

2001년 11월 오염시기와 2002년 봄 황사시기 제주도 고산에서의 잔류성 유기오염물질 농도 변화

Concentration Variations of Persistent Organic Pollutants in Gosan, Jeju during the Polluted Period in November 2001 and the Yellow Sand Period in Spring 2002

김영성* · 김진영 · 김연제¹⁾ · 문길주 · 문광주²⁾
한진석²⁾ · 김상우³⁾ · 윤순창³⁾ · 권성안⁴⁾

한국과학기술연구원 대기자원연구센터

¹⁾한국과학기술연구원 도핑콘트롤센터, ²⁾국립환경연구원 대기화학과

³⁾서울대학교 지구환경과학부, ⁴⁾한국환경기술진흥원

(2003년 2월 7일 접수, 2003년 7월 1일 채택)

Y.S. Ghim*, J.Y. Kim, Y. Kim¹⁾, K.-C. Moon, K.J. Moon²⁾,
J.S. Han²⁾, S.-W. Kim³⁾, S.-C. Yoon³⁾ and S.-A. Kwon⁴⁾

Air Resources Research Center, Korea Institute of Science and Technology

¹⁾*Doping Control Center, Korea Institute of Science and Technology*

²⁾*Atmospheric Chemistry Division, National Institute of Environmental Research*

³⁾*School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University*

⁴⁾*Korea Institute of Environmental Science and Technology*

(Received 7 February 2003, accepted 1 July 2003)

Abstract

Atmospheric concentrations of persistent organic pollutants (POPs) were measured at Gosan, Jeju in November 2001 and spring 2002, each time for two weeks. Primary target pollutants were organochlorine pesticides, coplanar polychlorinated biphenyls (co-PCBs), and dioxin/furans listed in the Stockholm Convention adopted in May 2001. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were also measured in order to understand the overall characteristics of the POPs distribution as well as PM_{2.5}, a potent carrier of POPs. In the latter part of the measurement period of November 2001, almost every pollutant of combustion origin including dioxin/furans went high probably due to influence of emissions in the nearby area. The characteristics of atmospheric environment at Gosan in this period were rather close to urban areas far from those of a background area. A severe dust storm swept for three days at the end of the measurement period of spring 2002. However, changes in pollutant concentrations were relatively small except PM₁₀. Nevertheless, increases in particulate PAHs and OCDD (octachlorinated dibenzo-p-dioxins), mostly present in fine particles, were observed. Trends in organochlorine pesticide variations were mixed although

* Corresponding author

Tel : +82-(0)2-958-5817, E-mail : ysghim@kist.re.kr

possible volatilization of DDT residues from soil was inferred from the measurements of spring 2002.

Key words : PAHs, Dioxin/furans, Organochlorine pesticides, Fine particles, Urban influence, Yellow sand, Long range transport

1. 서 론

우리 사회가 중국으로부터 오염물질 이동을 주목하기 시작한 것은 국지 오염 중심의 아황산가스, 먼지 등 1차 오염이 어느 정도 해결된 1990년대 초반 이후이다. 1992년 환경부 선도기술개발사업으로 산성비 감시 및 예측기술개발이 시작되고 1995년부터 국립환경연구원 주도로 배경농도 지역에서 미세입자 측정이 진행되면서 국내의 장거리 이동 대기오염물질 연구는 점차 자리를 잡게 되었다 (Ghim *et al.*, 2002a). 2001년 봄에는 홍민선 등 (1992) 이래 국내 오염물질 장거리 이동 연구의 중심이었던 제주도 고산이 국제 공동연구인 ACE-Asia (Asian-Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment; IGAC, 2001) 집중측정 기간 동안 super site로 활용되면서 우리나라를 중심으로 한 동북아시아의 오염물질 이동은 오늘날 국제 학계의 가장 중요한 이슈의 하나가 되었다.

동북아시아에서의 오염물질 이동이 국제 사회에서 주목을 받는 이유는 물론 중국 때문이다. 지역 내 문제로 인식되던 중국으로부터의 오염물질 배출은, 1998년 4월 대규모 황사가 태평양을 건너는 모습이 위성 촬영되고 (NASA, 1999), 중국의 배출 증가에 의하여 미국의 오존 농도가 높아질 수 있음이 지적되면서 (Jacob *et al.*, 1999) 본격적 지구환경 문제로 부각되었다. 우리나라에 대한 중국의 영향은 최근 국내보다 국외에서 더욱 주목하고 있으나 우리나라에 미치는 영향 자체보다는 우리나라를 지난 이후의 영향을 추정하기 위한 목적이 크다. 우리가 우리의 위치에서 중국의 영향을 바라보지 않는 한 우리나라는 물리적으로 어느 때보다 국제 학계의 중심에 있으면서도 실질적으로는 관심의 변두리에 놓일 수 있음을 의미한다.

잔류성 유기오염물질 (POPs, persistent organic pollutants)은 난분해성의 반(semi) 휘발성 독성물질로,

생물체의 지방 조직에 축적되는 특징이 있다. 반 휘발성의 특성으로 인하여 먼지나 에어로솔에 흡착되기 쉽고 분해가 어려운 만큼 오랜 시간 환경 내 체류하면서 장거리 이동이 용이하다 (김형성, 2003). 국내에서는 1990년대 PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), 다이옥신 등 주로 연소 배출물을 중심으로 연구가 진행되었으나 (Kim *et al.*, 2001; 백성욱, 1999), 2001년 5월 스톡홀름 협약이 체결되는 등 관심이 증대되면서, HCH (hexachlorocyclohexane; 최민규 등, 2002a), PCBs (polychlorinated biphenyls; 여현구 등, 2002), 유기염소 살충제 (최민규 등, 2002b) 등에 대한 측정결과들이 발표되고 있다. 이들은 서울과 인근 지역을 대상으로 하였으며, DDT의 대사물인 DDE 등에서 일부 이동의 효과를 관찰하였으나 대부분 환경 중에 잔류하였던 물질이 휘발됨에 따라 기온이 높을 때 대기 중 농도도 높았다.

중국의 대기 중 POPs에 대하여 PAHs 등에 관한 사실이 일부 발표되었으나 (Littlefield, 1996; Simoneit *et al.*, 1991) 유기염소 살충제를 비롯하여 많은 부분이 아직 거의 알려져 있지 않다. 그러나 전체 에너지의 70%를 석탄에 의존하는 등 중국의 연료 사용 조건이 우리나라보다 열악하고 (WEF, 2001), 최민규 등 (2002b)이 언급한 우리나라의 예로 미루어 볼 때 중국에서도 상당한 양의 유기염소 살충제가 사용되었거나 사용되고 있을 가능성이 높다. 만일 다른 오염물질이 중국으로부터 이동하여 영향을 미친다면 POPs의 난분해성과 독성을 고려할 때 지금까지 관심의 대상이 되었던 어느 오염물질보다 위협적일 수 있다.

본 논문은 POPs의 장거리 이동과 이의 영향을 조사하기 위하여, 2001년 후반기부터 매년 평균 2차례씩 각각 약 2주간 시행되고 있는 집중 측정 중 처음 2차례 측정에 관한 것이다. 연구의 1차적 관심이 중국으로부터의 장거리 이동에 있는 만큼 2001년 후반은 늦가을 편서풍 시작과 2002년 전반은 봄철 황사에 초점을 맞추어, 물질별로 약간씩 차이가 있으나

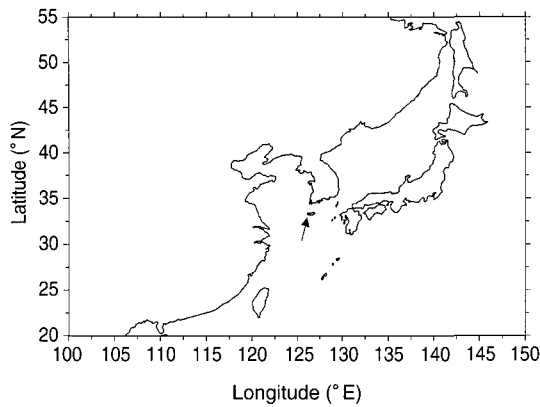


Fig. 1. Location of Gosan, Jeju, formerly known as Kosan, Cheju (126° 10'E, 33° 17'N).

대체로 2001년 11월 측정은 11월 13일부터, 2002년 봄 측정은 3월 29일부터 약 2주간 실시되었다. 측정 지점은 앞에서 언급한 우리나라의 대표적 배경농도 측정지역인 고산이며(그림 1), POPs와 함께 PM_{2.5}를 측정하였고, 이를 뒷받침할 기상과 기준물질 농도는 인접한 제주고층기상대와 환경부 지구대기측정소 자료를 이용하였다.

본 논문은 서론과 결론을 포함하여 모두 7장으로 구성되어 있다. 2장은 측정과 분석이다. 본 논문은 4

장을 비롯하여 상당 부분에서 측정 당시의 대기환경을 파악하기 위하여 기준물질과 PM_{2.5}의 변화에 대하여 기술하고 있다. 그러나 논문의 목적이 POPs의 농도 변화 조사이고, 기준물질과 PM_{2.5}의 측정과 분석에 대하여서는 각각 대기공정시험방법과 Lee *et al.* (2001)이나, 특히 본 논문의 미세먼지에 대하여서는 한진석 등(2002)과 공부주 등(2002)을 참조할 수 있는 만큼 본 논문의 2장에서는 POPs에 대하여서만 언급하였다. 3장에서는, 국내 POPs 측정 자료가 많지 않을 뿐 아니라 고산에서는 처음이기 때문에 농도 수준을 가늠하기 위하여 해외 다른 지역과 비교하였다. 4장에서는, 고산이 국내 어느 지역보다 연구 자료가 충분한 만큼 측정기간 중의 기준물질과 PM_{2.5}, 역계적 등을 다른 시기와 비교 분석함으로써 본 논문 측정시기의 대기환경 특성을 규정하고자 하였다. 5장은 POPs에 관한 것이며, 6장에서는 기준물질, PM_{2.5} 등 오염성분과 POPs 변화의 상관성을 살펴보았다.

2. 측정 및 분석

기본적으로 스톡홀름 협약 대상 12개 물질을 측정하고자 하였으며(UNEP, 2001) 다른 POPs와 달리

Table 1. List of persistent organic pollutants measured in the present work.

Dioxin/Furans (17)^a	coplanar PCBs (3)	PAHs (17)
2, 3, 7, 8-TCDF	PCB 77	Naphthalene (Nap) ^{b, c}
2, 3, 7, 8-TCDD	PCB 126	Acenaphthylene (Acy)
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	PCB 169	Acenaphthene (Ace)
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF		Fluorene (Flu)
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	Organochlorine Pesticides (8)	Anthracene (Anthr)
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	Endrine	Phenanthrene (Phen)
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	Aldrine	Fluoranthene (Flt)
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	Dieldrine	Pyrene (Pyr)
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	Heptachlor	Benzo (a) anthracene (BaA)
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	Chlordane	Chrysene (Chry)
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	DDT	Benzo (b) fluoranthene (BbF)
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	Mirex	Benzo (k) fluoranthene (BkF)
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	Hexachlorobenzene	Benzo (a) pyrene (BaP)
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF		Benzo (e) pyrene (BeP) ^c
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD		Benzo (g, h, i) perylene (BghiP)
OCDF		Indeno (1, 2, 3-cd) pyrene (Ind)
OCDD		Dibenz (a, h) anthracene (DBahA)

^aNumber of chemicals in each category

^bAbbreviation of the compound that will be used in the present work

^cMeasured only in spring 2002

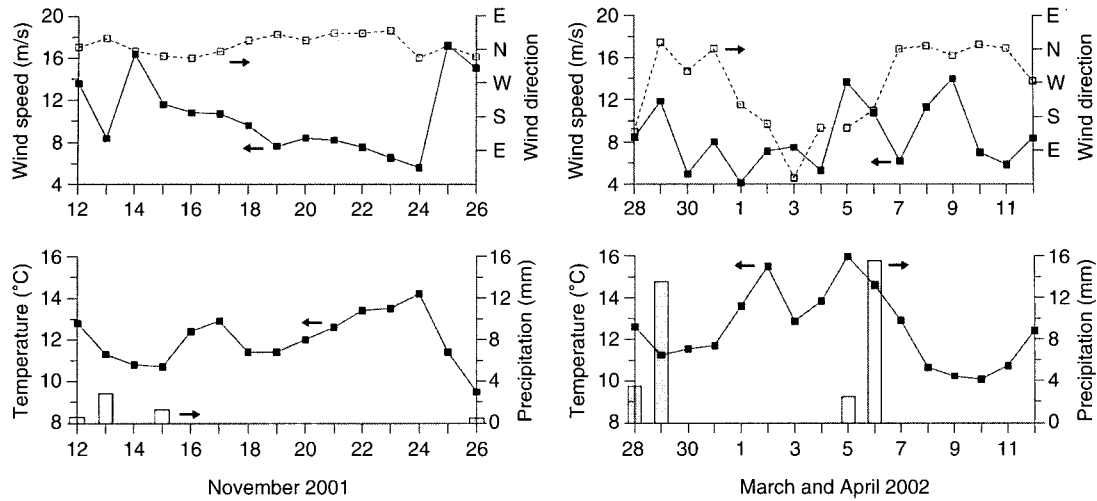


Fig. 2. Meteorology during the intensive measurement periods of November 2001 and spring 2002.

