

Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구

Studies on the Chemical Compositions and Distributions of Ambient Submicron Aerosols

황 인 조 · 김 동 술

경희대학교 환경학과 및 환경연구소

(1997년 9월 1일 접수, 1998년 2월 17일 채택)

In-Jo Hwang, Dong-Sool Kim

Department of Environmental Science and Institute of Environmental Studies, Kyung Hee University

(Received 1 September 1997; accepted 17 February 1998)

Abstract

The purpose of this study was to survey chemical distribution of inorganic elements and ions in the submicron particles, to characterize qualitatively emitting sources by factor analysis, and finally to reveal existing patterns in terms of chemical compounds by a stepwise multiple regression analysis.

Total of 141 samples were collected by a cascade impactor from 1989 to 1996. Fifteen chemical species (Al, Ba, Cd, K, Pb, Cu, Fe, Ni, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , and Na^+) were characterized by AAS and IC. The study showed that average seasonal levels of submicron particulate matters ($d_p < 0.43 \mu\text{m}$) were $18.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in spring, $15.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in summer, $15.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in fall, and $24.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in winter, respectively. All of the anion concentrations in the particle were highest in the winter season. By applying a factor analysis, 5 source patterns were qualitatively obtained, such as sulfate related source, nitrate related source, oil burning source, calcium related source, and coal combustion source. Finally, when applying a stepwise multiple regression analysis, the results clearly showed that Na^+ and Ca^{2+} , K^+ and Ca^{2+} , NO_3^- and relative humidity, Cl^- and ambient temperature, Ca^{2+} and Cl^- , Mg^{2+} and SO_4^{2-} , Na^+ and NO_3^- , and Ca^{2+} and NO_3^- , respectively, are negatively contributed to each other. As a result of those statistical analysis, we could suggest that some chemical compounds in the submicron particles such as NaNO_3 , MgSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, and CaCl_2 may not exist on the filter as final composing products; however, other compounds may possibly exist in the form of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgCl_2 , NaCl , and KCl . Thus, it must be necessary to identify differences between the results of above statistical analysis and of the real world by laboratory experiments.

Key words : submicron particles, factor analysis, stepwise multiple regression analysis, chemical compositions

1. 서 론

부유분진의 입경별 농도분포는 공기역학적 직경

$2.5 \mu\text{m}$ 를 중심으로 쌍극분포(bimodal distribution)를 이루고 있지만 고온연소시 곧바로 배출되거나 차가워진 기체상 물질이 바로 배출되면서 응축현상을 일으켜 입자상 물질로 변환되어 $0.08 \mu\text{m}$ 이하의 초

미세입자(ultrafine particles)를 형성하여 tri-modal의 3극 분포를 이룬다(Mueller and Imhoff, 1994). 3극 분포에는 3개의 영역이 있는데, 직경이 $0.08 \mu\text{m}$ 이하는 응핵영역(nucleation mode), 직경이 $0.08 \sim 2 \mu\text{m}$ 까지는 축적영역(accumulation mode), 직경이 2 또는 $3 \mu\text{m}$ 이상은 거대입자 영역(coarse mode)이라 한다. 일반적으로 응핵영역과 축적영역의 분진들은 미세입자라 하고 그 이상을 거대입자라 한다.

응핵영역은 연소에 의해 직접 배출되는 입자와, 배출 후 가스의 냉각응축에 의해 생성된 입자로 구성된다(Utell *et al.*, 1984). 축적영역에는 2개의 소영역이 있는데, $0.2 \mu\text{m}$ 에서 정점을 보이며, 가스상 반응으로 입자를 생성하는 응축영역(condensation mode)과 $0.7 \mu\text{m}$ 에서 정점을 보이며, 응축영역의 입자들에 수분 또는 황산염의 부가로 입자를 생성하는 액적영역(droplet mode)이 있다. 반면, 축적영역의 입자들은 연소시 배출되는 아주 작은 입자의 응결, 휘발성 물질의 응축, 가스상에서 입자상 물질로의 변환, 미세한 토양입자 등에 의해 종합적으로 생성된다. H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , 유기탄소 등이 이 범위에서 주로 발견된다(Chow, 1995; Linn *et al.*, 1986). 대기 중 황산염은 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 의 범위에 존재하는데, SO_2 의 가스상 산화에 의한 균일반응과 SO_2 가 존재하고 있던 입자와 반응하여 생성된다고 보고한 바 있다(Muell and Imhoff, 1994; John *et al.*, 1990; Linn *et al.*, 1986). 이러한 2차 생성 입자는 화학반응이나 흡착, 흡수반응 등을 포함한 복잡한 반응과정을 통하여 생성되기 때문에 구성성분이 다양하고 변환되기 쉬우며, 주요 구성성분은 유기물질과 수용성 성분으로 되어 있다(한진석, 1997; Chang *et al.*, 1986; Stelon *et al.*, 1981; Middleton *et al.*, 1980).

Submicron 입자는 통상적으로 $1 \mu\text{m}$ 미만의 분진을 말하며, 주로 인간의 활동에 의해 인위적으로 방출되는 2차 생성 입자이다. Submicron 입자는 연소시 배출되는 미소입자의 응결, 휘발성 물질의 응축, 가스상에서 입자상 물질로의 변환, 미세한 토양입자 등에 의해 생성되며 대기 중 체류시간이 길고 잠재적으로 유해한 물질로 변환될 수 있는 특성이 있다(Chow, 1995; Ondov *et al.*, 1990). 미세입자의 장거리 이동과 관련하여 대기오염문제는 국지적인 문제에서 국가와 국가간의 광역적인 문제로 대두되기도 한다(문길주, 1995).

부유분진의 입경에 따른 분진의 크기는 대기질 및 인체의 건강 측면에서 중요한 변수가 되고 있으며 호흡기내 침착 및 가시도의 영향에도 밀접한 관련이 있다(허문영 등, 1990; John *et al.*, 1990; Appel *et al.*, 1985). 특히, submicron 입자는 인간의 건강측면과 가시도 감소에 큰 영향을 미치는데, 입자의 크기가 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 일 때 폐 침투도가 최대가 되며 산란도가 최소가 되어 가시도 감소에 영향을 주고 있다. 따라서 부유분진 중에 특히, submicron 입자에 함유되어 있는 유해성분의 화학적 조성과 농도를 조사하여 오염현황을 정확히 파악할 필요가 있다.

본 연구는 cascade impactor에 포집된 submicron 입자($d_p < 0.43 \mu\text{m}$)의 무기원소 및 이온성분들을 분석하여 계절별, 연도별 농도의 경향을 파악하고자 하였다. 또한, 다변량 통계분석기법 중 인자분석과 단계적 다중회귀분석법을 이용하여 대기 중 submicron 입자의 생성원을 정성적으로 파악하고, 각 성분들의 참여기여율을 산출한 후, 입자 중 화학적 성분의 존재형태 가능성을 제시하고자 하였다.

