

한반도 서해안 배경지역 미세입자의 화학적 특성 연구

방소영[†] · 백광욱^{*} · 정진도^{**} · 남재철

기상연구소 응용기상연구실, *서울산업대학교 환경공학과, **호서대학교 환경공학과

Study on the Chemical Characteristics of PM₁₀ at Background Area in Korean Peninsula

So-Young Bang[†] · Kwang-Wook Baek^{*} · Jin-Do Chung^{**} · Jae-Cheol Nam

Applied Meteorological Research Laboratory, METRI/KMA

*Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Technology

**Department of Environmental Engineering, Hoseo University

(Received Sep. 23, 2004/Accepted Nov. 27, 2004)

ABSTRACT

The purpose of this paper is to understand the time series and origin of a chemical component and to compare the difference during yellow sand episodes for analysis PM₁₀ chemical components in the region of west in Korean Peninsula, 1999-2001. An annual mean concentration of PM₁₀ is 29.1 µg/m³. A monthly mean and standard deviation of PM₁₀ concentration are very high in spring but there is no remarkably seasonal variation. Also, water soluble ionic component of PM₁₀ be influenced by double more total anion than total cation, be included NO₃⁻ and SO₄²⁻ for the source of acidity and NH₄⁺ to neutralize. Tracer metals of PM₁₀ slowly increases caused by emitted for soil and ocean (Fe, Al, Ca, Mg, Na) and Zn, Pb, Cu, Mn for anthropogenic source. According to method of enrichment factor (E.F) and statistics, assuming that the origin of metal component in PM₁₀ most of element in the Earth's crust e.g. Mg, Ca, Fe originates soil and Cu, Zn, Cd, Pb derives from anthropogenic sources. The ionic component for Na⁺ Cl⁻, Mg²⁺ and Ca²⁺ and Mg, Al, Ca, Fe originated by soil component largely increase during yellow sand period and then tracer metal component as Pb, Cd, Zn decrease. According to factor analysis, the first group is ionic component (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) and metal component (Na, Fe, Mn and Ni) be influenced by soil. The second group, Mg, Cr also be influenced by soil particle.

Keywords: PM₁₀, enrichment factor, factor analysis, yellow sand

I. 서 론

미세먼지 특히, 10 µm 이하의 미세분진은 인간의 호흡기관을 통해 체내에 흡입되기 쉽고 각종 유해금속성 분을 다량 함유하고 있어 환경보건학적 중요성이 매우 크다(Monn *et al.*, 1997). 또한 함유되어 있는 미량금속 속 중 우리나라에서는 납(Pb)만 환경보전법상으로 규제하고 있는 실정이며(환경부, 1998) 이에 대한 국내연구 대부분은 인구 밀집지역인 도시를 위주로 조사되었으며, 인위적인 오염원이 비교적 적은 배경지역에서의 연

구는 매우 미흡한 실정이다. 특히, 대도시와 배경지역에서 같은 기간동안 시료를 채취하여 상호간의 농도 특성을 고찰한 사례는 거의 없으므로 이에 대한 연구의 필요성은 매우 크다.

Waggener 등(1981) 등은 각종 산업시설 및 자동차의 급격한 증가는 대기 중 미세먼지 농도를 증가시키며, 이 경우 부유하는 먼지의 입경분포와 조성은 시정장애와 밀접한 관계가 있다고 하였다. 또한 서영화와 구자공(1992)은 서울을 포함한 수도권 지역에는 입자의 크기, 화학적 조성 등 물리, 화학적으로 다양한 분진을 배출하는 수많은 오염원이 산재하고 있으며, 이로부터 배출된 각종 대기오염물질의 주오염원은 자동차, 산업장 및 난방시설의 연소 등에 의한 것으로 추정하였다. 특히, 서울은 세계적인 규모의 대도시로서 자체 오염원

[†]Corresponding author : Applied Meteorological Research Laboratory, METRI/KMA
Tel: 82-2-842-0940(818), Fax: 82-2-841-2787
E-mail : sybang@kma.go.kr

도 많을 뿐만 아니라 오염원에서 배출되는 오염물질도 매우 다양하므로 대기 중에 떠 있는 미세먼지에 함유되어 있는 화학성분도 매우 다양하리라 추정된다. 그리고 우리나라에서 관측되는 봄철의 황사는 자연 발생적인 현상으로서 중국으로부터 미세먼지가 수송된다는 것을 시각적으로 잘 알 수 있는 현상으로서 먼지와 함께 각종 대기오염물질이 수송될 가능성이 매우 높기 때문에 미세먼지의 지속적인 관측 및 연구는 매우 필수적이라 할 수 있다.