대기 중에 광범위하게 분포하여 POPs의 일반적 분포 특성을 이해하는데 도움이 될 수 있다고 판단하여 PAHs를 추가 측정하였다. 표 1은 측정 대상 물질의 목록이다. 스톡홀름 협약 대상 물질 수를 12개라 할 때 다이옥신과 퓨란은 별도의 물질로 간주되며, PCBs와 유기염소 살충제 9종이 포함된다(김영성, 2003). PCBs는 다이옥신과 유사하게 독성이 강한 coplanar (co-PCBs) 3종만을 분석하였다. 유기염소 살충제 중에서는 175개 이상 물질의 혼합물인 독사펜의 경우 표준 용액을 확보하지 못하여 8종만을 분석하였다. PAHs는 표 1에 표시된 것과 같이 측정 시기에 따라 약간씩 차이가 있으나 USEPA (2002)의 Method 610에 포함된 16종의 화합물에 BeP를 추가하여 17종을 분석하고자 하였다.

그림 2는 측정기간 중 기상변화이다. 앞서서도 언급하였지만 2001년 11월 측정은 늦가을 편서풍 시작에, 2002년 봄 측정은 황사 발생에 각각 시기를 맞추고자 한 것들이었다. 무엇보다도 측정기간 중 평균 풍속이 각각 10.5, 8.4 m/s로, 통상 2 m/s 전후이고 빨라도 4~5 m/s를 넘지 않는 우리나라의 일반적 풍속 분포에 비하여 상당히 빠른 수준이다. 실제 고산제주고층기상대의 지난 30년간 평균 풍속은 6.9 m/s인데, 다음으로 풍속이 빠른 목포가 4.2 m/s로 고산과는 차이가 크다(기상청, 2001). 2001년 11월 1차 측정기간에는 초기에 약간의 강우가 있었으며, 마지

막 2일을 제외하고는 후반에 풍속이 낮고 풍향은 북풍 계열로 비교적 일정하다. 2002년 봄 2차 측정기간 중에는 초기와 중간에 10 mm가 넘는 비교적 많은 양의 강우가 있었다. 강우와 강우 사이 3월 30일부터 4월 4일까지 비교적 풍속이 낮으며, 후반 4월 8일부터 10일까지 대규모 황사가 지나갔으나 풍속은 특별히 빠르지 않다. 기온은 2차 측정기간이 다소 높으나 황사기간에는 낮다.

2.1 시료 채취

POPs는 대기 중 농도가 보통 ng/m³ 내지 fg/m³ (10⁻¹⁵ g/m³)으로 낮기 때문에 가능한 한 많은 대기 시료를 채취하기 위하여 유량이 최대 1,000 L/min까지 가능한 대용량 공기채취기(Sibata DHV-1000s)를 사용하였다. 기체상 물질과 입자상 물질을 채취하기 위하여 각각 석영 필터(203×254 mm²; Whatman QM-A)와 PUF (polyurethane foam, 84 mm D×50 mm H; Sibata 8013-0941A)를 이용하였다. 아침 10시부터 다음 날 아침 9시까지 23시간 시료를 채취하였으며, 유량은 700 L/min로 조절하였다. 입자상 물질로는 TSP를 채취하였는데, POPs가 입자상에 존재할 때 대부분 1 μm 이하의 입자에 존재한다는 사실이 잘 알려져 있기 때문에 구태여 입경을 제한할 필요가 없다고 판단하였기 때문이다.

입자 채취를 위한 석영필터는 400°C 전기로에서 5

Table 2. HRGC/HRMS conditions for analyzing dioxin/furans and coplanar PCBs.

HRGC	HP 5890 Series II
- Column	Ultra-2 (5% phenylmethyl silicone)
- Injection	Splitless, 300°C
- Oven temperature program	Initially 100°C for 2 min 10°C/min to 200°C 3°C/min to 310°C and hold for 15 min
- Transfer line temperature	280°C
HRMS	Finnigan 95S
- Resolution	ca. 10,000
- Ion current	1.00 mA
- Electron voltage	50 eV
- Accelerating voltage	ca. 5 kV
- Ion source temperature	250°C

시간동안 가열하여 불순물을 제거한 후 데시케이터에서 상온으로 식혀 알루미늄 박지로 감싸서 운반하였다. 측정이 끝나면 필터를 반으로 접어 역시 알루미늄 박지로 감싸 냉장실에 보관하였다. 기체 채취를 위한 PUF는 속실렛 장치에서 아세톤을 이용하여 유기물질을 추출한 후 유리 용기에 보관하여 운반하였다. PUF를 충전할 때에는 충전통의 내벽을 헥산과 아세톤으로 세척하였다. 충전통을 채취기에 장착하기 전에 내부표준물질로써 0.8 ng/mL의 96% ³⁷Cl₄-2, 3, 7, 8-TCDD 40 µL를 PUF에 스파이킹하였으며, 분석과정에서 이를 정량함으로써 만일의 경우 PUF 포화에 의한 과과 (breakthrough) 여부를 점검하였다. 측정이 끝난 후에는 충전통 내벽을 20 mL 정도의 헥산으로 골고루 세척하여 세척액을 PUF와 함께 유리 용기에 보관하였다.

시료는 공기채취기 2대를 이용하여 다이옥신, co-PCBs와, 유기염소 살충제, PAHs를 나누어 채취하였다. 이는 주로 다이옥신과 co-PCBs의 농도가 PAHs와 살충제에 비하여 낮을 것으로 생각하였기 때문이며, 이에 따라 다이옥신과 co-PCBs를 위한 시료는 1일 23시간씩 3일분 시료를 모아 입자와 기체를 구분하지 않고 함께 분석하였다. 3일을 연속하여 시료를 채취하지 않고 3일의 시료를 모은 이유는 전자의 경우 필터와 PUF가 계속 빠른 공기 흐름에 노출됨으로써 채취된 유효 성분이 손실될 수 있기 때문이었다. 그러나 24시간 시료 채취로써 충분하다고 생각된 PAHs 등은 매일의 시료에 대하여 입자와 기체

를 구분하여 분석하였다.

2. 2 분석

다이옥신과 co-PCBs의 분석 과정은 크게 (1) 톨루엔을 이용한 속실렛 추출과 (2) 진한 황산과 KOH를 이용한 산/염기 추출, (3) 실리카, 알루미늄, 활성탄 컬럼을 이용한 불순물 제거, (4) HRGC/HRMS (high resolution gas chromatograph/high resolution mass spectrometer) 분석으로 나눌 수 있다. 이들 과정을 요약하여 기술하면 다음과 같다.

필터와 PUF에 내부표준물질을 넣고 각각 다른 속실렛 장치에서 톨루엔을 용매로 16시간 추출한다. 추출액을 합하여 회전감압 증발기에서 20 mL 정도로 농축시킨 후 질소가스를 이용하여 천천히 건조시킨다. 잔사를 20 mL 헥산에 녹여 250 mL 분리 깔대기로 옮겨 진한 황산과 20% KOH 용액으로 산/염기 추출을 실시한다. 세정 및 탈수과정을 거쳐 실리카, 알루미늄, 활성탄 컬럼을 통과시켜 불순물을 제거하고 톨루엔으로 다이옥신과 co-PCBs를 추출한다. 톨루엔을 증발 건조시킨 후 회수율 측정용 내부표준물질이 포함된 용액에 녹여 분석한다. 표 2는 다이옥신과 co-PCBs 분석을 위한 HRGC/HRMS의 조건이다.

유기염소 살충제와 PAHs는 필터와 PUF로부터 각각 추출하여 입자상과 기체상 농도를 분석한다. 추출방법은 필터와 PUF가 동일하다. 일정 용기에 필터 혹은 PUF를 넣고 10 ppm 농도의 내부표준물질 TPP (triphenyl phosphate) 50 µL를 가한다. CH₂Cl₂ 350 mL를 넣고 초음파분쇄기에서 30분간 추출한다. 이때 온도는 상온이며 완전한 추출을 위하여 초음파 추출을 2회 반복한다. 회전감압 증발기에서 온도를 30°C로 유지하며 추출용매가 20 mL가 될 때까지 증발시킨 후 순수 질소를 이용하여 나머지 용매를 조심스럽게 휘발시킨다. Ethyl acetate 200 µL를 정확히 취하여 시료에 가한 다음 흔들어 잔사를 용해시키고 일정량을 취하여 GC/MS로 분석한다.

유기염소 살충제 분석에 사용한 기기는 Hewlett Packard 6890 Plus GC/Hewlett Packard 5973N MS이고, 컬럼은 Ultra-2 (25 m × 0.2 mm I.D., 분리층 두께 0.33 µm)를 사용하였다. 운반 가스로는 유속 1 mL/min의 헬륨을 사용하였으며, 주입구 온도는 250°C, transfer line 온도는 280°C이었다. 오븐의 온도는

150°C부터 230°C까지 10°C/min로 가열, 230°C에서 5분간 유지 후 다시 300°C까지 10°C/min로 가열하였다. PAHs 분석을 위한 분석 기기와 컬럼도 유기염소 살충제와 동일하였다. 운반 가스로는 유속 0.7 mL/min의 헬륨을 사용하였으며, 주입구 온도는 250°C, transfer line 온도는 280°C이었다. 오븐의 온도는 50°C에서 230°C까지 15°C/min, 260°C까지 5°C/min로 가열 후, 260°C에서 3분간 유지, 다시 10°C/min로 310°C까지 가열 후 10분간을 유지하였다.

2.3 농도 정량

다이옥신의 정량분석에는, USEPA (1994)의 Method 1613에 의한 표준용액 (EDF-9999)과 $^{13}\text{C}_{12}$ 표시된 PCDD (polychlorinated dibenzo-p-dioxin) 6종과 PCDF (polychlorinated dibenzo-p-furan) 9종의 내부표준물질 (EDF-8999)을, co-PCBs의 정량분석에는 PCB 77, 126, 169 표준용액을 미국 Cambridge Isotope Laboratory에서 구입하여 사용하였다. 검량선은 다이옥신의 경우 EDF-9999 Method 1613 검량용액을 이용하여 작성하였고, 2, 3, 7, 8-TCDD/F의 경우 0.5~200 ng/mL 농도 범위에서, PeCDD/Fs, HxCDDs/Fs, HpCDD/Fs는 2.5~1,000 ng/mL 농도 범위에서, OCDD/F는 5.0~2,000 ng/mL 농도 범위에서 작성하였다. 기기상태는 Method 1613의 검량용액 CS2를 이용하여 점검하였다. co-PCBs의 검량곡선은 3.5~3,500 ng/mL 농도 범위에서 작성하였다.

시료 채취부터 HRGC/HRMS 분석까지 3차례 내부표준물질이 투입되는데, 시료 채취과정에 $^{37}\text{Cl}_4$ -2, 3, 7, 8-TCDD, 속실렛 추출 전 필터와 PUF에 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDDs/PCDFs와 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCBs 표준용액, 마지막으로 HRGC/HRMS 분석 전에 $^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4-TCDD와 $^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD를 각각 투입하였다. 다이옥신의 회수율은 TCDD/F 93.1~96.3%, PeCDD/Fs 81.5~95.3%, HxCDDs/Fs 72.5~92.9%, HpCDD/Fs 79.4~108.3%, OCDD/F 110.1%이었다. co-PCBs의 회수율은 다이옥신의 회수율 표준용액을 이용하여 측정하였으며 89.5~91.1%이었다.

유기염소 살충제와 PAHs의 표준용액은 Supelco에서 구입하였고, 내부표준물질로 사용된 TPP는 Aldrich 제품을 사용하였다. 표준용액의 검량선은 0.01~2 µg/mL 농도 범위에서 비교적 양호한 직선성을 보여주었다. 회수율은 고농도와 중간 농도인 2

µg/mL과 0.5 µg/mL에서 각각 측정하였다. 각각의 회수율은, 유기염소 살충제의 경우 0.5 µg/mL에서 83.8~95.5%, 2 µg/mL에서 73.0~94.9%이었으며, PAHs의 경우 0.5 µg/mL에서 81.2~92.0%, 2 µg/mL에서 80.7~92.0%이었다. 2 µg/mL는 실제 시료에 함유되어 있는 분석물질들의 양에 비해 높은 농도이나 0.5 µg/mL의 회수율과 별다른 차이를 보이지 않음에 따라 더 낮은 농도의 회수율은 조사하지 않았다.