2. 연구방법 및 내용

2.1 시료의 포집

포집기간은 1988년 12월 26일부터 1996년 6월 11일까지이며, 경기도 용인시에 위치한 경희대학교 자연과학대학 옥상에서 분진시료를 포집하였다. 본 포집장소는 경부고속도로 신갈지점에서 서측으로 2 km, 수원시에서 동측으로 10 km에 위치해 있다. 주변현황은 면적 231 ha의 신갈호수가 있으며 크고 작은 공장들이 신갈호 및 지천유역에 위치해 있다. 포집장소 주변에 있는 대기오염 배출업소는 1종 5개, 2종 6개, 3종 10개, 4종 10개, 5종 5개가 위치하고 있다. 1994년까지 농경지였던 이 지역주변은 최근 대규모 영통주택단지 개발이 진행되고 있으며 그에 따른 도로의 신설과 확장으로 교통량이 급증하고 있다.

공기역학직경(aerodynamic diameter)에 따라 분진을 포집하기 위해 9단의 low volume air sampler인 9단계 cascade impactor(일본 Dylec사: Model KA-200)를 이용하였다. Cascade impactor 각 단의 포집 직경은 공기역학직경으로 8단이 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$, 7단은 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$, 6단은 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$, 5단은 $2.1 \sim 3.3$

μm, 4단은 3.3~4.7 μm, 3단은 4.7~7 μm, 2단은 7~11 μm, 1단은 11 μm 이상의 입자가 포집된다. 마지막 단인 backup 여지에는 0.08~0.43 μm의 입자가 포집된다. 또한 각 단에서 입자의 되튐현상(bouncing)을 최소화하기 위해 충돌판 대신 직경 80 mm, pore size 0.43 μm의 막여지(membrane filter) (USA, Gelman Science사, Model GN-6)를 사용하였으며, backup 여지는 유리섬유여지(glass fiber filter) (Japan, Advantec사, Model GB 100R)를 사용하였다. 본 연구에서는 최하단의 backup 여지만을 연구의 대상으로 하였으며, 되튐현상을 주기적으로 확인하기 위해 광학현미경을 이용하였다. 분석된 backup 여지의 총수는 141장이었다.

Cascade impactor의 평균 흡인유속은 28.3 L/min 이고, 유량은 유속변화를 매일 측정하였으며, 여지의 교체는 이화학분석에 충분한 분석시료를 얻기 위하여 7일에서 30일 사이에 부유분진의 부하량을 고려하여 흡인유속이 25.0 L/min 이하로 급격히 떨어질 때 여지를 교체하였다. 여지는 시료포집 전후 3일간 항온, 항습상태의 데시케이터내에 보관하여 항량시킨 후 전자저울로 칭량하였다.

2.2 시료의 전처리

Backup 여지에 포집된 submicron입자의 무기원소 분석을 위하여, 전처리 방법은 미국 EPA가 1992년 10월 13일에 고시한 CWA (Clean Water Act)의 microwave 전처리법을 준용하여 Questron (Questron사, Model Q-15 MicroPrep)을 이용한 질산 전처리 방법을 사용하였다. 이 장치는 용매를 고온으로 진공 가압하는 장치로서 전처리 시간을 단축할 수 있었으며, 고압하에서 신속한 산분해가 가능하였다. 질산을 이용한 전처리는, 먼저 backup 여지를 20 mm 직경의 펀처(stainless puncher)를 이용하여 원형으로 5부분을 취하여 PFA liner에 넣은 후 질산 10 mL와 염산 5 mL를 가한 후 power 8, 6, 5에서 각각 5분씩 가온하여 무기원소 성분을 추출하였다. 그림 1은 무기원소 분석을 위한 전처리 방법에 대해 나타낸 것이다. 전처리가 끝난 시료는 분석하기 전까지 냉장고에서 4°C로 보관하였다.

한편, backup 여지에 포집된 submicron입자의 수용성 이온성분을 분석하기 위한 전처리 방법을 그림 2에 도식하였다. 본 연구에서는 여지를 초순수에

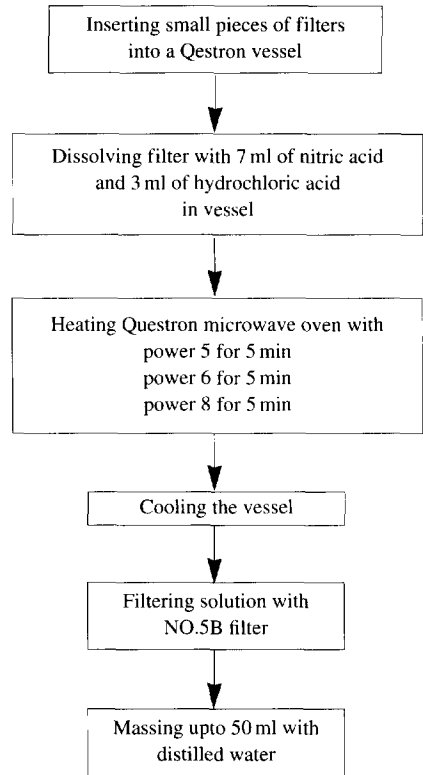


Fig. 1. Procedure for inorganic elements analysis.

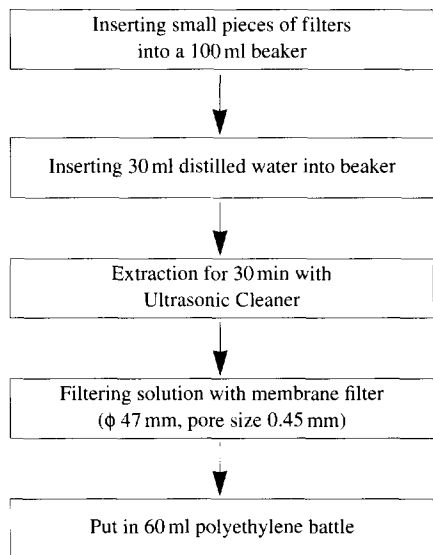


Fig. 2. Procedure for ionic elements analysis.

침적시켜 초음파 추출기로 추출하는 방법을 이용하였다(서영화 등, 1992; Willeke *et al.*, 1993). 최적의 추출시간을 산정하기 위해 추출시간을 20분, 30분, 40분, 50분, 60분으로 하여 같은 조건으로 실험하였다. 추출시간을 30분으로 하였을 때 가장 양호한 결과를 얻을 수 있었다. 이후, 여지를 세라믹 가위를 사용하여 적당한 크기로 절단하여 100 mL 비이커에 넣은 후 초순수 30 mL를 가하였으며, 비이커를 초음파 추출기에 넣어 30분간 추출하였다. 그 다음 직경 47 mm, pore size 0.45 μm 의 sterile 막여지(Whatman사)에 여과하고 그 여액을 폴리에틸렌 재질의 60 mL narrow mouth bottle (USA, Nalgene사)에 넣어 4°C에서 보관하였다.