따라서 이 연구에서는 자체 오염원이 적은 지구대기 감시관측소(GAW station no. 47132)가 위치되어 있는 서해안 지역에 중점을 두어 1999년 이후 미세먼지의 질량농도 및 화학성분을 분석하여 시계열적인 경향 특성을 이해하고 대상 기간 중 발생한 황사 사례와의 차이를 파악하고자 한다.

II. 연구방법

1. 대상지점 및 분석기간

본 연구에서는 미세먼지의 인위적인 배출원이 적어 농도가 낮고 시간적인 변화 경향이 적으며 중국과 인접해 있으며 황사 유입시 가장 민감하게 농도변화를 알 수 있는 지역을 대상으로 선정하고자 했다. 이에 서산 기상대와 가깝게 위치하여 황사 발생일에 관한 정보가 있으며 자체적으로 미세분진과 지상기상자료 관측이 수행되고 있는 안면도 지구대기감시관측소(36.4°N, 126.1°E, 43.5m sl)를 대상으로 하였다(Fig. 1).

안면도 지구대기감시관측소는 기상청 산하 기관으로 기후변화 및 기상이변에 관한 문제가 심각해짐에 따라 보다 정확한 기후변화 자료를 파악하기 위해 세계기상기구(World Meteorological Organization: WMO)에서 진행하고 있는 프로그램(Global Atmosphere Watch

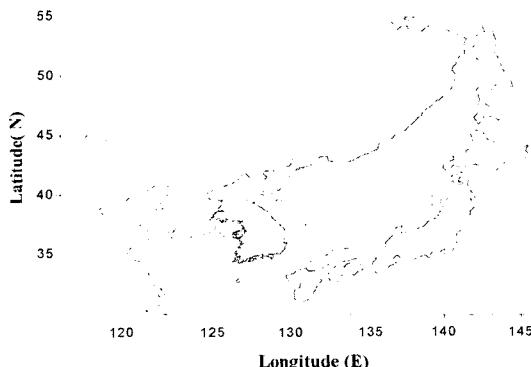


Fig. 1. The location of PM₁₀ sampling site in Korean Peninsula.

program: GAW program)에 따라 지구온난화 물질 및 기후변화요소들의 배경농도를 관측하고 있는 지역급 관측소다. 이곳에서 1998년 1월부터 2001년 12월까지 4년동안 관측·분석된 10 μm 이하의 미세먼지 질량 및 화학적인 성분을 연구대상으로 하였다.

2. 관측 및 분석방법

1998년 1월부터 2001년 12월까지 관측소 노장에 설치된 PM₁₀ 고용량공기포집기(GUV-167, Anderson Instruments Inc.)에 멤브레인(Whatman No. 41, 8" × 10") 필터를 장착하여 포집된 PM₁₀을 대상으로 하였다. 총 시료의 수는 Table 2와 같이 264개이다. 월별로 채취된 시료를 비교하면 봄과 가을에 많이 수거되었으며, 이는 시료 채취에 따른 방법에서 기인한다. 시료 채취는 바람이 약하고 습도가 낮고 맑은 날을 대상으로 이루어졌으며, 오전 10시부터 그 다음날 10시까지 24시간 연속 측정하였고 시료 채취 전일 또는 당일 비가 오거나 바람이 강할 경우는 대표 값을 생산할 수 없으므로(WMO, 1978), 관측하지 않거나 다음날 관측을 실시했기 때문에 비와 눈이 많고 바람이 강하며 습도가 높은 여름철과 겨울철은 봄과 가을에 비해 상대적으로 그 시료수가 적다.

한반도 청정지역의 미세먼지의 특성을 파악하기 위하여 4년간의 월별, 년도별 시간적인 변동 분석을 하고, 통계 패키지인 SPSS의 통계적인 방법에 의하여 대상지역의 미세먼지에 영향을 미치는 요인을 분석하였다. 또한 대상기간 중 발생한 황사와 같은 고농도 미세먼지가 나타나는 기간을 사례로 선정하여 동일한 방법으로 분석하여 비교하였다. 그리고 서산기상대에서 작성한 일기상통계표를 이용하여 황사발생일을 조사하여 황사사례분석에 사용하였다. 그리고 본 연구에 앞서 1980년부터 2001년까지 우리나라 전역에서 관측된 황사의 발생빈도와 추세분석 및 공간적인 분포를 살펴보고 최근 변화 경향을 알고자 조사하여 보았다.

PM₁₀ 질량농도는 정밀저울로 채취 전·후의 필터 무게를 재고 그 차이에 의하여 구하였고 질량농도를 계산한 후 채취된 필터 전체면적 중 각각 1/10을 절취하여 수용성 이온성분과 미량금속성분을 분석하였다.