3. 농도 수준

그림 3은 2001년 11월과 2002년 봄 1, 2차 측정기간 중 PAHs 성분별 농도를 세계 주요 지역의 측정결과와 비교한 것이다. 우선 미국, 영국, 북극과 2001~2002년 고산의 측정 결과는 총량인데 비하여 나머지 지역의 자료는 입자상 농도인 까닭에 특히 분자량이 Pyr보다 작은 성분은 미국, 영국 도시와, 심지어 미시간 호상의 농도도 중국이나 홍콩, 우리나라의 농도보다 높다. 미국의 ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2001)에서는 고리수가 4인 Pyr까지 중, 저분자 성분으로 분류하고, 고리 수는 역시 4이지만 분자량이 228인 BaA부터는 고분자 성분으로 분류하고 있다. Baek and Perry (1996)는 여름에는 고리 수 5인 BbF부터, 겨울에는 ATSDR에서 고분자 성분으로 분류한 BaA부터 입자상 농도 비중이 75% 이상 크게 높았다. 이에 따라 그림 3에서 기체상 농도의 비중이 큰 성분은 대략 ATSDR의 중, 저분자 성분 혹은 Baek and Perry (1996)에서 겨울에도 기체상 농도 비중이 큰 성분이다.

따라서 먼저 BaA 이상 고분자 성분을 중심으로 농도를 살펴보면, 우리나라 대도시와 공업지역의 농도가 시카고나 런던, 맨체스터보다 약간씩 높으나 BaP의 농도는 거의 자리수 하나가 높다. 홍콩의 농도는 시카고 등보다 약간씩 낮은 정도이며, 의외로 북경의 농도는 다른 대도시나 공업지역보다 높지 않고 석탄사용 지역의 농도도 홍콩의 높은 농도 수준이거나 시카고 등과 비슷하다. Simoneit *et al.* (1991)은 그림 3의 북경이나 중국 석탄 사용 도시의 PAHs 농도가 30~490 ng/m³으로 크게 높다고 지적하였으나 분석 결과를 보면 상당 부분이 산화물이다.

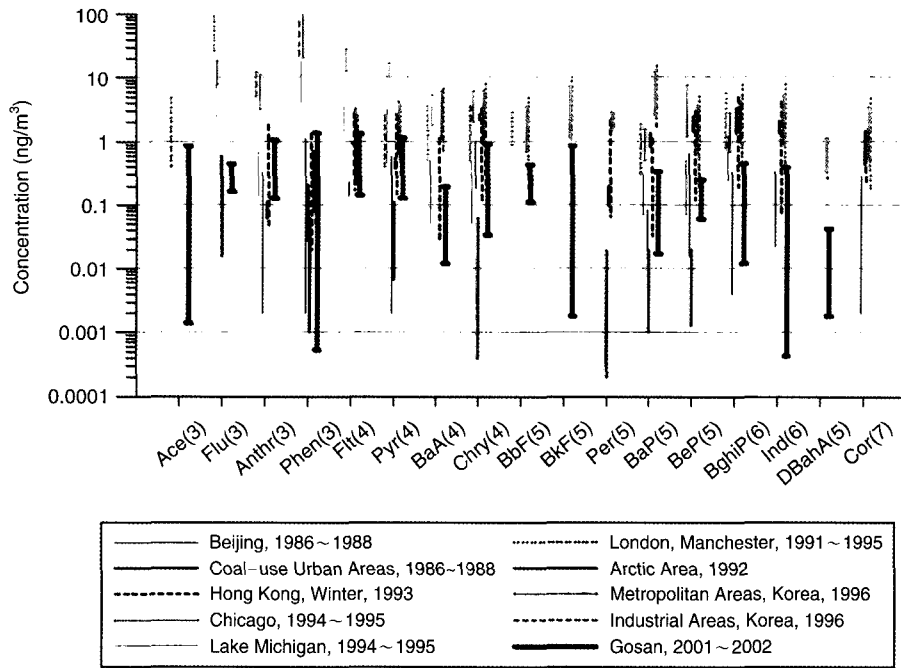


Fig. 3. PAH concentration levels at Gosan in comparison with those in other areas of the world. See Table 1 for the abbreviation of each PAH compound. Numbers in the parentheses indicate the number of rings; the molecular weight of the compound is equal or greater to the right. PAH levels in other areas are from Simoneit *et al.* (1991) for Beijing and coal-use urban areas, 1986~1988; Zheng *et al.* (1997) for Hong Kong, winter 1993; Simcik *et al.* (1998) for Chicago and Lake Michigan, 1994~1995; Coleman *et al.* (1997) for London and Manchester, 1991~1995; Fellin *et al.* (1997) for the Arctic area, 1992; Chung *et al.* (1997) for Korea, 1996. Concentrations in the U.S., U.K., Arctic area and Gosan are the total of gas and particulate phases while those in other areas are only of the particulate phase. As a result, concentrations of PAH whose molecular weight is less than pyrene are much higher in urban areas of the U.S. and U.K.

1, 2차 측정기간 동안 고산의 BaA 이상 고분자 성분 농도는 우리나라 대도시/공업지역보다는 분명히 낮으며 특히 BaP와 우측 고분자 성분의 농도가 낮다. 홍콩, 시카고 등에 비하여서도 대체로 낮은 수준이다. Pyr까지 중, 저분자 성분의 농도는 시카고, 런던, 맨체스터보다 많은 경우 자리수 하나 이상 낮다. 미시간 호상과 비교하여 고산의 농도는 조금씩 크거나 작아 유사한 범위에 있음을 보여주고 있다.

그림 4는 고산의 유기염소 살충제 농도를 비교한 것이다. 그림의 지역 중 미국 알라바마는 과거에 사용된 독사펜, 클로데인이 토양으로부터 휘발하여 인근 지역에 이들 살충제 성분의 오염원 역할을 하고 있으며 (Jantunen *et al.*, 2000), 중앙아메리카는 DDT, 엘드린/디엘드린이 불법 사용되고 (Alegria *et al.*,

2000), 동남아프리카는 헵타클로, 염화벤젠, 엘드린/디엘드린이 주기적으로 사용되는 것으로 추정되고 있다 (Karlsson *et al.*, 2000). 그럼에도 이들 지역의 살충제 농도들이 지속적으로 높지 않은 것은, 현재 사용 중인 경우 사용 시기에 집중적으로 높고, 과거 사용된 물질이 토양으로부터 휘발될 경우는 주로 기온이 높을 때 농도가 높기 때문이다 (김영성, 2003).

PAHs에서와 달리 헵타클로를 제외하고는 대부분의 살충제가 북극에서도 특별히 낮지 않다. 고산의 농도는 알드린/디엘드린이 다른 지역에 비하여 낮게 분포되어 있을 뿐 여타 살충제는 다른 지역에 비하여 낮지 않다. 특히 헵타클로는 현재도 사용 중인 동남아프리카와 과거에 단독으로 혹은 클로데인과 함께 사용되어 아직 상당량이 잔류하는 알라바마와 유

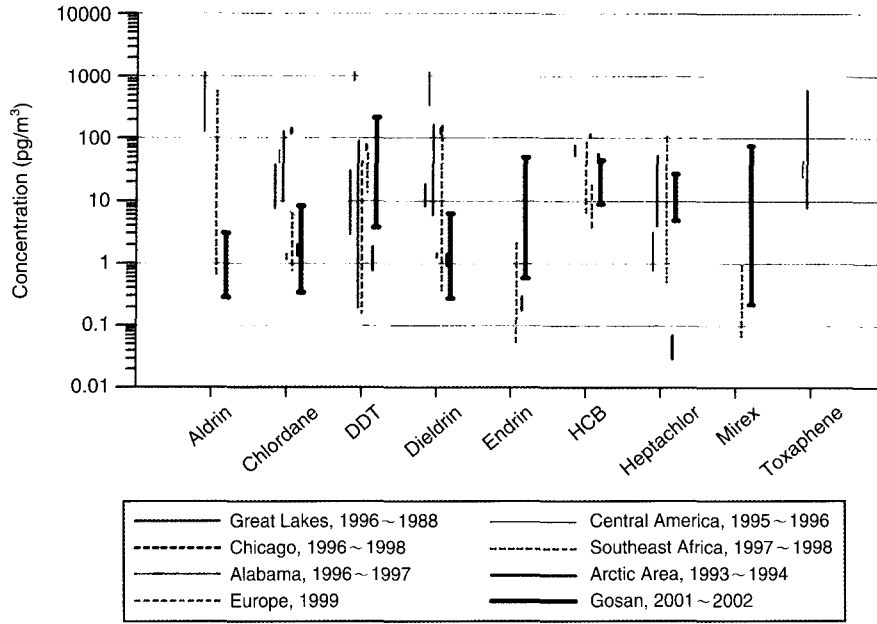


Fig. 4. Concentration levels of organochlorine pesticides at Gosan in comparison with those in other areas of the world. Concentration levels in other areas are from Buehler *et al.* (2001) for rural areas around the Great Lakes and Chicago, 1996~1998; Jantunen *et al.* (2000) for Alabama, 1996~1998; Berg *et al.* (2001) for Europe, 1999; Alegria *et al.* (2000) for Central America, 1995~1996; Karlsson *et al.* (2000) for southeast Africa, 1997~1998; Halsall *et al.* (1998) for the Arctic area, 1993~1994.

사한 수준이며, DDT는 현재 사용되고 있는 중앙아메리카보다는 낮으나 상당히 높은 수준이다.

4. 대기환경 특성

4.1 기준물질 농도와 역궤적

그림 5는 인접한 환경부 지구대기측정소에서 측정된 기준물질의 농도 변화이다. 1차 측정기간의 경우 기준물질이 함께 변하여 후반에는 모든 기준물질의 농도가 높는데 농도가 높은 후반은 그림 2에서 풍속이 낮은 기간이다. 본 논문에서는 초반 7일에 비하여 오염물질의 농도가 충분히 높은 11월 21일부터 24일까지 4일간을 오염시기로 지칭하였다. 2차 측정기간에는 초기와 중간 강우 때 다소 낮을 뿐 측정기간 내내 농도가 11월 1차 측정에 버금가게 높다. 4월 8일부터 10일에는 황사로 말미암아 PM₁₀의 농도가 350~520 µg/m³까지 상승하였으나 PM_{2.5}는

35~57 µg/m³으로 크게 높지 않다. 이는 황사에 따른 입자 증가가 주로 조대 입자에서 이루어진 때문으로 해석되나 Chun *et al.* (2001)과 전영신 등(1999)는 PM_{2.5}의 입경이 분리되는 2.5 µm 부근에서 특히 변화가 심함을 지적하고 있어 유의가 필요한 부분이기도 하다. 본 연구에서는 앞 부분의 9일에 비하여 PM₁₀의 농도가 특히 높았던 3일을 황사시기로 지칭하였다.

각 기간 중 오염물질 이동 특성을 알아보기 위하여 HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectories; Draxler, 2002)를 이용하여 고산 상공 1.5 km에 이르는 3일간의 역궤적을 조사하였다 (그림 6). 기상장으로는 2.5° × 2.5°, 6시간 간격의 미국 NOAA ARL (2002)의 FNL 데이터 세트를 사용하였다. 오전 9시와 오후 9시 하루 2차례 궤적을 조사하였는데, 측정이 오전 10시부터 다음 날 오전 9시까지 23시간 계속되었으므로 영향이 제한적일 수 있다고 판단되는 시작일의 오전 9시와 마지막 날 필터

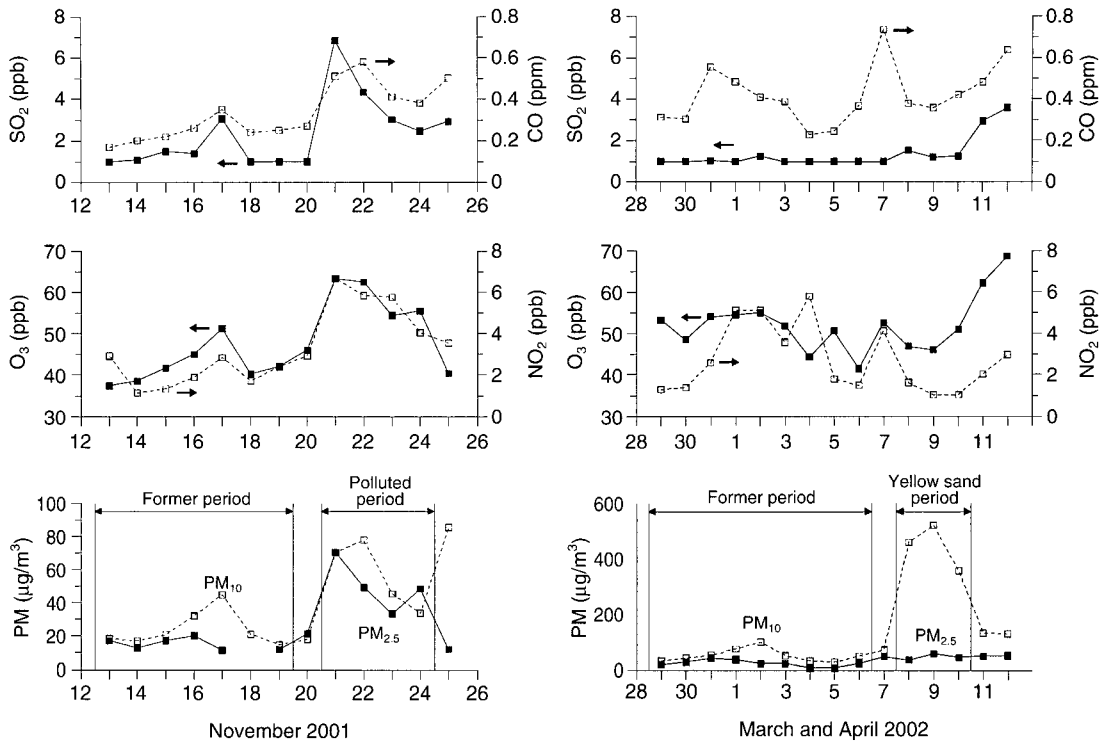


Fig. 5. Variations of criteria pollutants and PM_{2.5} along with the designation of polluted and yellow sand periods of November 2001 and spring 2002, respectively.

