 해염(fresh sea salt)의 경우,  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 의 비가 1.8로 알려져 있다(Pitts and Pitts, 2000). 본 연구의 오염원에서도 이러한 조성 특성이 잘 나타나고 있다. 또한 해염입자의  $\text{PM}_{10}$  기여율은 바다에서 유입되는 거리가 가까운 화성 > 파주 > 이천 순으로 나타났다.

끝으로 여섯 번째 오염원인 산업관련 오염원은 화성, 파주, 이천의 3개 지역에서 공통적으로 출현한 오염원이지만, 오염원의 종류와 형태는 다소 차이가 있었다. 화성의 경우, 황산염, 암모늄, Mg,  $\text{Cl}^-$ , Ca, Fe, Zn, Br, Pb 등이 높았고, 파주의 경우, 질산염, 암모늄, Mn, Fe, Cu, Zn 등이 높았으며, 이천의 경우는 질산염, 암모늄, Mg, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb의 농도가 높았다. 또한 이 오염원이  $\text{PM}_{10}$ 에 기여하는 정도는 화성 7%, 파주 15%, 이천 18%로 산출되었다. S와  $\text{Cl}^-$ 는 석탄연소 시에 주로 발생한다(U.S. EPA, 2006). Lee *et al.* (2002)은 일반적인 산업공정에서 배출되는  $\text{PM}_{10}$  입자에서  $\text{Cl}^-$ 와 Fe가 약 6% 이상을 차지한다고 보고한 바 있다. 이에 본 연구에서 추정된 화성지역의 산업관련 오염원은  $\text{Cl}^-$ 와 황산염의 농도와 함께 Fe, Mg 등이 높게 기여하고 있는 것으로 미루어, 화성지역 주변에 위치한 제철소와 석탄 화력발전소의 영향과 기타 산업시설들의 영향이 결합된 오염원으로 추정된다. 파주지역의 산업관련 오염원은 타 지역에 비하여 Cu, Mn, Zn의 농도가 상대적으로 높아 non-ferrous(혹은, Cu-production) smelter 관련 산업시설의 영향으로 사료된다. 이천지역 또한 Zn, Cu, Mn 등이 높게 기여하고 있기 때문에 non-ferrous(혹은, Cu-production) smelter 등의 산업시설에서 기인하는 오염원이  $\text{PM}_{10}$ 에 영향을 미치는 것으로 추정된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 특별법 주요 쟁점지역인 경기도내 화성시, 파주시, 이천시 등 3개 지역에서 2007년 4월 15일부터 5월 29일까지 채취한  $\text{PM}_{10}$  자료를 이용하여 최근 가장 널리 이용되고 있는 수용모델 방법론인 PMF 모델을 적용하여 각 지역의  $\text{PM}_{10}$  오염도에

영향을 미치는 오염원을 정성적으로 확인하고 정량적으로 기여도를 추정하였다. 수용모델링 결과에 의하면, 각 지점 모두 PM<sub>10</sub>의 최적의 오염원 수는 6개로 동일하였다. PM<sub>10</sub>의 최대 오염원은 토양 및 비산먼지 관련 오염원으로 분석되었고, 기여도는 화성 33%, 파주 27%, 이천 27%로 각각 추정되었다. 광화학적 반응에 생성된 2차 분진 역시 지역별로 각각 26%, 26%, 21%를 보여 두개 오염원의 기여도가 세 지역에서 모두 50% 이상 높게 조사되었다. 또한 불법소각이 포함된 생체량 연소 오염원은 각각 11%, 11%, 12%의 기여율을 보였으며, 해염 역시 2%, 6%, 5%로 높은 기여율을 보였다. 한편, 대표적인 인위적 배출원인 산업관련 오염원과 자동차 및 기름연소 오염원의 기여도가 화성에서 각각 7%, 11%, 파주에서 15%, 15%, 이천에서 19%, 16%로 추정되었다. 그러나 본 연구는 봄철에 국한하여 오염원을 규명하고자 하였기 때문에 오염원의 기여도를 계절적으로 파악하거나 연간 평균치를 산정에는 한계가 있었다.