2.3 무기원소 및 이온성분의 분석

원자흡광광도계 (AAS, Atomic Absorption Spectrophotometer, Hitachi, Model Z-8100)를 사용하여 Al, Ba, Cd, K, Pb, Cu, Fe, Ni 등 8개 항목에 대해 분석하였다. 본 연구에서 standard burner를 사용하여 air-acetylene flame법으로 Ba, Cd, Pb, K, Fe, Cu, Ni를 측정하였으며, high temperature 방법인 N₂O-C₂H₂ flame법으로 Al을 측정하였다. AAS의 검출한계는 본 연구에 사용된 여지의 바탕시험에 대한 3 σ (3 standard deviation)으로 Al 3600.0, Ba 6100.0, Cd 65.9, Cu 102.0, Fe 122.5, K 3.95, Ni 97.4, Pb 95.4 $\mu\text{g/L}$ 였다.

한편, 수용성 이온성분의 농도를 분석하기 위해 이온 크로마토그래피 (Dionex사, Model DX-400)를

사용하였다. 표 1은 IC의 실험조건을 나타낸 것이다. IC 분석시 시료는 1 mL를 주입하였으며 용리액 (eluent)은 헬륨(He)가스로 탈가스화시켰다. IC의 검출한계는 AAS의 검출한계와 마찬가지로 3 σ 로 구하였으며 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺는 각각 1.5, 0.6, 5.1, 3.5, 0.5, 1.3, 24.1 mg/L이다.

2.4 응용통계학적 고찰

대기 중 각종 물리적 생성경로와 화학적 반응기구를 통해 구성성분이 변환된 submicron 입자의 존재형태를 추정하고, 각 성분간의 상관성을 파악하기 위하여 다변량 통계분석기법 중 인자분석 (factor analysis)과 단계적 다중회귀분석 (stepwise multiple regression analysis)을 응용하였다.

인자분석은 상관 (혹은 공분산)행렬의 구조에 관한 통계적 모형을 구축하고 그와 같은 구조를 생성시키는 소수의 인자를 유도하여 이들을 해석하는 변수들 간의 공분산 내지 상관중심의 통계기법이다 (김기영 등, 1997; Gorsuch, 1983). 인자분석의 기본적인 논리는 상관계수분석에서부터 출발한다. 각 상관계수의 제곱값을 구하여 1차로 공통인자 (common factor)를 구하고 이 공통인자를 기초로 다시 2차 공통인자를 구한다. 이러한 과정을 반복함으로써 최적의 조건에 도달할 때 반복과정을 멈추고 공통인자가 구해진다. 인자의 수가 결정된 상태에서 초기 인자패턴행렬을 인자에 대한 현상적으로 또한, 물리화학적으로 해석이 쉬운 구조로 변환시키기 위해서 인자의 회전 (rotation)단계를 거쳐야 한다. 본 연구에서는 Kaiser (1958)에 의해 제안된, 인자패턴행렬의 각 열을 중심으로 각 열에서 각 계수제곱의 분산의 합이 최소가 되는 VARIMAX 회전법을 사용하였다. 인자의 개수를 결정하기 위해서는 가장 일반적인 방법으로 고유값 (eigenvalue)을 이용하며, Kaiser (1958)에 의해 고유값이 1보다 큰 경우만 주요인자로 결정하였다.

반면, 회귀분석은 독립변수의 증감이 종속변수에 주는 영향을 파악하여 두 변수간의 함수관계를 파악하고 추후의 결과를 추정하는 통계기법이다 (김연형 등, 1997; 허민형, 1994; Mendenball *et al.*, 1993). 단순회귀분석은 하나의 종속변수에 하나의 독립변수를 가지고 있는 반면, 다중회귀분석은 하나의 종속변수에 두 개 이상의 독립변수가 존재하는 경우

Table 1. Analytical conditions of ion chromatography.

구 분	Anion	Cation
분석이온	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺
Standard Solution	Reagecon Co.	Regecon Co., MallinckrodtCo.
분석 컬럼	Column	IonPac AS12A
	Guard	IonPac AG12A
Eluent	2.7 mM Na ₂ CO ₃ /0.3 mM NaHCO ₃	20.0 mM Methanesulfonic Acid
Flow Rate	1.5 ml/min	1.0 ml/min
Suppressor	Anion MicroMembrane Suppressor	Cation MicroMembrane Suppressor
Detector	Conductivity	Conductivity

이다. 보통, 최적의 추정결과와 도출여부를 확인하기 위해 실측치와 추정치와의 차이를 각종 함수로 표현하여 사용한다. 본 연구에서는 최소제곱법(least square method)을 사용하였다. 또한, 다중회귀식의 적합여부를 판단하기 위하여 다중결정계수(coefficient of multiple determination: R^2)를 사용하였다.

다중회귀분석시에 어떤 독립변수를 회귀식에 참여시킬 것인가를 결정하여야 한다. 본 연구에서는 독립변수를 하나씩 추가하며, 기선택된 변수가 새로운 변수를 추가하여도 중요도를 상실하지 않는지를 단계적으로 확인하는 단계적 선정법(stepwise selection)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분진의 농도분포현황

1989년부터 1996년까지 측정된 거대입자($d_p > 2.1 \mu\text{m}$), 미세입자($0.43 \mu\text{m} < d_p < 2.1 \mu\text{m}$), submicron 입자($d_p < 0.43 \mu\text{m}$)의 분진농도 및 통계치를 총농도에 대한 분율과 함께 표 2에 제시하였다. 각 그룹의 분진농도는 각 시료농도에 포집일수를 곱하여 총포집일수로 나눈 가중산술평균치를 사용하였다. 1989년에는 38 set, 1990년은 10 set, 1991년은 22 set, 1992년은 19 set, 1993년은 17 set, 1994년은 9 set, 1995년은 17 set, 1996년은 9 set로 전체 시료개수는 141 set이다. 거대입자의 경우는 1989년에 $87.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 나타냈고 1992년에 $33.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 낮은 농도를 보였으며, 미세입자의 경우도 1989년에 $71.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 보였고, 1992년에 $48.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 낮은 농도를 보였다. 거대입자와 미세입자는 1989년에 가장 높은 농도를 보이다가 점점 감소하여 1992년을 기점으로 다시 조금씩 증가하는 경향을 보였는데, 이는 포집장소 주변지역에서 대소형 건축 토목공사가 1992년 6월부터 현재까지 지속되고 있기 때문으로 사료된다. 반면, submicron 입자는 큰 변동없이 고른 농도를 보였으며, 거대, 미세입자와 마찬가지로 1989년에 $22.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 보였고, 1996년에 $13.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 낮은 농도를 나타냈다. 한편, 총분진농도에 대한 각 분진그룹의 분율은 거대입자가 34~48%, 미세입자가 40~49%, 그리고 submicron

입자가 12~17%였다.