와 PUF를 수거한 오전 9시의 채적은 분석 대상에서 제외하였다. 이에 따라 2001년 11월 오염시기의 경우 실제 일수 n은 11월 21일부터 24일까지 4이나 21일 오후 9시부터 24일 오후 9시까지 2n-1=7개만을 유효채적으로 조사하였다.

2001년 11월 오염시기는 한반도를 비롯한 동북아시아의 광범위한 지역에 고기압이 정체되면서 발생하였다. 한반도 주변의 풍속이 전반적으로 낮아, 마지막 날 밤을 제외하고는 모든 채적이 산동반도 주변으로부터 한반도 남서쪽을 지나 매우 느리게 고산에 접근하고 있다(그림 6(a)). 이 기간 중에는 역시 마지막날 밤을 제외하고는 역채적이 지표 부근에서 출발하여 계속 낮은 고도를 지남에 따라 출발 지점뿐 아니라 이후에도 충분한 양의 오염물질이 유입되었을 수 있다(그림 6(b); 김상우 등, 2002).

2002년 봄 2차 측정의 전반부에는 이동성 고기압의 영향으로 고기압과 함께 한반도 주변의 대기 흐

름이 수시로 정체되었다. 2001년 11월 오염시기와 유사하게 다수의 채적이 오염물질 배출이 많은 중국 동부 해안지방의 지표부근에서 출발하여 낮은 고도를 느리게 이동하며 고산에 도달하였다. 4월 8일부터 10일은 3월 하순에 이어 대규모 황사가 우리나라를 지난 시기이다. 4월 8일에는 고비사막에서 발생한 먼지폭풍이 내몽고를 거쳐 우리나라로 유입되었으며 4월 9일에는 북경 북쪽 혼센다크 사지에서 황사가 유입되면서 먼지 농도가 더욱 상승하였다(인회진 등, 2002). 황사가 통과한 후 PM₁₀ 농도는 낮아졌으나 2001년 11월 오염시기와 유사하게 풍속이 낮아지고 중국 산동반도 부근으로부터 채적이 유입되면서 기체상 오염물질의 농도도 상승하고 있다(그림 5).

1, 2차 측정기간 중 오염물질 농도를 비교하면 황사가 지나간 2차 측정기간에 입자 농도가 높은 것은 당연하나 황사기간을 제외하여도 2차 측정기간의 평

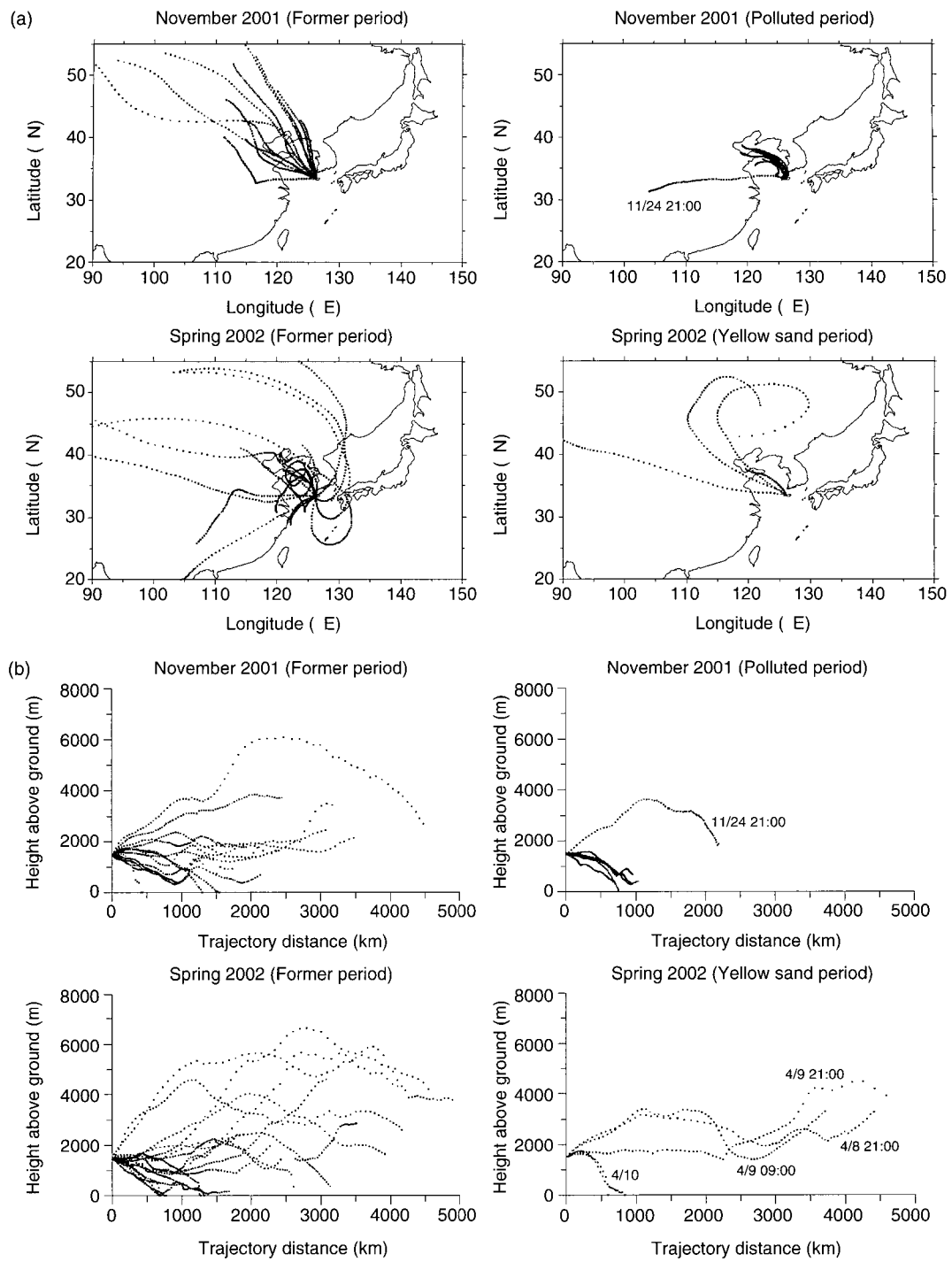


Fig. 6. Backward trajectories from Gosan in the polluted and yellow sand periods in comparison with those in the former periods of November 2001 and spring 2002, respectively. The location of the trajectory was calculated at 1-h intervals. (a) On the horizontal plane. (b) On the vertical plane.

균 PM_{10} 농도는 1차 측정기간보다 높다. 이는 3월 30일과 31일 지상에서는 관찰되지 않았으나 상층으로 황사가 지나가는 등 전반부 역시 황사의 영향권에 있었기 때문으로 추정된다(실제 4월 1일 풍하측인 일본 지상관측소에서는 황사가 보고되었다). PM_{10} 외 CO, 오존 등의 농도 역시 전체적으로 1차 측정기간보다 2차 측정기간에 높는데, 1차 측정기간에는 후반 오염시기에 주로 오염물질 농도가 높는데 비하여 2차 측정기간에는 고루 오염물질의 농도가 높기 때문이다.

1차 측정기간 후반 오염시기에 오염물질 농도가 높은 것은 그림 6에서 볼 수 있는 것과 같이 매우 낮은 풍속 조건에서 중국 산동반도부터 우리나라 남해안에 이르기까지 오염지역을 통과하며 오염물질이 적체되었기 때문이다. 2차 측정기간 전반부에도 유사한 상황이 틈틈이 관찰되었던 만큼 1차 측정기간의 오염시기 만큼은 아니라도 버금가는 수준의 오염 상황을 기대할 수 있으나, 실제 2차 측정 전반부의 오염물질 농도는 NO_2 와 오존이 높을 뿐 큰 차이는 아니지만 SO_2 , CO는 후반 황사시기의 평균이 오히려 높다. 황사시기에는 기류의 이동이 빠르므로 근거리의 영향으로 이들의 농도가 높아지기는 어려우며 아무래도 장거리 이동의 결과일 가능성이 크다. 그림 5에서 1차 측정기간에 비하여 2차 측정기간에 오염물질 농도 변화가 크지 않은 것은 후반 황사시기 뿐 아니라 전반부에도 장거리 이동이 영향을 미친 결과일 수 있다.

4.2 $PM_{2.5}$ 조성

그림 7은 1차 측정기간과 2차 측정기간의 $PM_{2.5}$ 의 조성을 비교한 것이다. 평균 질량농도는 2차 측정기간에 높으나 주로 기타 성분 때문이다. 이온의 합은 거의 비슷하나 1차 측정기간에는 NO_3^- , 2차 측정기간에는 Ca^{2+} 가 높은 것이 두드러지며, 탄소 성분은 대체로 1차 측정기간에 EC (elemental carbon)가 높다. 미세입자의 대표적 이온 성분인 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 는 모두 2차 측정기간에 약간 높는데 1차 측정기간 전반부의 농도가 매우 낮기 때문이다.

2001년 11월 1차 측정 후반의 오염물질 고농도는 이미 국내외적으로 중국으로부터 장거리 이동의 영향을 조사하기에 가장 적합한 장소의 하나로 인정받고 있는 고산에서 관찰되었다는 점에서 보다 상세히

내용을 알아볼 필요가 있다. 먼저 $PM_{2.5}$ 의 주요 이온 성분인 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 를 살펴보면 이들 사이의 당량비 $NH_4^+/(SO_4^{2-}+NO_3^-)$ 는 2001년 11월 오염시기에 0.58로 가장 낮다. 이 시기에 NH_4^+/SO_4^{2-} 당량비는 0.83에 불과하여 SO_4^{2-} 를 중화시키기에 충분치 않다. 그럼에도 상당한 양의 NO_3^- 가 추가되면서 산성도는 더욱 높아졌다. 사실 이 시기에 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 도 높지만 NO_3^- 는 1994년 7, 8월 Kim *et al.* (1998a)의 $0.89 \mu g/m^3$ ($< 1.3 \sim 3.24 \mu g/m^3$)는 물론 TSP를 분석한 1994년 3, 4월 Kim *et al.* (1998b)의 $1.47 \mu g/m^3$ ($0 \sim 4.88 \mu g/m^3$)이나 1992년부터 1995년까지 3년의 자료를 분석한 Chen *et al.* (1997)의 $1.2 \mu g/m^3$ ($0.1 \sim 10.2 \mu g/m^3$)과 비교하여도 매우 높은 수준이다.

$PM_{2.5}$ 중에서 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 가 함께 높아지면서 1차 측정기간 중에는 nss SO_4^{2-} 와 NO_3^- 사이의 상관 계수가 0.97로 매우 높다. 그러나 NH_4^+ 이 충분치 않은 상태에서 NO_3^- 는, 미세입자에 우선적으로 존재하는 SO_4^{2-} 와 경쟁을 하게 되는 까닭에 SO_4^{2-} 와의 상관계수는 Kim *et al.* (1998a)의 -0.74 와 같이 음이거나 Lee *et al.* (2001)의 0.50 과 같이 낮은 것이 보통이다. TSP의 경우도 Arimoto *et al.* (1996)이 1992년 4월부터 1993년 2월까지 측정 결과에서 0.78 로 비교적 높은 상관계수를 보고하였을 뿐 Kim *et al.* (1998a, b)과 Chen *et al.* (1997) 등에서는 -0.74 , 0.19 , 0.31 로 $PM_{2.5}$ 와 상황이 크게 다르지 않다.

2001년 11월 오염시기의 $PM_{2.5}$ 농도 변화는 배경 농도 측정장소로서의 특징보다는 도시지역의 특징에 가깝다. 무엇보다도 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 의 비가 0.89 로 입자의 대부분이 미세입자이다. NO_3^- 농도는 광화학 반응이 활발한 2001년 6월 KIST의 $11.02 \pm 6.22 \mu g/m^3$ 에 근접하고 있다 (Ghim *et al.*, 2002b). 1994년부터 1997년까지 수차례 측정된 EC 농도 중 가장 높은 것이 1994년 여름 $0.79 \mu g/m^3$ 이었던데 비하여 (Kim *et al.*, 2000) 11월 21일에는 $2.99 \mu g/m^3$ 까지 상승하였고, OC (organic carbon) 최고농도는 $7.26 \mu g/m^3$ 이었던데 비하여 같은 날 $9.86 \mu g/m^3$ 까지 상승하였다. 2001년 11월 21일의 EC, OC는 LA 지역 수준이며 EC가 서울보다 낮을 뿐이다 (Kim *et al.*, 1999).