본 연구결과와 같이 대기 중 오염물질은 제조공정, 연료연소, 자동차, 소각시설 등의 인위적인 발생원 이외에 토양, 해염 등의 자연오염원의 영향이 존재하는 등 오염발생원이 매우 다양하다. 특히 입자상 물질은 대기 중에서 2차 분진이 생성되는 등 오염생성 메커니즘이 복잡한 특징을 가지고 있다. 즉, 자연적 및 인위적 배출물의 분리화, 인위적 배출물의 세분화, 국경과 지자체를 넘나드는 장거리성 배출물과 2차 생성물의 정량화 등의 연구결과에 입각하여 합리적인 대기규제 및 관리대책 마련하여야 한다. 하지만 대기 중 배출량 산정시 확인된 오염원을 대상으로 배출계수법을 이용하여 산정하므로 이를 근거로 한 수도권 특별법은 상당수의 주요 오염원(2차분진오염원, 불법소각, 자연적 오염원, 비산먼지 등)을 누락 또는 과소평가할 수 있다. 즉, 수도권 대기특별법에 의거하여 수도권 지역의 목표 대기질 달성을 위해 작성된 각 지자체의 PM<sub>10</sub> 배출감축 시나리오는 이동오염원, 연소공정, 생산공정, 폐기물처리 만이 규제항목으로 선정되어 있어(환경부, 2005), 대상 배출원이 비합리적인 제재를 받을 수 있을 것으로 사료된다. 따라서 대기환경기준을 달성하기 위한 산업체를 포함한 배출원을 규제하기 위해서는, 대기오염물질의 배출과 생성특징을 우선적으로 파악하여야 한다.

## 감사의 글

본 연구는 2007년 전국경제인연합회에서 지원하는 연구사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

- 문광주, 한진석, 공부주, 정일록, S.S. Cliff, T.A. Cahill, and K.D. Perry (2006) PMF 분석을 이용한 ACE-Asia 측정기간 중 제주 고산지역 입자상 물질의 입경별 발생원 추정, 한국대기환경학회지, 22(5), 590-603.
- 오미석, 이태정, 김동술(2009) PMF 모델을 이용한 용인-수원경제지역에서의 부유분진의 크기별 오염원 확인, 한국대기환경학회지, 25(2), 108-121.
- 이형우, 이태정, 양성수, 김동술(2008) PMF모델을 이용한 용인·수원 경제지역에서 PM10 오염원의 확인과 상대적 기여도의 추정, 한국대기환경학회지, 24(4), 439-454.
- 환경부(2005) 수도권 대기환경관리 기본계획.
- 환경부(2008) 대기환경연보 2007.
- 황인조, 조영혁, 최우건, 이혜문, 김태오(2008) PMF를 이용한 구미시 PM-10 오염원의 정량적 기여도 추정 연구, 한국대기환경학회지, 24(1), 100-107.
- 황인조, 김동술(2003) PMF 모델을 이용한 대기 중 PM-10 오염원의 정량적 기여도 추정, 한국대기환경학회지, 19(6), 719-731.
- Hopke, P.K. (1985) *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*, John Willy & Sons, New York.
- Kim, E., P.K. Hopke, and E.S. Edgerton (2004) Improving source identification of Atlanta aerosol using temperature resolved carbon fractions in Positive Matrix Factorization, *Atmospheric Environment*, 38(2), 3349-3362.
- 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. Poirat, P.J. Liroy, and J.C. Oxley (2002) Identification of sources contributing to Mid-Atlantic regional aerosol, *Air & Waste Manage. Assoc.*, 52(10), 1186-1205.

- Lee, J.H. and P.K. Hopke (2006) Apportioning sources of  $PM_{2.5}$  in St. Louis, MO using speciation trends network data. *Atmospheric Environment*, 40, S360-S377.
- Morawska, L. and J. Zhang (2002) Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures, *Chemosphere*, 49, 1045-1058.
- Paatero, P. (1997) Least Square Formulation of Robust Non-negative Factor Analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37(1), 23-35.
- Paatero, P. and P.K. Hopke (2003) Discarding or down weighting high-noise variables in factor analytic models, *Analytica Chimica Acta*, 490(1), 277-289.
- Paatero, P., P.K. Hopke, B.A. Begum, and S.K. Biswas (2005) A graphical diagnostic method for assessing the rotation in factor analytical models of atmospheric pollution, *Atmospheric Environment*, 39, 193-201.
- 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, W.C. Malm, and J.F. Sisler (1998) Atmospheric Aerosol over Alaska: 2. Elemental Composition and Sources, *J. Geophys. Res.*, 103, 1147-1157.
- Shah, S.D., D.R. Cocker, III, J.W. Miller, and J.M. Norbeck (2004) Emission rates of particulate matter and elemental and organic carbon from in-use diesel engines, *Environ. Sci. Technol.*, 38(9), 2544-2550.
- 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 (2006) SPECIATE Ver 4.0.
- Xie, Y.L., P.K. Hopke, P. Paatero, L.A. Barrie, and S.M. Li (1999) Identification of source nature and seasonal variations of Arctic aerosol by the multilinear engine, *Atmospheric Environment*, 33(16), 2549-2562.