그림 3은 측정기간 동안 submicron 입자에 대한 농도를 가중산술평균치로 표현하고, 계절별 및 연도별 경향을 도식한 것이다. 이 그림에서 12, 1, 2월을 겨울철로, 3, 4, 5월을 봄철로, 6, 7, 8월을 여름철로, 9, 10, 11월을 가을철로 분류하고 평균농도를 계산하였다. 계절별 농도분포는 겨울에 노천소각이나 난방연료 사용증가 등으로 상승하고 여름에 강수로 인한 세정효과로 하강하는 주기적 분진오염패턴을 나타냈다.

Table 2. Average annual concentrations of submicron, fine and coarse particles observed in the Suwon area during 1989~1996. (Unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Years	Number of Samples	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
		Submicron	Fine	Coarse	
1989	38	Mean	22.4(12)*	71.9(40)*	87.4(48)*
		S.D	15.1	41.0	63.0
		Min.	6.6	14.5	10.4
		Max.	87.2	195.0	249.1
1990	10	Mean	16.8(14)	53.7(43)	53.8(43)
		S.D	6.2	22.1	22.8
		Min.	11.6	31.3	26.9
		Max.	28.0	103.0	94.2
1991	22	Mean	18.2(14)	59.1(44)	56.2(42)
		S.D	4.4	13.6	17.4
		Min.	10.6	31.7	28.9
		Max.	29.0	82.3	86.5
1992	19	Mean	17.3(17)	48.9(49)	33.9(34)
		S.D	5.7	18.3	12.0
		Min.	2.9	6.4	5.7
		Max.	28.3	84.5	51.6
1993	17	Mean	17.2(14)	55.9(47)	45.8(39)
		S.D	9.1	27.8	25.0
		Min.	3.0	8.2	5.1
		Max.	46.0	135.4	102.9
1994	9	Mean	20.0(16)	55.0(44)	50.8(40)
		S.D	9.3	18.0	19.8
		Min.	11.4	34.6	25.2
		Max.	35.7	78.4	78.7
1995	17	Mean	20.5(17)	61.1(50)	41.1(33)
		S.D	10.0	31.0	16.9
		Min.	10.7	27.2	16.3
		Max.	49.0	135.9	78.7
1996	9	Mean	13.4(13)	51.9(49)	39.9(38)
		S.D	3.0	19.8	15.1
		Min.	9.3	31.7	26.5
		Max.	18.3	95.1	74.8

* : Percentage of mass fraction.

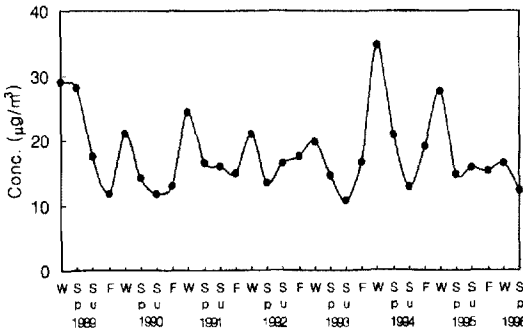


Fig. 3. Seasonal average concentration of submicron particle in the Suwon area during 1989~1996. ($d_p < 0.43 \mu m$)

3. 2 무기원소의 농도분포현황

연구기간 중 cascade impactor의 backup 여지에 포집된 분진을 질산으로 전처리하고 AAS로 무기원소의 농도를 분석하였다. 측정항목은 Al, Ba, Cd, Cu, Fe, K, Ni, Pb 등 8개 항목이다. 8개의 무기금속원소의 계절별 산술평균을 표 3에 나타내었다. 이 산술평균은 각 시료의 가중산술평균을 모두 더한 후 계절별 시료의 개수로 나눈 산술평균이다. 계절별 최고농도는 Al의 경우, 봄철에 $0.41 \mu g/m^3$, Ba는 가을철에 $0.48 \mu g/m^3$, Cd는 겨울과 가을에 $0.01 \mu g/m^3$, Cu는 겨울철에 $0.069 \mu g/m^3$, Fe는 겨울철에 0.049

$\mu g/m^3$, K는 겨울철에 $0.68 \mu g/m^3$, Ni는 여름철에 $0.112 \mu g/m^3$, Pb는 겨울철에 $0.049 \mu g/m^3$ 으로 가장 높은 농도를 나타냈다.

그림 4는 계절별, 연도별 submicron입자($d_p < 0.43 \mu m$)중 무기원소의 농도경향을 가중산술평균치로 계산하고 도식한 것이다. 그림 4 (a), (b), (c)는 농도의 경향과 수준이 비슷한 무기원소를 각각 분류한 것이다. 즉, 그림 (a)에서 Al, Ba, K는 일반적으로 겨울에 높은 농도를 보였으며, Al의 경우 실험지역 주변에 크고 작은 토목공사가 있을 때 높은 농도를 보였고, 특히 영통택지 개발사업으로 절성토 공사가 집중된 1994년 이후의 농도가 높았다. 반면, 꾸준히 기복을 보이던 Ba의 경우 동시점에서 농도는 크게 반전하여 급락하였다. 그림 4 (b)에서 Cu, Ni, Pb는 1989년에 높은 농도를 보이다가 점점 감소하였으며, 1996년에 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. 그림 (c)에서 Fe의 경우 계절별로 농도가 큰 폭으로 변하고 있었으며, Cd의 경우는 큰 변동이 없는 기복을 보이고 있었다.