이미 언급한 바와 같이 2001년 11월 오염시기는 매우 낮은 풍속 조건에서 근거리 도시지역의 영향이 집중되면서 나타난 결과로 해석할 수 있다. 2002년

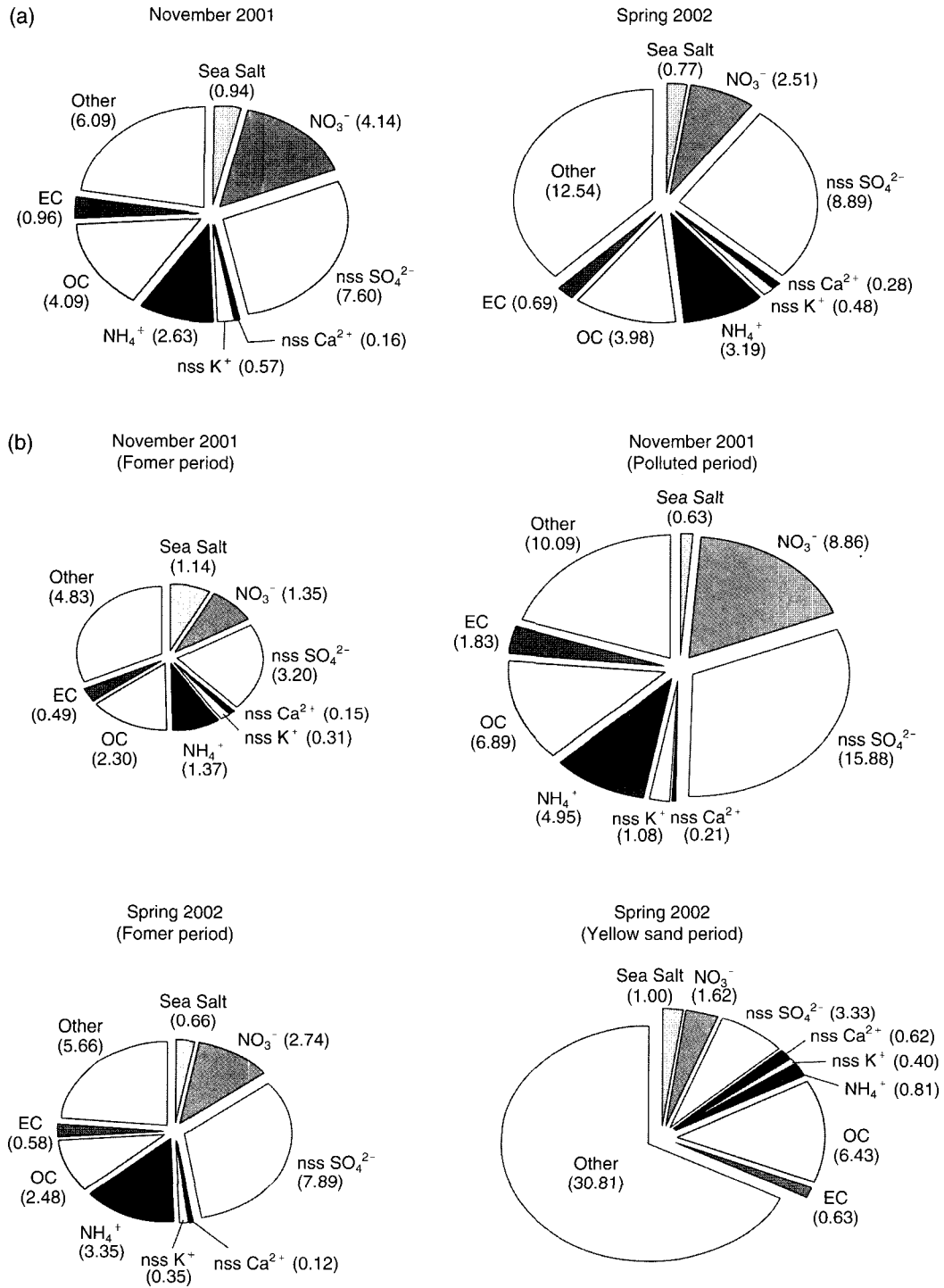


Fig. 7. Chemical composition of $\text{PM}_{2.5}$. Numbers in parentheses indicate concentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$. (a) Comparison between November 2001 and spring 2002. (b) Composition changes by period.

봄에도 유사한 대기환경 조건이 틈틈이 조성되면서 오염시기 만큼은 아니나 nss SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 등 주요 인위적 오염성분의 농도가 비교적 높다.

황사기간에는 대부분이 광물질인 기타 성분과 주로 토양 성분인 Ca²⁺가 매우 높고 OC도 2001년 11월 오염시기에 버금가게 높은 반면 SO₄²⁻, NO₃⁻ 등의 농도는 2001년 전반부에 상응할 만큼 낮다. 그러나 황사 직전인 4월 7일에는 nss SO₄²⁻의 농도가 23.11 µg/m³로, 오염시기에 가장 높았던 11월 21일의 22.81 µg/m³보다도 높았다. 결국 황사의 염기성 토양 성분에 의하여 산성 오염성분들이 세정되었을 가능성이 높으며, 이는 같은 시기 상류에 위치한 중국에서의 측정에서도 확인되고 있다(김영성 등, 2003). 그러나 황사가 오염성분에 미치는 영향은 황사의 규모와 이동 과정의 오염물질 분포 등에 따라 달라 Kim and Park (2001)은 조대 입자 뿐 아니라 PM_{2.5}에서도 황사 때 SO₄²⁻ 농도가 증가함을 보고하고 있다.

5. 잔류성 유기오염물질

5.1 PAHs

그림 8은 1, 2차 측정기간 중 PAHs 농도 변화이다. 전체적으로는 1차 측정기간 중 PAHs 농도가 높고 특히 오염시기에 농도가 높으며, 오염시기에는 11월 21일을 제외하고 기체상 성분의 농도가 입자상 성분만큼 높다. 그림 9의 성분별 분포를 보면 오염시기에 Phen의 증가율이 가장 크고 Ace, DBahA, BghiP, Ind 등이 뒤를 잇고 있다. 분자량이 큰 DBahA 등이 입자상에 주로 존재하면서 2.2~2.6배 증가한 데 비하여 저분자 성분인 Phen과 Ace는 기체상 성분이 각각 20배, 10배 증가하면서 총량도 16배, 3.4배 증가하였다. 반면 입자상으로만 존재하는 BkF와 BbF는 각각 1/3, 1/2로 감소하였다.

이들 성분 변화가 배출원의 변화를 의미할 수도 있으나 많은 PAHs 성분들이 불완전 연소과정에서 함께 배출되기 때문에 이를 추적하기는 쉽지 않다. PAHs 성분에 따라 배출원을 구분할 때 가장 보편적으로 이용되는 사실은 차량 배출의 영향이 클 때 BghiP의 농도가 높다는 것이다(Baek et al., 1991). 반면 석탄 연소에서는 BghiP의 농도가 비교적 낮아 입자 중 BaP/BghiP의 비를 이용하여 0.3~0.8일 때

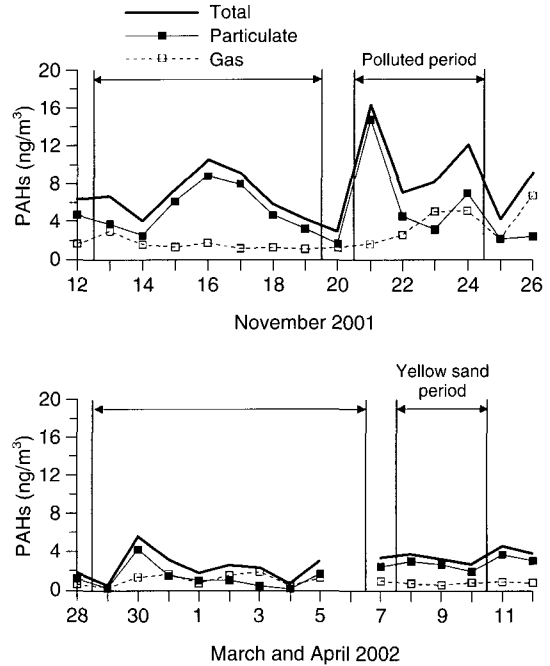


Fig. 8. Variations of PAHs during the measurement periods of November 2001 and spring 2002.

는 차량 배출이, 0.9~6.6일 때는 석탄 연소의 비중이 큰 것으로 해석한다(Simcik et al., 1999). 1차 측정시기 전반부에는 이들의 비가 0.94(평균; 범위는 0.72~1.24)이었던 반면 후반 오염시기에는 0.72(0.68~0.80)로 떨어져 오염시기 때 차량 배출의 영향이 커졌음을 짐작할 수 있다. 그밖에 경유차의 경우 휘발유 차량과 거의 비슷하나 BbF와 BkF의 비중이 큰 것으로 알려져 있는데(Simcik et al., 1999) 오염시기에 이들의 농도가 크게 감소하여 경유차의 영향이 감소하였을 수 있음을 암시하고 있다.

결국 오염시기에는 전반부에 비하여 석탄보다는 차량의 비중이, 경유차보다는 휘발유 차량의 비중이 컸던 것으로 추정된다. 그러나 보다 분명한 것은 Phen과 Ace 등 저분자 성분의 기체상 농도가 오염시기에 크게 높다는 점이다. PAHs가 주로 입자상 형태로 장거리 이동을 하고 기체상이 광분해가 용이하여 근거리에서 높은 점을 고려하면(USEPA, 2000), 저분자 성분의 높은 농도는 근거리 배출의 영향일 가능성이 크다. 그림 6에서는 당시의 궤적이 산동반도 주변에서 한반도 남서쪽을 지나 고산에 접근한 것

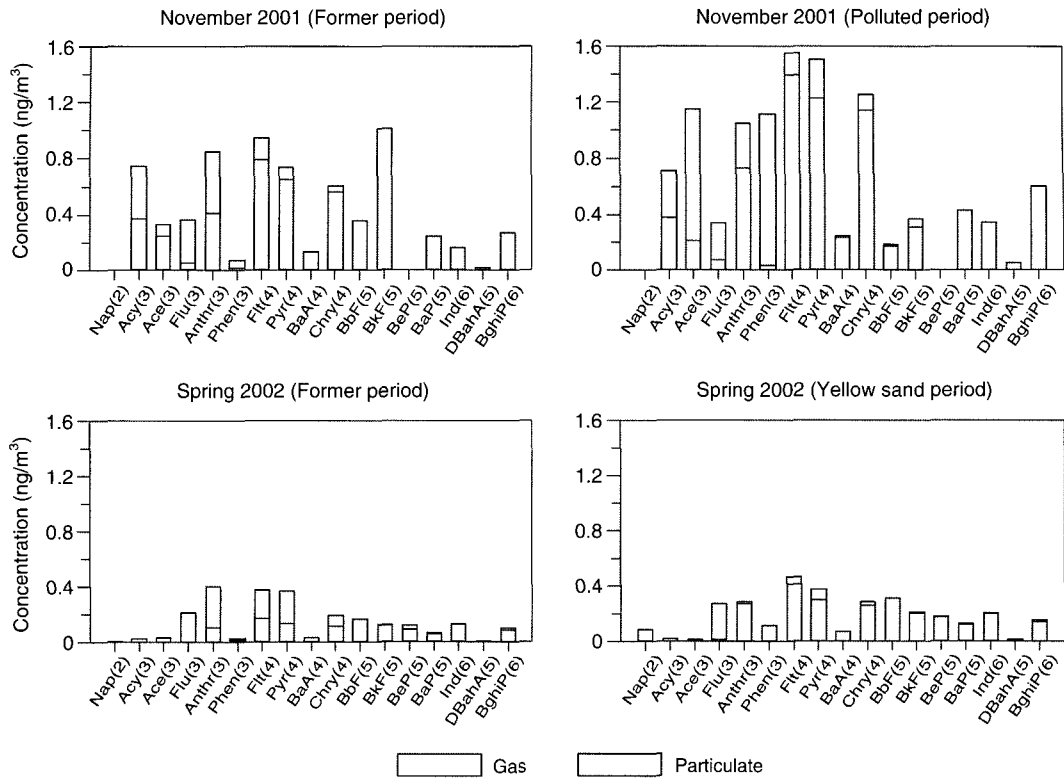


Fig. 9. Average distributions of PAHs by period.

으로 나타나 있으나 궤적이 이동 속도가 느리기 때문에 더욱 인근의 영향이 커졌고, 2001년 11월 오염시기에 직접적 영향을 준 배출원은 아마도 제주시나 멀어도 한반도 남서쪽을 넘어서지는 않을 것으로 생각된다. 차량의 비중이 그것도 휘발유 차량의 비중이 큰 것으로 나타났던 것도 이와 같이 인근 도시지역의 영향이 커지면서 나타난 현상으로 이해할 수 있다.