1) 수용성 이온성분 분석

PM₁₀내 포함되어있는 수용성 이온성분의 분석을 위하여 50 ml 캡튜브(Pyrex사)에 필터 전체 면적의 1/10 만큼 절취한 부분과 초순수(Ultra-pure water, 전기저항 0.2Ω 이하) 40 ml를 넣은 후 초음파세척기(Branson 3020, USA)로 60°C에서 15분간 추출하였다. 추출한 시료는 전기전도도메터(Hach사)로 이온성분 물질의 함

유 정도를 측정하여 분석에 적절한 희석배수를 정한 후 직경 45 mm, 구경 0.2 μm의 필터(GF/C, Whatman사)를 이용하여 시료를 여과하였으며, 이온크로마토그래피(DX-500)를 이용하여 양이온(NH₄⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺)과 음이온(F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)을 분석하였다.

2) 미량 금속성분 분석

미량 금속성분을 분석 하려면 1:1 질산용액에 담가 가열판(heat plate)에서 4시간 정도 약 100°C로 가열 후 초순수로 세 번 이상 세척한 후 정제된 6 N 염산용액에서 2시간 이상 담가놓았다가 Milli-Q 물로 세 번 이상 행군 후 Clean Area에서 건조시킨 테플론 용기를 사용한다. 그리고 시약으로는 혼합산(질산 100 mL와 과염소산 25 mL, 불산 100 mL, 과염소산 25 mL)과 1% 질산용액, Sc, In, Ti⁴⁺ 각각 10 ppm씩 제조된 내부 표준용액, matrix match standard(1% 질산 용액으로 Al 80 ppm, Fe 50 ppm, Na 20 ppm, K 20 ppm, Ca 10 ppm, Mg 10 ppm이 되게 혼합함)을 준비한다. 미세먼지 시료를 건조기에서 60°C로 12시간 정도 건조시키고 테플론 용기에 각 시료를 0.2 g 정도를 넣고 혼합산을 넣어 산분해 시킨다. 투명한 젤 상태로 산분해가 된 시료를 1% 질산으로 다시 한번 산분해를 시킨다. 각 시료 당 2개씩의 20 mL bottle에 산분해한 시료를 4 mL씩 주입하여 총 희석 배수 1,000배로 만든 후 ICP/AES를 이용하여 주성분 원소(Na, Mg, Mn, Fe 등)를 분석하고, ICP/MS를 사용하여 미량성분(Cd, Co, Pb, U 등)을 분석한다.

III. 연구결과

1. 미세먼지의 화학적 조성

산업혁명 이후에 다양화된 각종 산업으로부터 배출되는 각종 오염물질은 대기 중에 떠 있다가 강하현상에 의해 지면에 도달하게 됨으로써 인간 및 생태계에 많은 영향을 미치게 된다. 그리고 미세먼지의 양은 얼마인지, 어떠한 물질이 함유되어 있고, 얼마만큼 함유되어 있는지를 파악하는 것은 오염원을 추정하는데 있어서 매우 중요하다.

Table 1과 2는 1998~2001년 사이 서산기상대에서 관측된 황사 발생일과 안면도에서 대용량공기시료채취기(Hi-Volume air sampler)로 미세입자 시료를 채취한 수를 나타낸 것이다. 안면도에서 채취된 총시료의 개수는 264개이고 이 중 비황사기간 동안 채취된 시료는 246개이며 황사기간 중에 포집된 시료의 수는 18개이다. 서산기상대에서 4년 동안 관측된 황사발생일은 총 55일로 나타났으며, 그 중 90% 이상이 3월과 4월에 발생했다. 또한 1월과 12월에 겨울황사가 발생하였으나, 시료는 1999년 1월에 1회 포집했다. 그리고 전체적으로 여름과 겨울은 비와 눈, 강한 바람으로 인하여 시료 채취수가 봄과 가을에 비해 상대적으로 작게 나타났다.