3. 3 이온성분의 농도분포현황

IC를 이용하여 Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} 등 4개 항목의 양이온과 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 등 3개 항목의 음이온을 측정하였다. 그림 5는 각 양이온에 대한 계절별 농도경향을 나타낸 것이다. Na^+ , K^+ 는 대부분 겨울

Table 3. Average seasonal concentrations of inorganic elements in the submicron particles ($d_p < 0.43 \mu m$) during 1989~1996. (Unit: ng/m^3)

		Al	Ba	Cd	Cu	Fe	K	Ni	Pb
Spring	Mean	409.8	382.7	7.6	68.3	36.0	473.0	93.0	26.2
	S.D	459.8	236.0	9.1	102.9	30.6	324.3	87.7	19.4
	Min.	15.5	13.8	0.3	0.4	1.9	54.1	0.5	0.8
	Max.	2150.1	825.3	31.5	355.2	185.4	1211.9	362.0	86.5
Summer	Mean	360.8	451.2	7.2	37.5	36.8	470.6	112.0	16.1
	S.D	305.9	309.7	6.4	38.4	29.8	394.2	105.4	9.8
	Min.	9.3	65.6	0.0	0.5	2.6	42.0	0.3	0.8
	Max.	1221.1	896.0	19.6	116.7	137.5	1231.1	348.1	39.4
Fall	Mean	237.2	480.4	10.2	27.3	37.0	446.7	61.0	27.1
	S.D	247.6	241.4	14.5	43.6	36.5	229.7	69.8	11.9
	Min.	12.3	131.5	0.2	0.1	5.9	36.2	0.0	4.5
	Max.	840.9	937.8	63.9	164.4	192.8	792.2	203.5	48.0
Winter	Mean	377.6	469.5	10.1	69.2	48.8	676.7	100.9	49.1
	S.D	308.9	254.2	10.3	124.1	33.3	567.5	95.0	32.1
	Min.	46.5	34.0	0.4	0.2	5.2	6.9	0.4	15.8
	Max.	1250.8	1112.4	49.5	562.6	151.9	2720.1	312.0	182.6

수 있다. 따라서, 인자-1에서의 주요 방출화합물은 Na_2SO_4 , FeSO_4 , K_2SO_4 , KCl , NaCl 등으로 생각되는데, 이것은 연소시 다량의 Na_2SO_4 입자가 배출된다는 보고를 감안할 때 (Kircher, 1977), Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 등 황산염에 의한 발생 및 해양발생원 등으로 추정된다. 본 연구에서는 NH_4^+ 를 측정하지 않았지만, 인자-2에서의 주요성분은 NH_4NO_3 , NH_4Cl 입자 등과 같은 질산염관련 입자일 것으로 사료된다. 질산염은 암모늄 이온과 강하게 결합하여 NH_4NO_3 를 형성하며 (Aneja *et al.*, 1984), 광화학 반응으로 생성된 기체상 HNO_3 와 NH_3 의 균일 반응에 의해 NH_4NO_3 가 형성되기도 한다 (Chang *et al.*, 1986). NH_4Cl 의 경우 소각시설과 같은 연소과정에서 HCl 가스가 발생하여 대기 중의 가스상 NH_3 와 반응하여 생성되므로 (최금찬, 1994), 인자-1과 인자-2는 2차 생성 분진의 영향을 크게 받은 것으로 사료된다.

인자-3의 Cu와 Ni는 주로 기름의 연소과정에서 발생하는 것으로 보아 (Hopke, 1985), 기름의 연소에 의해 생성된 입자군으로 사료된다. 인자-4의 Ca^{2+} 의 경우 Al, K^+ , Fe 등과 역상관 관계를 보여 토양 성분으로 간주하기는 어려웠다. 본 연구에서는 다양한 인위적 발생원소이기도 한 Ca의 특정오염원을 파악할 수 없었다. 인자-5의 Ba는 석탄의 연소에 의해 발생된 것으로 사료된다. 참고로 연구지역에서의 석탄 사용량은 급속히 감소하고 있으며, 측정된 Ba 농도 역시 1994년을 고비로 크게 감소하고 있다. 인자-6은 기상인자로서 습도와 풍속이 서로 역상관 관계를 보여주고 있다.

3. 4. 2 다중회귀분석의 결과

수용성 이온성분들간의 결합형태와 분진의 화학적 조성 등을 추정하고 각 이온과 관련된 무기원소의 오염기여율을 파악하기 위하여 다중회귀분석을 수행하였다. 종속변수로서 양이온과 음이온을 선정하고 회귀식을 구하였으며, 총 7개의 회귀식을 얻을 수 있었다. 독립변수는 총 17개 변수 중 1개의 종속 변수를 뺀 16개를 사용하였다.

최적의 다중회귀모형을 선정하기 위하여 각 독립 변수들에 대해 단계적 선정법 (stepwise selection)을 사용하였으며 다중회귀모형의 설명력 (또는 추정도)을 파악하기 위해서 결정계수 (coefficient of determi-

nation; R^2)를 기준으로 모델을 개발하였다. 본 연구에서는 최적의 다중회귀식을 유도하기 위해 표준잔차가 최대인 변수를 이상치 (outlier)로 간주하고 제

Table 4. Commuality and eigenvalue after factor analysis.

Variable	Commuality	Factor	Eigenvalue	Pct.of Var.	Cum. Pct.
Mg^{2+}	.64630	1	3.89947	22.9	22.9
Ca^{2+}	.84055	2	2.48101	14.6	37.5
Na^+	.78467	3	1.78620	10.5	48.0
K^+	.76431	4	1.61107	9.5	57.5
SO_4^{2-}	.80140	5	1.32459	7.8	65.3
NO_3^-	.66321	6	1.15242	6.8	72.1
Cl^-	.88678	7	.87870	5.2	77.3
Al	.59267	8	.77280	4.5	81.8
Ba	.88937	9	.59397	3.5	85.3
Cd	.47977	10	.55037	3.2	88.5
Cu	.64143	11	.52122	3.1	91.6
Fe	.52893	12	.43125	2.5	94.1
Ni	.71225	13	.36075	2.1	96.3
Pb	.82185	14	.25965	1.5	97.8
Temp.*	.65418	15	.17456	1.0	98.8
R.H**	.70552	16	.10577	.6	99.4
W.S***	.84157	17	.09620	.6	100.0

* : Temperature
 ** : Relative humidity
 *** : Wind speed

Table 5. Factor loadings after VARIMAX rotation.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
Mg^{2+}	-.19498	.48631	-.38714	.40981	-.23114	.02330
Ca^{2+}	.22409	.08659	-.45622	.64471	.38494	.10424
Na^+	.82722	.11716	-.15565	-.12462	-.16539	.13980
K^+	.56179	.18548	.04097	-.47319	.43370	-.02469
SO_4^{2-}	.77430	.17879	-.20097	.20286	.29510	.03547
NO_3^-	.15606	.77986	.02620	-.01227	.12754	-.11648
Cl^-	.48832	.70105	-.22931	-.21830	-.22092	.08836
Al	.02395	.14207	-.10506	-.74808	.01852	-.03019
Ba	.05964	.11160	-.11943	.02222	.92604	.03237
Cd	.54827	.11520	.23133	.26024	-.11834	-.17510
Cu	.02617	.15071	.77254	.13092	-.05745	-.02786
Fe	.63554	.03303	.24080	-.12559	.21157	.07354
Ni	.00543	-.12801	.80389	-.16465	-.12816	-.07788
Pb	-.00394	.56476	.58473	.10135	.31063	.23281
Temp.	-.10476	-.77836	-.11501	.08172	-.12933	.02710
R.H	-.18364	-.45664	-.11745	.25514	.01848	.61971
W.S	-.17959	-.07240	-.00392	.03763	-.02896	-. 89544
Implication	Coal Combustion	Incineration	Oil Burning	Refuse Combustion	Coal Combustion	Meteorological Factor

Table 6. Results of multiregression analysis for cations and anions using a stepwise selection method.