2002년 봄의 PAHs 농도는 2001년 가을에 비하여 크게 낮는데 주로 난방연료 사용이 감소한 때문으로 해석된다. 그림 5에서 2001년 11월 오염시기를 제외하여도 2차 측정기간 중 SO₂가 1차 측정기간에 비하여 낮은 것도 이 때문으로 이해할 수 있다. 2차 측정기간은 1차 측정기간에 비하여 Acy, Ace, Phen 등 저분자 성분이 낮으며, Acy, Ace는 기체상보다 입자상 농도가 3배 이상 더욱 낮다. 오염시기와 황사시기를 배제하고 1, 2차 측정의 전반부만을 비교하여도 Acy, Ace가 낮은 것은 동일하나, Phen은 다른 성분

에 비하여 크게 낮지 않다.

2002년 봄 전반부와 황사기간을 비교하면 전반부에는 기체상이, 후반 황사시기에는 입자상 농도가 높다. 그러나 전체적으로 입자상의 분율이 높은 까닭에 총량은 황사시기에 32% 많다. BaP/BghiP의 비는 전반부가 0.68 (0.56~0.76), 황사시기가 0.86 (0.84~0.88)으로 황사시기에 석탄 배출의 영향이 큰 것으로 나타나 장거리 이동의 영향이 컸음을 암시하고 있다. BeP/BaP 비는 광화학적으로 안정된 BeP와 반응성이 큰 BaP의 비를 조사함으로써 기단이 얼마나 오래되었는가를 추정하게 되는데 (Zheng *et al.*, 2000; Panther *et al.*, 1999) 전반부에는 1.71 (1.39~2.00), 후반부에는 1.43 (1.33~1.52)로 황사시기에 기단이 빠르게 이동하였음을 나타내고 있다. 황사 때 PAHs 변화를 조사한 연구는 찾기 힘들다. 박찬구 등 (2001)은 2000년 봄 서울 양재동에서 측정한 결과 Chry, BbF, BkF가 주요 성분이었으며, 황사시기에 이들의

분율이 더욱 커짐을 관찰하였으나 2002년 봄 고산의 측정에서는 이와 같은 현상은 발견되지 않았다.

5.2 다이옥신, co-PCBs

그림 10은 1, 2차 측정기간 중 다이옥신/퓨란의 농도 변화이다. 다른 오염물질과 달리 3일 평균을 측정하여 정확히 일치시킬 수는 없으나 1차 측정의 경우 기준물질 및 PAHs 등과 변화가 유사하여 배출원이 다르지 않음을 보여주고 있다. 2, 3, 7, 8-TCDD (tetrachlorodibenzo-p-dioxin)의 독성을 기준으로 한 독성등가 농도 역시 동종체 분포에 따라 다소의 차이는 있으나 질량 농도와 크게 다르지 않다. 2002년 봄의 농도는 2001년 11월 1차 측정의 오염시기보다 약간 낮은 정도이며, 황사시기의 농도는 전반부에 비하여 질량 농도는 큰 차이가 없는 반면 독성등가 농도는 40% 가까이 낮다.

다이옥신의 대기 중 농도는 대략 벽지 (remote site)가 0.5 pg/m³ 미만, 전원지역이 0.5~4 pg/m³, 도시나 공업지역이 10~100 pg/m³이며, 독성등가 농도

로는 벽지 10 fg TEQ/m³ 미만, 전원지역 20~50 fg TEQ/m³, 도시/공업지역 100~400 fg TEQ/m³ 정도이다 (Lohmann and Jones, 1998). 1차 측정기간 전반부의 다이옥신 농도는 각각 0.29 pg/m³, 9.6 fg TEQ/m³로 벽지 수준으로 인정할 수 있으나, 다른 농도는 전원지역 중 낮은 수준이다.

그림 11은 동종체별 농도 분포이다. 질량 농도의 경우 염소수가 증가할수록 퓨란은 농도가 감소하고 다이옥신은 증가하는 것이 보통이다 (Lohmann and Jones, 1998). 그러나 그림 11에서 퓨란은 어느 경우나 염소수가 증가할수록 농도가 증가하여 상반된 경향을 보이고 있다. 그러나 서울, 인천을 측정한 Kim *et al.* (2001)에서도 염소 수에 따라 퓨란의 농도가 일률적으로 증가하는 경향은 보이지 않으며, Oh *et al.* (2001)의 입자상 농도에서는 OCDF를 제외하고는 본 측정과 같이 염소수가 많아질수록 농도가 증가하고 있다. 독성등가 농도는 일반적으로 PeCDF (구체적으로는 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF)의 기여도가 가장 큰데, 그림 11에서도 동일하다.

그림 10에서 시기별로 질량 농도와 독성등가 농도가 차이를 보이는 것은 그림 11을 보면 각각 주로 OCDD와 PeCDF 때문이다. 그러나 질량농도가 가장 높은 것은 2001년 11월 오염시기이나 OCDD는 2002년 봄 황사시기에 가장 높으며, 오염시기에는 OCDD 외 퓨란의 농도가 높다. 각각의 시기는 나름대로 특성을 지니고 있는데, 이를 정리하면

(1) 2001년 11월 전반부 - 질량 농도와 독성등가 농도가 모두 낮다.

(2) 2001년 11월 오염시기 - 질량 농도와 독성등가 농도가 모두 높다. 퓨란의 기여도가 큰데, 질량 농도에서는 염소 수가 증가할수록 기여도가 큰 경향이 뚜렷하며, 독성등가 농도에서는 PeCDF 외 TCDF, HxCDF 등의 기여도도 크다.

(3) 2002년 봄 전반부 - 질량 농도와 독성등가 모두 2002년 11월 오염시기보다는 낮으나 차이가 크지 않다. 질량 농도에서는 OCDD, 독성등가 농도에서는 PeCDF의 비중이 크다.

(4) 2002년 봄 황사시기 - 질량 농도는 전반부보다 다소 낮으나 OCDD의 농도는 오히려 높다. 독성등가 농도에서는 PeCDF의 농도저하가 뚜렷하다.

(1)-(4)의 비교에서 두드러진 것은 (2) 오염시기에 퓨란의 기여도와 (4) 황사시기에 OCDD의 높은 농

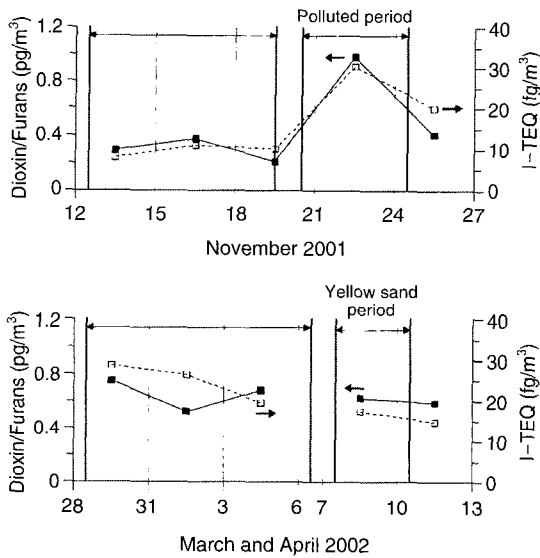


Fig. 10. Variations of dioxin/furans during the measurement periods. Thin vertical lines denote a 3-day period for a composite average. No data on April 6 in 2002 was because of missing a sample. I-TEQ stands for the international toxic equivalent concentration based on the International Toxic Equivalency Factors (I-TEF) proposed by NATO/CCMS (1988).

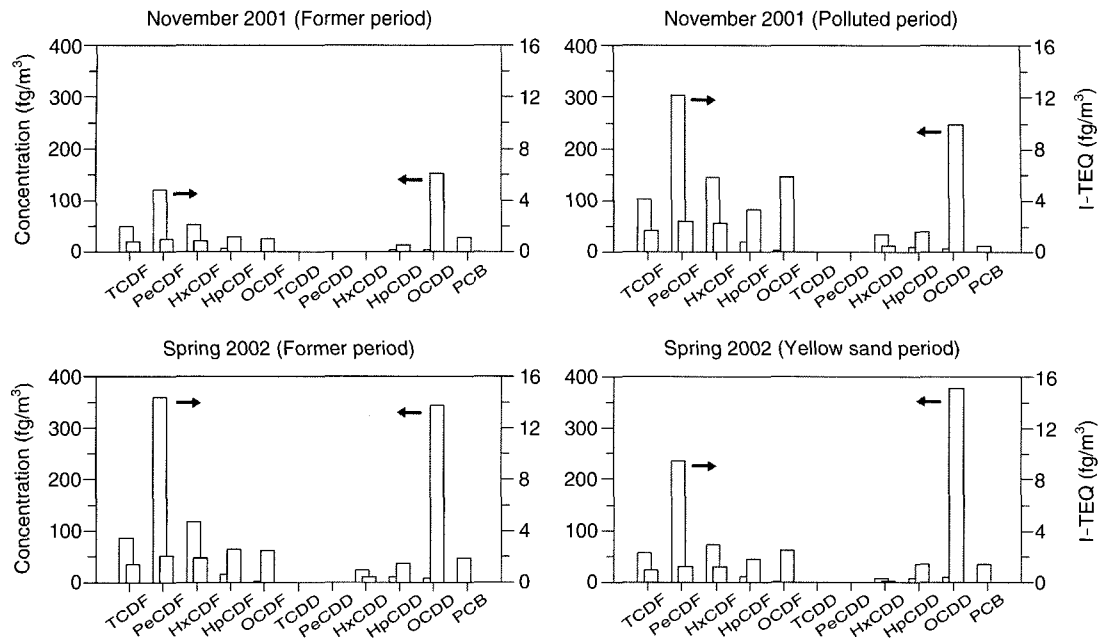


Fig. 11. Average distributions of dioxin/furans homologue groups by period.

도이다. 퓨란에 대하여서는 다이옥신보다 반감기가 2 배 정도 크며 OCDD는 미세입자에 주로 존재하는 것으로 알려져 있다(Lohmann and Jones, 1998). 그러나 이와 같은 이들의 특성은, 근거리 배출의 영향이 의심되는 오염시기와 미세입자보다 조대입자의 증가 폭이 큰 황사시기의 경향과 일치하지 않는다는 점에서 향후 지속적인 관찰이 필요하다.

PCB 77, 126, 169의 질량 농도는 다이옥신의 약 1/2이나 독성등가 농도는 약 7% 수준이다. 2001년 오염시기에 독성등가 농도가 가장 낮아 고산 인근에 이들 PCB 배출의 영향은 작은 것으로 추정된다.

5.3 유기염소 살충제

그림 12는 유기염소 살충제의 시기별 농도이다. 지금까지 여타 오염물질과는 변화 모습이 전혀 다르다. 그림 4에서는 고산에서 헵타클로와 DDT 농도가 비교적 높은 것으로 나타나 있는데, 그림 12를 보면 DDT가 높은 것은 주로 2002년 봄 측정의 전반부 때문이며, 보다 구체적으로는 4월 2일에 493 pg/m³까지 상승하였기 때문이다. 황사시기가 지난 다음이어서 그림 12에는 포함되지 않았으나 4월 12일에도

DDT는 765 pg/m³까지 상승하였다. 2001년 11월 측정 때에는 전반부 때 2일간 입자상 DDT가 관찰되었을 뿐이지만 2002년 봄 측정 때에는 15일 중 9일에서 기체상 DDT가 관찰되었으며, 그러나 황사시기에는 관찰되지 않았다.

봄철에 기체상 DDT가 빈번하게 검출된 것은 인근에서 DDT가 사용되었거나 과거에 사용되었던 DDT가 토양이나 수중에 침적되었다가 휘발된 것일 수 있다. 후자의 경우라면 기체상 농도는 기온과 기체 분압 사이의 관계를 나타내는 Clausius-Clapeyron 식에 의하여

$$\ln C \sim 1/T \tag{1}$$

로 표시될 수 있으며, 이때 T는 절대온도이다(Buehler et al., 2001). 그림 13은 봄철 기체상 DDT를 식(1)에 의하여 plotting한 결과이다. 상관계수가 -0.58로 다른 물질에 비하여 상관성이 커서 일단 가능성은 생각할 수 있다. 그러나 2001년 11월과 기온 차이가 크지 않았음에도(그림 2) 이 때에는 기체상 DDT가 검출되지 않았으며, 그림 13에서도 검출한계 이하의 값을 제외한 채 식(1)을 적용하였을 때에는 상관계

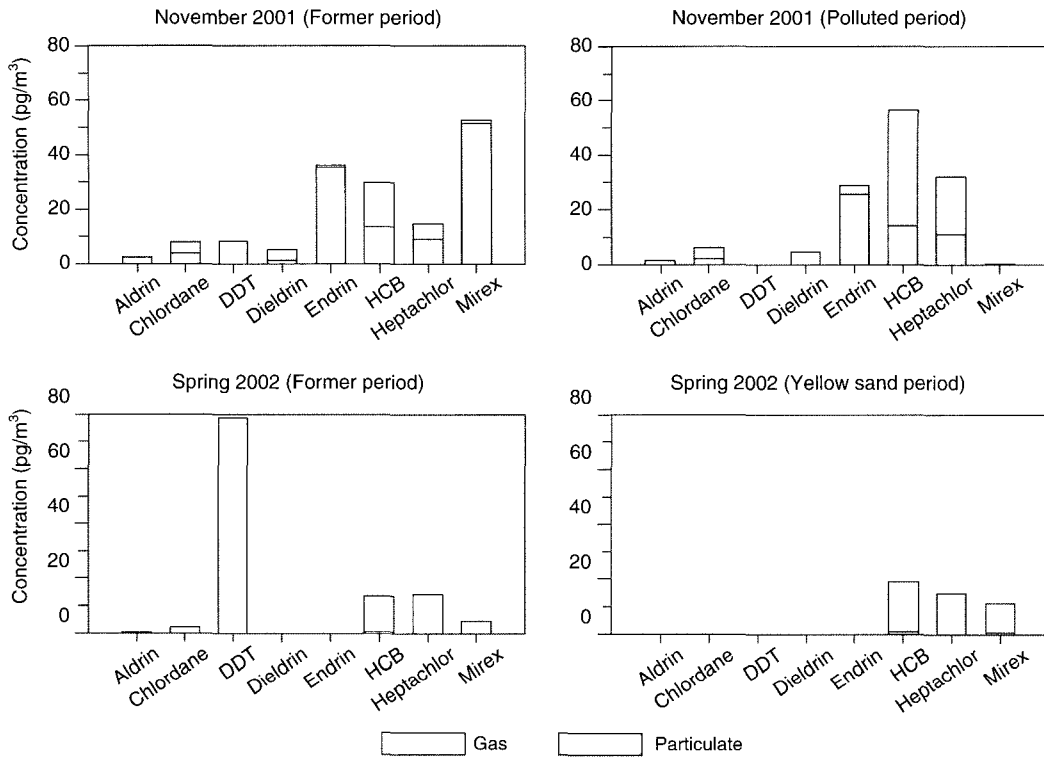


Fig. 12. Average concentrations of organochlorine pesticides by period.

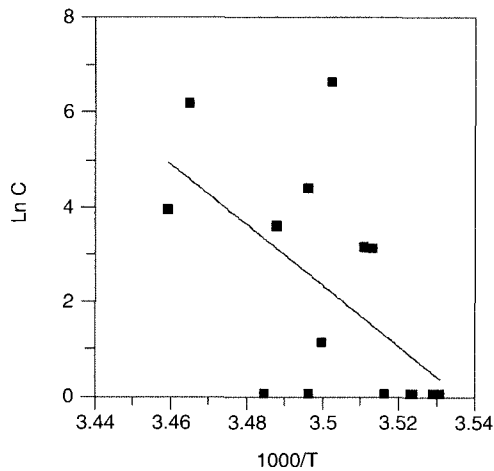


Fig. 13. Clausius-Clapeyron plot of $\ln C$ (concentration in pg/m^3) vs. $1000/T$ (ambient temperature in $^\circ\text{K}$) for gaseous DDT during the measurement period of spring 2002. Seven data at the bottom show concentrations below the detection limit that are assumed one-half the detection limit ($1.07 \text{ pg}/\text{m}^3$).

수가 -0.34 로 떨어져 아직 신뢰할 수 있는 단계는 아니다.

DDT 외에는 2001년 11월의 HCB와 헵타클로라식(1)에 의한 상관계수가 -0.56 과 -0.57 로 비슷하다. 그러나 헵타클로르는 2002년 봄철 측정 때 기체상 농도가 검출되지 않았고(그림 12), HCB는 클로테인과 함께 두 차례의 측정에서 모두 기체상 농도가 검출된 물질이나 두 차례 측정을 모두 고려하였을 때 상관계수가 거의 0으로 떨어져 두 물질 모두 Clausius-Clapeyron식에 의한 휘발을 이야기하기에는 아직 이르다. 그러나 주로 2002년 봄 전반부에 농도가 높은 DDT와 달리 헵타클로르는 기체상이든 입자상이든 지속적으로 일정 수준의 농도가 검출되고 있다는 점에서 유의가 필요하다.

6. 오염물질 변화의 상관성

2001년 11월 오염시기에는 대부분 오염물질이 함

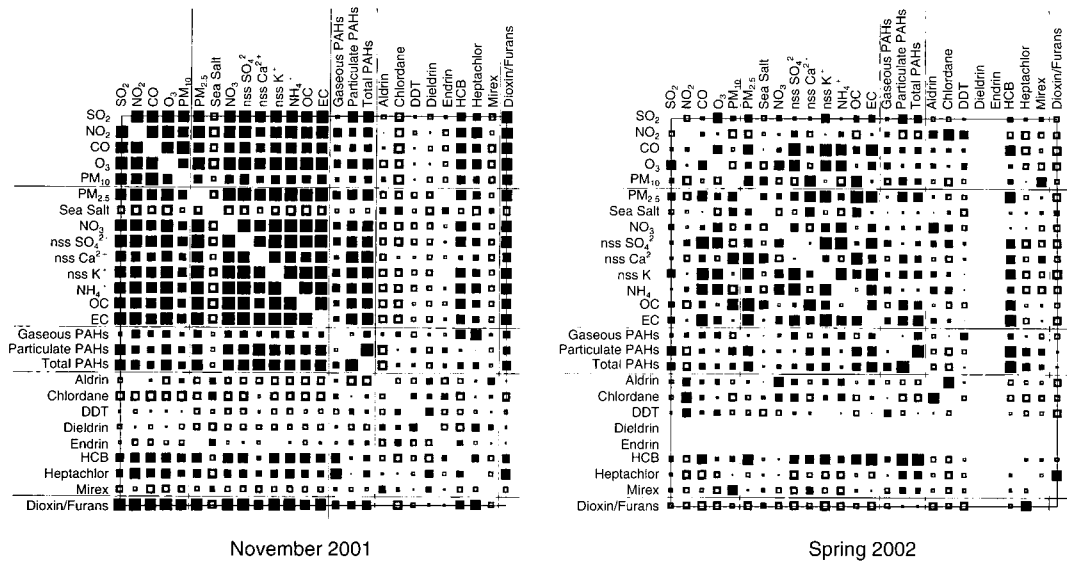


Fig. 14. Correlation between pollutants. Pollutants are grouped into five categories such as criteria pollutants, PM_{2.5}, PAHs, organochlorine pesticides, and dioxin/furans. Solid symbols denote a positive correlation and open symbols denote a negative correlation. The size of symbols is proportional to the absolute value of the correlation coefficient. Note that the diagram is symmetric about the diagonal.

게 높아진 시기이다. 그림 14의 2001년 11월 오염물질 사이의 상관도에서는 이와 같은 경향이 뚜렷하다. 보통 연소시설로부터 갓 배출된 플룸의 영향을 받는 지역에서는 기준물질 사이에서도 1차 오염물질인 SO₂, CO와 오존이 역의 상관성을 보이기 쉬운데, 이는 SO₂, CO 등과 함께 배출되는 NO가 주변의 오존을 파괴하기 때문이다. 그러나 플룸이 NO의 추가 배출이 없이 비교적 청정한 지역을 이동할 때에는 인근에서 공급되는 VOC (volatile organic compounds)와 함께 오존을 생성시키게 되어 1차 오염물질과 오존은 정의 상관관계를 나타내게 된다 (Sillman, 1999). 이에 따라 김영성 등 (2003)은 덕적도에서 측정된 SO₂와 오존의 상관성을 조사함으로써 국지 배출과 외부 유입의 영향을 구분하고자 하였다.

그림 14의 2001년 11월 측정기간에는 5개 기준물질과 해염을 제외한 PM_{2.5} 성분 모두가 정의 상관성을 보임으로써 오염물질들이 외부로부터 유입되는 가운데 오존과 PM_{2.5} 등 2차 오염물질들이 생성되었음을 나타내고 있다. 이와 같은 상황은 PAHs와 다이옥신의 경우도 마찬가지이다. 유기염소 살충제 중에서는 HCB와 헵타클로가 같은 경향을 보여 배출

원이 유사한 지역에 있을 수 있음을 보여주고 있다. 정의 상관관계에 있는 물질 중 기체상 PAHs의 상관성이 다소 낮은 것은 다른 물질에 비하여 반응성이 큰 때문으로 추정된다.

2002년 봄의 측정에서는 2001년 11월과 같은 일관된 경향을 발견하기 힘들다. 그러나 오존이 SO₂, CO와 상관성이 높아, 2002년 봄 역시 외부로부터 오염물질이 유입되는 가운데 광화학 반응이 일어난 것으로 해석된다. 오존은 PM_{2.5} 중에서는 nss SO₄²⁻, NH₄⁺ 등과 함께 바이오매스의 연소과정에서 주로 배출되는 K⁺와 상관성이 크다. 반면 황사와 연관이 많은 Ca²⁺는 PM₁₀, PM_{2.5} 등과 함께 OC와 상관성이 큰 반면 오존, NO₂, NO₃⁻, NH₄⁺와 역의 상관관계에 있고 nss SO₄²⁻와 상관성이 거의 없다. 따라서 Ca²⁺를 황사의 지표물질로 본다면 황사는 광화학 반응과 역의 상관관계에 있거나 상관성이 없다. 황사기간에 OC가 높음은 앞서서도 지적하였는데, 중국에서의 배출이 많아 1차로 이를 의심할 수 있으나 확인이 필요하다 (김진영 등, 2003).

기체상 PAHs는 SO₂와 함께 대부분의 입자 성분과 역의 상관관계에 있는 반면 NO₂, CO, 오존, EC

등과 정의 상관관계에 있는데, 기체상 PAHs의 높은 반응성을 감안하면 NO₂, CO, EC들이 주로 인근으로부터 유입된 데 비하여 SO₂와 대부분의 입자 성분은 상대적으로 먼 곳으로부터 유입되었을 수 있다. PAHs와 엘드린 등 상당수의 유기염소 살충제가 기준물질과 상관성을 보인 반면 2001년 11월과 달리 다이옥신은 기준물질과 역의 상관관계에 있다. 2002년 봄의 다이옥신은 해염, 헥타클로와만 정의 상관관계에 있다. HCB는 1, 2차 측정 모두에서 PM_{2.5} 등 다른 오염물질과 상당한 상관성을 보이고 있다.

7. 결 론

2001년 11월과 2002년 봄 각각 약 2주간의 측정 결과를 비교 분석하였다. 2002년 11월에는 후반부 대부분 인위적 기원 오염물질의 농도가 높아진 오염시기가, 2002년 봄에는 후반부 대규모 황사가 각각 특징적이었다.

2002년 11월 오염시기는 제주시를 포함한 근거리 배출의 영향 때문으로 추정되었는데, 당시 동북아시아에 광범위하였던 고기압에 의한 낮은 풍속과 역제적 분석, 그리고 저분자 PAHs 성분의 높은 기체상 농도 등으로 확인할 수 있었다. 오염시기 당시 고산의 PM_{2.5} 주요 성분의 농도는 배경농도 측정지역이라기보다는 도시지역에 가까웠으며, 1, 2차 측정의 다른 시기에 비하여 기준물질, PM_{2.5}, 잔류성 유기오염물질 등 대부분 오염성분 농도가 가장 높았다. 그럼에도 외부로부터 오염된 공기가 유입되는 가운데 광화학 반응이 일어난 까닭에, 갓 배출된 NO가 오존을 파괴하면서 나타나는 1차 오염물질과 오존 사이의 역의 상관관계 대신 정의 상관관계가 형성되었다.

2002년 봄 측정기간에는 황사시기에 입자 농도가 크게 상승한 것을 제외하고는 전체적으로 오염물질의 농도 변화가 크지 않았다. 황사시기에 PM_{2.5} 중 SO₄²⁻, NO₃⁻ 등 인위적 오염성분의 농도가 측정기간 중 가장 청정하였던 2002년 11월 전반부에 상응할 만큼 낮은 것도 이례적이었다. PAHs는 2001년 11월에 비하여 낮았으며, 황사 때는 입자상 성분의 농도가 증가하였다. 다이옥신은 2001년 11월 오염시기보다는 낮았으나 2002년 봄에 대체로 높은 수준이었고 황사시기에는 전반부에 비하여 독성등가 농도 저

하가 뚜렷하였다. 유기염소 살충제 중에서는 2002년 봄 전반부에 기체상 DDT가 자주 검출되었으며, Clausius-Clapeyron 식에 의한 토양 등으로부터 휘발 가능성도 예상되었다.

1, 2차 측정 동안 PAHs는 연소과정에서 배출되는 만큼 대체로 기준물질 등 기존 오염물질과 같은 변화를 보였다. 다이옥신은 2001년 11월에는 PAHs 등과 유사하였으나 2002년 봄에는 전혀 다른 경향을 나타내었다. 일부 유기염소 살충제의 경우 토양으로부터 휘발 등을 가상할 수 있으나 현재 사용에 의한 배출 가능성을 배제할 수 있는 형편은 아니었다.