Dep.Var.	Multiregression Equations	R ²
Mg ²⁺	$2.01 \times 10^{-3} + 0.05[\text{Ca}^{2+}] - 1.43 \times 10^{-3}[\text{SO}_4^{2-}] + 0.01[\text{NO}_3^-] - 0.01[\text{Ba}] - 0.08[\text{Pb}] + 5.30 \times 10^{-3}[\text{K}^+]$	0.52
Ca ²⁺	$8.59 \times 10^{-3} - 0.52[\text{Ni}] + 0.03[\text{SO}_4^{2-}] - 0.05[\text{Na}^+] + 3.83[\text{Mg}^{2+}] - 0.05[\text{Cl}^-] - 0.05[\text{Al}] + 0.18[\text{Ba}] - 0.11[\text{K}^+] - 0.05[\text{NO}_3^-]$	0.81
Na ⁺	$-0.29 + 1.05[\text{Cl}^-] + 0.1[\text{SO}_4^{2-}] - 1.04[\text{Ca}^{2+}] - 0.43[\text{NO}_3^-] + 0.02[\text{Temp.}] + 0.92[\text{Ni}] + 0.18[\text{K}^+]$	0.82
K ⁺	$-0.19 + 0.89[\text{Ba}] + 0.11[\text{Na}^+] + 0.39[\text{Al}] - 0.89[\text{Ca}^{2+}] + 0.04[\text{SO}_4^{2-}] + 0.12[\text{Cl}^-]$	0.73
SO ₄ ²⁻	$2.07 + 2.21[\text{Na}^+] + 14.6[\text{Ca}^{2+}] + 15.3[\text{Fe}] + 2.48[\text{K}^+] - 67.3[\text{Mg}^{2+}] + 2.02[\text{NO}_3^-] - 2.1[\text{Ba}]$	0.83
NO ₃ ⁻	$1.64 + 0.62[\text{Cl}^-] + 8.36[\text{Pb}] - 0.02[\text{R.H}] + 3.71[\text{Mg}^{2+}] + 0.03[\text{SO}_4^{2-}] - 0.23[\text{Na}^+] + 0.01[\text{Temp.}]$	0.59
Cl ⁻	$0.24 + 0.2[\text{Na}^+] - 0.02[\text{Temp.}] + 5.65[\text{Mg}^{2+}] + 0.16[\text{NO}_3^-] - 0.43[\text{Ca}^{2+}] - 1.2[\text{Ni}] + 0.02[\text{SO}_4^{2-}] - 0.35[\text{Ba}] + 0.23[\text{K}^+]$	0.83

거하였으며, R²값이 0.8 이상이 될 때까지 제거작업을 반복하였다. 표 6은 양이온과 음이온 각각에 대해 유도한 다중회귀의 결과이다. 회귀식 내의 음, 양 부호는 변수간의 상관성과는 무관하다. 종속변수가 Mg²⁺와 NO₃⁻인 경우, R²의 값은 각각 0.52 및 0.59로 낮아, 상대적으로 높은 독립성을 보여주었으며, Ca²⁺, Na⁺, SO₄²⁻, Cl⁻의 경우는 각각 0.81, 0.82, 0.83, 0.83으로 높아, 특정변수에 대한 높은 종속성을 보여주었다.

표 7은 각 다중회귀식에 참여한 독립변수들의 참여기여율을 계산한 것이다. 참여기여율이란 각 종속변수에 영향을 주는 독립변수 각각의 상대적 중요도를 의미한다. 따라서, 기여율은 종속변수와 각 독립변수들간의 상관성을 대변할 수도 있으나, 정확히 일치하는 것은 아니며, 각 분진의 화학적 결합정도를 나타낸다고 볼 수도 있다. 도표에서 괄호안 수치는 100%로 환산시 독립변수의 참여기여율을 표시한 것이다.

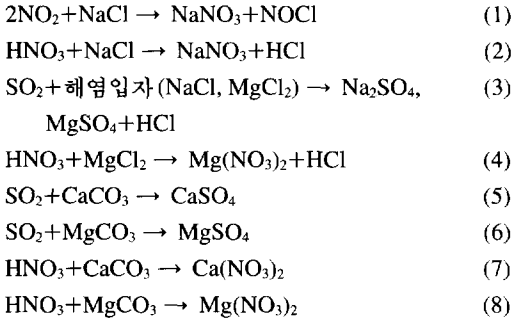
표 7에서 Ca²⁺의 경우, 16개의 독립변수 중 Ca²⁺와 관련된 변수는 Ni, SO₄²⁻, Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻, Al, NO₃⁻, Ba, K⁺ 등 9개였다. 이 중 SO₄²⁻, Mg²⁺, Ba는 Ca²⁺이온의 농도값에 양의 영향을, Ni, Na⁺, Cl⁻, Al, K⁺, NO₃⁻는 음의 영향을 미치는 것으로 나타났다. 즉, Ca²⁺이온의 경우 Ni, SO₄²⁻, Na⁺이 각각 34.2%, 22.1%, 20.2%의 참여기여율을 보였다. 특히 Mg²⁺이온을 종속변수로 하였을 경우, Ca²⁺이온은 55.4%로 높은 참여기여율을 보였다. Na⁺의 경우 Cl⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺, NO₃⁻, 온도, Ni, K⁺ 등 7개 변수가 참여

하였으며, 이 중 Cl⁻가 53.0%로 가장 높은 기여율을 보였고 SO₄²⁻ 및 Ca²⁺가 각각 18.4% 및 14.2%의 참여기여율을 나타냈다. 특히 Ca²⁺, NO₃⁻는 음의 영향을 미치는 것으로 나타났다.