본 연구의 측정이 이루어진 고산은 1990년대 지속적 측정의 결과로, 2001년 봄 ACE-Asia 측정에서도 super site로 이용되는 등 국내외적으로 중국으로부터 오염물질 장거리 이동을 조사하기에 가장 적합한 장소의 하나로 인정받고 있다. 그러나 2001년 11월 오염시기에 관찰된 도시수준의 오염농도는, 고산에서의 측정일지라도 인근 배출의 영향이 클 수 있음을 의미하는 것이기에 향후 보다 면밀한 조사가 필요할 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 과제번호 2001-44001-8인 환경부 차세대핵심환경기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비를 지원하여 주신 관계자 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 공부주, 한진석, 문광주, 안준영, 정다위, 이석조, 김정은, 김영준(2002) 제주도 고산에서의 PM_{2.5}/PM₁₀ 성분 특성 분석, 한국대기환경학회 춘계학술대회, 11월 8-9일, 서라벌대학교.
- 기상청(2001) 1971-2000 한국기후포.
- 김상우, 원재광, 이병일, 윤순창(2002) 제주 고산에서의 에어로졸 수직분포 및 유입경로 연구, 한국대기환경학회 춘계학술대회, 4월 26~27일, 서울시립대학교.
- 김영성(2003) 대기 중 잔류성 유기오염물질과 중금속의 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 19, 113-132.
- 김영성, 김진영, 문길주, 한진석, 김영준, 윤순창, 김용표, 강창

- 회, 권성안(2003) 제주도 고산에서의 미량독성 유해물질 측정, 한국대기환경학회 춘계학술대회, 5월 22~24일, 한양대학교.
- 김영성, 이승복, 김진영, 배귀남, 문길주, 원재광, 윤순창(2003) 1999년 4월부터 2000년 6월까지 황해 덕적도에서 관찰된 대기오염물질 변화 특성, 한국대기환경학회지, 19(4), 347-361.
- 김진영, 김영성, 원재광, 윤순창, 우정현(2003) Models-3/CMAQ을 이용한 동북아지역 가스상 및 입자상 오염물질 분포 특성 조사, 한국대기환경학회 춘계학술대회, 5월 22~24일, 한양대학교.
- 박찬구, 어수미, 기원주, 김기현, 모세영(2001) 황사가 서울시 대기 중 PAHs 농도에 미치는 영향, 한국대기환경학회지, 17(2), 179-192.
- 백성욱(1999) 대기 중 다환방향족 탄화수소 - 환경학적 고찰, 한국대기환경학회지, 15, 525-544.
- 여현구, 최민규, 천만영, 김태욱, 선우영(2002) 서울 대기 중 PCBs의 농도 의존성, 한국대기환경학회, 18(3), 193-204.
- 인희진, 이은희, 박순웅(2002) 2002년 봄철 중관측소에서 먼지발생 보고 분석, 한국대기환경학회 추계학술대회, 11월 8~9일, 서라벌대학교.
- 전영신, 김지영, 최재천, 신도식(1999) 황사시 서울과 안면도의 대기 중 에어로졸 수농도 특성, 한국대기환경학회지, 15(5), 575-586.
- 정 용, 김신도, 박중세, 김윤신(연구책임자)(1997) 대기오염물질의 위해성 평가 및 관리 기술, 9-6-1, 제2단계 1차년도 연차보고서, 연세대학교 환경공해연구소, 환경부.
- 최민규, 여현구, 김태욱, 천만영, 선우영(2002a) 교외지역에서 대기 중 Hexachlorocyclohexane의 농도분포 및 온도 의존성, 한국대기환경학회, 18(3), 183-192.
- 최민규, 여현구, 천만영, 선우영(2002b) 도시 대기 중 유기염소계 살충제의 농도수준 및 배출 특성, 한국대기환경학회, 18(4), 275-284.
- 한진석, 정다위, 문광주, 최덕일, 안준영, 김영준, 류성윤(2002) 제주도 고산에서의 PM_{2.5} 성분 측정, 한국대기환경학회 춘계학술대회, 4월 26~27일, 서울시립대학교.
- 홍민선, 이상훈, 이동섭, 강창희, 박경윤(1992) 제주도 고산에서의 대기오염물질 측정 및 분석에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(4), 257-261.
- Alegria, H.A., T.F. Bidleman, and T.J. Shaw (2000) Organochlorine pesticides in ambient air of Belize, Central America, Environ. Sci. Technol., 34, 1953-1958.
- Arimoto, R., R.A. Duce, D.L. Savoie, J.M. Prospero, R. Talbot, J.D. Cullen, U. Tomza, N.F. Lewis, and B.J. Ray (1996) Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A, J. Geophys. Res., 101, 2011-2023.
- ARL (Air Resources Laboratory) (2002) Gridded Meteorological Data Archives, National Oceanic and Atmospheric Administration, URL <http://www.arl.noaa.gov/ss/transport/archives.html> (accessed in November 2002).
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2001) Toxicological Profile Information Sheet, URL <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/> (accessed in May 2002).
- Baek, S.O. and R. Perry (1996) Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere, Environ. Eng. Res., 1, 43-54.
- Baek, S.O., R.A. Field, M.E. Goldstone, P.W. Kirk, J.N. Lester, and R. Perry (1991) A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior, Water, Air, and Soil Pollution, 60, 279-300.
- Berg, T., A.-G. Hjellbrekke, and R. Larsen (2001) Heavy metals and POPs within the EMEP region, 1999, EMEP/CCC-Report 9/2001, Norwegian Institute for Air Research, URL <http://www.nilu.no/projects/ccc/reports/ccc9-2001.pdf> (accessed in February 2002).
- Buehler, S.S., I. Basu, and R.A. Hites (2001) A comparison of PAH, PCB, and pesticide concentrations in air at two rural sites on Lake Superior, Environ. Sci. Technol., 35, 2417-2422.
- Chen, L.-L., G.R. Carmichael, M.-S. Hong, H. Ueda, S. Shim, C.H. Song, Y.P. Kim, R. Arimoto, J. Prospero, D. Savoie, K. Murano, J.K. Park, H.-G. Lee and C. Kang (1997) Influence of Continental Outflow events on the Aerosol Composition at Cheju Island, South Korea, J. Geophys. Res., 102, 28551-28574.
- Chun, Y., K.-O. Boo, J. Kim, S.-U. Park, and M. Lee (2001) Synopsis, transport, and physical characteristics of Asian dust in Korea, J. Geophys. Res., 106, 18461-18469.
- Coleman, P.J., R.G.M. Lee, R.E. Alcock, and K.C. Jones (1997) Observations on PAH, PCB, and PCDD/F trends in U.K. urban air, 1991~1995, Environ. Sci. Technol., 31, 2120-2124.
- Draxler, R.R. (2002) HYSPLIT_4 User's Guide (Online Version), NOAA Technical Memorandum ERL ARL-230, URL <http://www.arl.noaa.gov/data/models>

- /hysplit4/win95/user_guide.pdf (accessed in November 2002).
- Fellin, P., L.A. Barrie, and D. Muir (1997) Monitoring of selected organochlorine and polycyclic hydrocarbon compounds in *Arctic air*, In *Atmospheric Deposition of Contaminants to the Great Lakes and Coastal Waters*, Edited by J.E. Baker, SETAC Technical Publications Series, SETAC, Pensacola, Flor., Chap. 14.
- Ghim, Y.S., J.Y. Kim, S.-G. Shim, and K.-C. Moon (2002a) A commentary on air pollution monitoring programs in Korea, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 18(E), 21-28.
- Ghim, Y.S., E.J. Im, J.Y. Kim, Y.J. Kim, and D.Y. Lim (2002b) Measurements of NMHC and Fine Particles in Seoul, Korea in June 2001, Joint CACGP/IGAC 2002 International Symposium, September 18~25, Crete, Greece.
- Halsall, C.J., R. Bailey, G.A. Stern, L.A. Barrie, P. Fellin, D.C.G. Muir, B. Rosenberg, F.Ya. Rovinsky, E.Ya. Kononov, and B. Pastukhov (1998) Multi-year observations of organohalogen pesticides in the Arctic atmosphere, *Environmental Pollution*, 102, 51-62.
- IGAC (International Global Atmospheric Chemistry) ACE-Asia (Asian-Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment) (2001), URL <http://saga.pmel.noaa.gov/aceasia/> (accessed in December 2001).
- Jacob, D.J., J.A. Logan and P.P. Murti (1999) Effect of rising Asian emissions on surface ozone in the United States, *Geophys. Res. Letters*, 26, 2175-2178.
- Jantunen, L.M.M., T.F. Bidleman, T. Harner, and W.J. Parkhurst (2000) Toxaphene, chlordane, and other organochlorine pesticides in Alabama air, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 5097-5105.
- Karlsson, H., D.C.G. Muir, C.F. Teixeira, D.A. Burniston, W.M.J. Strachan, R.E. Hecky, J. Mwita, H.A. Bootsma, N.P. Grift, K.A. Kidd, and B. Rosenberg (2000) Persistent chlorinated pesticides in air, water, and precipitation from the Lake Malawi area, southern Africa, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4490-4495.
- Kim, B.-G. and S.-U. Park (2001) Transport and evolution of a winter-time Yellow sand observed in Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 3191-3201.
- Kim, Y., S.Y. Lee, M. Kim, and S.D. Kim (2001) The survey of PCDDs and PCDFs in the ambient air of the urban and industrial sites in Korea, 1998~1999, *Chemosphere*, 43, 501-506.
- Kim, Y.P., J.H. Lee, N.J. Baik, J.Y. Kim, S.-G. Shim, and C.-H. Kang (1998a) Summertime characteristics of aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 32, 3905-3915.
- Kim, Y.P., K.C. Moon, and J.H. Lee (2000) Organic and elemental carbon in fine particles at Kosan, Korea, *Atmospheric Environment*, 34, 3309-3317.
- 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, 2751-2758.
- Kim, Y.P., S.-G. Shim, K.C. Moon, C.-G. Hu, C.H. Kang, and K.Y. Park (1998b) Monitoring of air pollutants at Kosan, Cheju Island, Korea during March-April, 1994, *J. Applied Meteorol.*, 37, 1117-1126.
- Lee, J.H., Y.P. Kim, K.-C. Moon, H.-K. Kim, and C.B. Lee (2001) Fine particle measurements at two background sites in Korea between 1996 and 1997, *Atmospheric Environment*, 35, 635-643.
- Littlefield, A. (1996) China coal use and environmental impacts, URL <http://www.american.edu/ted/CHINCOAL.HTM> (accessed in January 2002).
- Lohmann, R. and K.C. Jones (1998) Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes, *Sci. Total Environ.*, 219, 53-81.
- NASA (National Aeronautics and Space Administration) (1999) SeaWiFS observes transport of Asian dust over the Pacific Ocean, URL http://daac.gsfc.nasa.gov/CAMPAIGN_DOCS/OCDST/asian_dust.html (accessed in May 2000).
- NATO/CCMS (NATO Committee on the Challenges of Modern Society) (1988) International Toxic Equivalency Factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds, Report Number 176, North Atlantic Treaty Organization.
- Oh, J.-E., J.-S. Choi, and Y.-S. Chang (2001) Gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in atmosphere; evaluation of predicting models, *Atmospheric Environment*, 35, 4125-4134.
- Panther, B.C., M.A. Hooper, and N.J. Tapper (1999) A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments, *Atmospheric Environment*, 33, 4087-4099.
- Sillman, S. (1999) The relation between ozone, NO_x and

- hydrocarbons in urban and polluted rural environments, *Atmospheric Environment*, 33, 1821-1845.
- Simcik, M.F., T.P. Franz, H. Zhang, and S.J. Eisenreich (1998) Gas-particle partitioning of PCBs and PAHS in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: states of equilibrium, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 251-257.
- Simcik, M.F., S.J. Eisenreich, and P.J. Liyo (1999) Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan, *Atmospheric Environment*, 33, 5071-5079.
- Simoneit, B.R.T., G.Y. Sheng, X.J. Chen, J.M. Fu, J. Zhang, and Y.P. Xu (1991) Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China, *Atmospheric Environment*, 25A, 2111-2129.
- UNEP (United Nations Environment Programme) (2001) Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), URL <http://www.chem.unep.ch/sc/> (accessed in January 2002).
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1994) Method 1613-Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, Washington, D.C.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2000) Lake Michigan Lake Wide Management Plan (LaMP 2000), URL <http://www.epa.gov/grtlakes/lakemich/> (accessed in January 2002).
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2002) Method 610-Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Appendix A To Part 136: Methods For Organic Chemical Analysis Of Municipal and Industrial Wastewater, URL <http://www.epa.gov/waterscience/methods/guide/610.pdf> (accessed in February 2003).
- WEF (World Economic Forum) (2001) Opening China's energy markets : putting demand and supply in sync, URL http://www.weforum.org/site/knowledgenavigator.nsf/Content/Opening%20China's%20Energy%20Markets:%20Putting%20Demand%20and%20Supply%20in%20Sync_2001?open (accessed in June 2003).
- Zheng, M., M. Fang, F. Wang, and K.L. To (2000) Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} aerosols in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 34, 2691-2702.
- Zheng, M., T.S.M. Wan, M. Fang, and F. Wang (1997) Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong-identification, abundance and origin, *Atmospheric Environment*, 31, 227-237.