SO₄²⁻의 경우 Na⁺, Ca²⁺, Fe, K⁺, Mg²⁺, NO₃⁻, Ba 등 7개 독립변수가 참여하였으며, 이 중 Na⁺, Ca²⁺, Fe, K⁺, NO₃⁻는 SO₄²⁻이온의 농도값에 양의 영향을, Mg²⁺, Ba는 음의 영향을 미치는 것으로 나타났다. 특히, SO₄²⁻은 Na⁺와 Ca²⁺이 각각 50.7%, 30.6%의 기여율을 보여 이들 이온과 높은 상관성을 보였다. NO₃⁻의 경우 Cl⁻, Pb, 상대습도, Mg²⁺, SO₄²⁻, Na⁺, 온도 등 7개 독립변수가 참여하였으며, Cl⁻이온이 51.1%, Pb가 23.5%, 그리고 상대습도와 온도가 각각 6.8%, 5.2%의 기여율을 나타내고 있다. 특히, 상대습도와 Na⁺는 음의 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이때 해석시 유의해야 할 점은 표 7의 회귀식에서 온도가 비록 NO₃⁻에 양의 영향을 미치지 않지만 실제 1:1 상관분석시에는 서로 음의 상관(negative correlation coefficient)을 보인다는 점이다. 이는 회귀분석시 소수변수(minor variable)에 대한 회귀오차(regression error)가 크기 때문이다.

Cl⁻의 경우 Na⁺, 온도, Mg²⁺, NO₃⁻, Ca²⁺, Ni, SO₄²⁻, Ba, K⁺ 등 9개 변수가 참여하였으며, 이 중 Na⁺과 온도가 각각 46.3%, 30.9%의 참여기여율을 보였다. Cl⁻는 Na⁺, Mg²⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, K⁺ 등에 양의 영향을, 온도 및 Ca²⁺ 등에 음의 영향을 받는 것으로 나타났다. 특히 앞의 농도현황 및 인자분석의 결과에서와 같이, Cl⁻는 온도와 큰 역상관 관계를 보여주고

있다. Cl⁻ 이온은 대기 중 입자형성의 반응에 대해 여러 연구자들에 의해 많이 보고되었는데, 다음과 같은 반응기구에 의해 대기 중에서 변환, 변질된다고 한다(한진석, 1997; Mamane, 1992; Finlayson-Pitts and Pitts, 1986).



하지만, 본 응용통계분석 결과를 통해 얻을 수 있는 일부 사실은 상기 보고자와의 결과와 일부 차이가 있었다. 즉, 연구대상지역에 대한 8년간 측정조사된 submicron 분진의 화학적 조성에서, 양이온간의 존재 가능성 측면에서 Na⁺와 K⁺, Mg²⁺와 Ca²⁺ 등은 서로 양의 영향을 미쳤으며 반면, 음이온에서는 SO₄²⁻과 NO₃⁻, NO₃⁻과 Cl⁻ 등이 서로 양의 미쳤다. 하지만, Na⁺과 Ca²⁺, K⁺과 Ca²⁺, NO₃⁻과 상대습도, Cl⁻과 온도는 서로 뚜렷한 음의 영향을 미쳤다. 특히 Ca²⁺과 Cl⁻, Mg²⁺과 SO₄²⁻, Na⁺과 NO₃⁻, Ca²⁺과

NO₃⁻는 그 동안 통념적으로 알려진 사실과는 다르게 뚜렷한 음의 영향을 미쳤다. 즉, 식 (1), (2), (3), (6), (7)에서 생성물로 나타난 NaNO₃, MgSO₄, Ca(NO₃)₂ 등은 CaCl₂와 함께 submicron 입자내의 결합 가능성이 매우 낮게 분석되었다. 따라서, 이들 화합물은 여지상에 최종생성물이 아닌 중간반응물일 것으로 사료되었으며, 반면, Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺, K⁺ 등은 NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ 등과 상호반응하여 Mg(NO₃)₂, CaSO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄, MgCl₂, NaCl, KCl 등을 최종 산물로서 존재될 수 있음을 통계적으로 확인할 수 있었다. 상기 통계적 추론에 대하여 실험분석을 통한 확인작업이 필요할 것으로 사료되며 포집오차를 고려한 민감도 분석(sensitivity analysis)도 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

경희대학교 수원캠퍼스에서 1988년 12월 26일부터 1996년 6월 11일까지 cascade impactor에 포집된 submicron 입자의 무기원소 및 이온성분의 일부를 분석하여 계절별 농도경향을 파악하였으며, 인자 분석과 단계적 다중회귀분석법을 이용하여 오염원에 대한 정성적 연구를 수행하였고, 각 이온성분의 참여기여율을 계산하여 여지상 분진에 대한 화학성분의 결합 가능성을 통계분석결과에 입각하여 제시

Table 7. Participating contribution (%) of independent variables after stepwise multiregression analysis. (Dark boxes denote negative contribution) (unit : %)

Dependent Variables	Independent Variables														Total R ² (%)
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Al	Ba	Ni	Fe	Pb	Temp.	R.H	
Mg ²⁺		28.8 (55.4)		1.6 (3.1)		9.1 (18.0)									52 (100)
Ca ²⁺	7.7 (9.5)				17.9 (22.1)			1.2 (1.5)							81 (100)
Na ⁺				0.7 (0.8)	15.1 (18.4)		43.5 (53.0)			0.9 (1.1)			3.4 (4.1)		82 (100)
K ⁺			22.4 (30.7)		5.7 (7.8)		1.0 (1.5)	13.5 (18.5)	23.8 (32.6)						73 (100)
SO ₄ ²⁻		25.4 (30.6)	42.1 (50.7)	5.8 (6.9)		4.5 (5.3)					1.3 (1.5)				83 (100)
NO ₃ ⁻	2.7 (4.7)				1.4 (2.5)		30.1 (51.1)						13.8 (23.5)	3.0 (5.2)	59 (100)
Cl ⁻	5.8 (5.9)		36.3 (46.3)	2.1 (2.5)	1.7 (2.1)	3.5 (4.2)									83 (100)

하였다.

우선, submicron 입자($d_p < 0.43 \mu\text{m}$)의 계절별 평균농도는 봄철 $18.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 여름철 $15.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 가을철 $15.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 겨울철 $24.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 미세입자($0.43 \mu\text{m} < d_p < 2.1 \mu\text{m}$)의 농도는 봄철 $60.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 여름철 $48.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 가을철 $48.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 겨울철 $76.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 거대입자($d_p > 2.1 \mu\text{m}$)의 농도는 봄철 $67.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 여름철 $37.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 가을철 $46.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 겨울철 $66.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 또한, 측정된 양이온 농도의 경우, Na^+ 와 K^+ 가 겨울과 봄철에, Ca^{2+} 는 가을철에, Mg^{2+} 는 겨울철에 높은 농도값을 나타내었으며, 음이온의 경우, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 모두 겨울철에 높은 농도값을 나타내었다.

본 연구에서는 상관성분석과 인자분석의 결과 6개의 오염원을 정성적으로 분류할 수 있었으며, 단계적 다중회귀분석을 통해 본진의 화학적 존재형태를 확인할 수 있었다. 즉, Na^+ 와 K^+ , Mg^{2+} 와 Ca^{2+} , SO_4^{2-} 과 NO_3^- , NO_3^- 과 Cl^- 등이 회귀식에서 서로 양의 영향을 미쳤으며, Na^+ 과 Ca^{2+} , K^+ 과 Ca^{2+} , NO_3^- 과 상대습도, Cl^- 과 온도, Ca^{2+} 과 Cl^- , Mg^{2+} 과 SO_4^{2-} , Na^+ 과 NO_3^{3-} , Ca^{2+} 과 NO_3^- 는 뚜렷한 음의 영향을 미쳤다. 따라서, NaNO_3 , MgSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 등의 submicron 입자내의 존재가능성이 매우 낮음을 확인할 수 있었고, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgCl_2 , NaCl , KCl 등의 형태로 최종 결합할 수 있음을 단지 통계분석을 통하여 확인할 수 있었다. 추후 이에 대한 분석실험연구를 통하여 확인작업이 필요할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구의 일부는 삼성전자(주)의 SAMP(Suwon Aerosol Monitoring Program)의 일환으로 수행되었으며, 이에 도움을 주신 임직원께 감사드립니다.

참 고 문 헌

김기영, 전명식(1997) 다변량 통계자료분석, 자유아카데미, p.145-188.
 김연형, 이기훈(1997) 통계자료분석, 자유아카데미, p.181-229.
 문길주, 김용표, 심상규, 김영성(1996) 동북아 대기오염 장

거리이동과 환경보전 협력방안에 관한 조사(1), 한국과학기술연구원, p.372.
 서영화, 구자공(1992) 대기 분진의 무기 화학적 조성 분석과 chemical mass balance에 의한 오염원 기여도 산출, 한국대기보전학회지, 8(2), 112-120.
 최금찬, 박정호, 임경택(1994) 대기 에어로졸 중 음이온 성분에 대한 입경분포의 변화 특성, 한국대기보전학회지, 10(2), 124-129.
 한진석(1997) 대기 중 불균일 반응에 의한 황산염입자의 생성과 변환, 서울시립대학교 대학원 환경공학과 박사학위 논문.
 허만형(1994) SPSS와 통계분석, 교학사, p.237-297.
 허문영, 유기선, 김경호, 손동현(1990) 대기부유분진 중 미량유해물질들의 통계적 오염 해석, 한국대기보전학회지, 6(2), 155-160.
 Aneja, V.P., D.F. Adams, and C.D. Pratt(1984) Environmental impact of natural emissions summary of an APCA International Specialty Conference, JAPCA, 34, 799-803.
 Appel, B.R., Y. Tokiwa, J. Hsu, E.L. Kothny, and E. Hann(1985) Visibility as related to atmospheric aerosol constituents, Atmos. Environ., 19, 1525-1534.
 Chang, Y.S., G.R. Carmichael, H. Kurita, and H. Ueda(1986) An investigation of the formation of ambient NH_4NO_3 aerosol, Atmos. Environ., 20, 1969-1977.
 Chevone, B.I., D.E. Herzfeld, S.V. Krupa, and A.H. Chappelka(1986) Direct effects of atmospheric sulfate deposition on vegetation, JAPCA, 36, 813-815.
 Chow, J.C.(1995) Measurement methods to determine Compliance with ambient air quality standards for suspended particles, Air & Waste Manage. Assoc., 45, 324-328.
 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.
 Dunwoody, C.L.(1986) Rapid nitrate loss from PM10 filters, JAPCA, 36, 817-818.
 Gorsuch, R.L.(1983) Factor Analysis, Lawrence Erlbaum Associates, Publishers, London.
 John, W., S.M. Wall, J.L. Ondo, and W. Winklmayr(1990) Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosol, Atmos. Environ., 24A, 2349-2359.
 Hopke, P.K.(1985). Receptor Modeling in Environmental Chemistry, Wiley Interscience.
 Kaier, H.F.(1958) The varimax criterion for analytic rotation

- in factor analysis. *Psychometrika*, 23(3), 187-200.
- Kircher, J.F. (1977) *A Survey of Sulfate, Nitrate and Acid Aerosol Emissions and Their Control*. EPA-600/7-770738, 211-255.
- Linn, W.S., E.L. Avol, D.A. Shamoo, J.D. Whynot, K.R. Anderson, and J.D. Hackney (1986) Respiratory responses of exercising asthmatic volunteers exposed to sulfuric acid aerosol, *JAPCA*, 36, 1323-1328.
- Mamane, Y. and J. Gottlieb (1992) Nitrate formation on sea-salt and mineral particles-A single particle approach, *Atmos. Environ.*, 26A, 1763-1769.
- Mendenhall, W., J.E. Reinmuth, and R.J. Beaver (1993) *Statistics for Management and Economics*, Duxbury press, 552-601.
- Middleton, P., C.S. Kiang, and A.M. Volker (1980) Theoretical estimates of the relative importance of various urban sulfate aerosol production mechanisms, *Atmos. Environ.*, 14, 463-472.
- Mueller, S.F. and R.E. Imhoff (1994) Estimates of particle formation and growth in coal-fired boiler exhaust-I. Observations, *Atmos. Environ.*, 28, 595-602.
- Mueller, S.F. and R.E. Imhoff (1994) Estimates of particle formation and growth in coal-fired boiler exhaust-II. Theory and model simulations, *Atmos. Environ.*, 28, 603-610.
- Ondov, J.M., J.A. Dodd, and G. Tuncel (1990) Nuclear analysis of trace elements in size-classified submicrometer aerosol particles from a rural airshed, *Aerosol Sci. Technol.*, 13, 249-263.
- Pitts, F.B.J. and J.N. Pitts (1986) *Atmospheric Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- Stelson, A.W. and J.H. Seinfeld (1981) Chemical mass account of urban aerosol, *Environ. Sci. & Technol.*, 15(6), 671-679.
- Utell, M.J., P.E. Morrow, and R.W. Hyde (1984) Airway reactivity to sulfate and sulfuric acid aerosol in normal and asthmatic subjects, *JAPCA*, 34, 931-935.
- Willeke, K. and P.A. Baron (1993) *Aerosol Measurement Principles, Techniques, and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York, p.249.
- Witz, S., R.W. Eden, M.W. Wadley, C. Dunwoody, R.P. Papa, and K.J. Torre (1990) Rapid loss of particulate nitrate, chloride and ammonium on quartz fiber filters during storage, *Air & Waste Manage. Assoc.*, 40, 53-61.
- Wolff, G.T., N.A. Kelly, M.A. Ferman, M.S. Ruthkosky, D.P. Stroup, and P.E. Korsog (1986) Measurement of sulfur oxides, nitrogen oxides, haze and fine particles at a rural site on the Atlantic Coast, *JAPCA*, 36, 585-591.