1998년~2002년 대용량공기시료채취기에 Whatman 41 멤브레인 필터를 사용하여 24시간 포집 후 건조하여 필터의 무게로 계산한 질량농도 합을 Table 3의 매월시료 개수로 평균하여 월평균과 표준편차를 산출하였다. 연

Table 1. The days of yellow sand occurrence at Seosan, 1998-2001

| Year | Month | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Sum |
|------|-------|---|---|----|----|---|---|---|---|---|----|----|----|-----|
| 1998 | | - | - | 4 | 11 | - | - | - | - | - | - | - | - | 15 |
| 1999 | | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 4 |
| 2000 | | - | - | 6 | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - | 10 |
| 2001 | | 1 | - | 11 | 8 | 4 | - | - | - | - | - | - | 2 | 26 |
| Sum | | 5 | - | 21 | 23 | 4 | - | - | - | - | - | - | 2 | 55 |

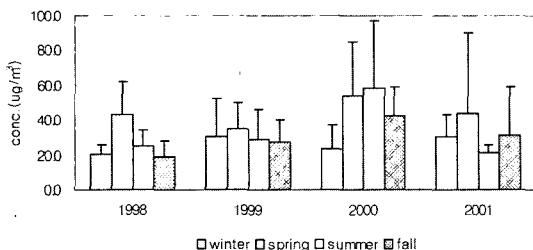
Table 2. PM₁₀ samples which becomes collection from Anmyeon-do, 1998-2001

| Year | Month | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Sum |
|------|-------|-------|----|--------|-------|-------|----|----|----|----|----|----|----|---------|
| 1998 | | 1 | 6 | *5(3) | 3(2) | 6 | 4 | 0 | 4 | 4 | 4 | 2 | 3 | 42(5) |
| 1999 | | 4(1) | 8 | 8 | 10 | 6 | 8 | 6 | 6 | 2 | 10 | 4 | 7 | 79(1) |
| 2000 | | 5 | 5 | 6(2) | 6(2) | 4 | 0 | 3 | 4 | 6 | 8 | 7 | 6 | 60(5) |
| 2001 | | 2 | 5 | 4(4) | 7(2) | 9(1) | 2 | 1 | 9 | 9 | 7 | 5 | 5 | 65(7) |
| Sum | | 12(1) | 24 | 23(10) | 26(6) | 25(1) | 14 | 10 | 23 | 21 | 29 | 18 | 21 | 246(18) |

*A(a) : the days of yellow sand non-occurrence (the days of yellow sand occurrence)

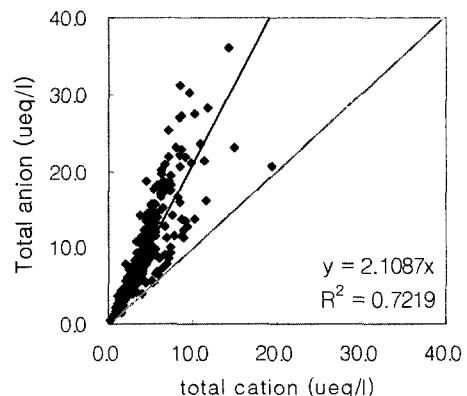
Table 3. Monthly mean PM₁₀ mass concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) which becomes collection from Anmyeon-do, 1998-2001 (mean $\pm 1\sigma$)

| Month Year | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Annual |
|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1998 | 23.2 $\pm -$ | 20.3 ± 5.0 | 47.6 ± 18.0 | 43.0 ± 27.8 | 37.0 ± 13.3 | 31.8 ± 9.4 | 20.7 ± 2.3 | 19.4 ± 5.8 | 14.9 ± 3.7 | 24.7 ± 11.0 | 22.0 ± 11.0 | 13.2 ± 4.2 | 29.0 ± 16.8 |
| 1999 | 32.7 ± 31.4 | 35.5 ± 13.7 | 40.4 ± 17.4 | 25.0 ± 5.9 | 42.0 ± 16.6 | 37.4 ± 10.9 | 29.8 ± 24.8 | 17.3 ± 5.8 | 26.7 ± 1.7 | 31.5 ± 14.1 | 20.3 ± 9.9 | 25.0 ± 13.3 | 28.9 ± 14.5 |
| 2000 | 25.9 ± 19.9 | 20.4 ± 4.1 | 42.2 ± 13.9 | 65.7 ± 43.4 | 56.8 ± 26.4 | 109.7 ± 20.6 | 49.8 ± 15.6 | 54.9 ± 40.0 | 34.2 ± 11.2 | 36.7 ± 15.2 | 52.1 ± 16.5 | 37.9 ± 12.6 | 50.1 ± 29.8 |
| 2001 | 21.9 ± 16.9 | 21.4 ± 6.6 | 68.1 ± 75.6 | 35.9 ± 14.3 | 29.3 ± 15.5 | 22.7 ± 1.8 | 21.5 $\pm -$ | 20.4 ± 5.7 | 20.2 ± 14.3 | 41.1 ± 31.5 | 37.2 ± 17.6 | 32.9 ± 18.7 | 29.4 ± 18.2 |

*(a%) : (ion/mass) $\times 100(\%)$ **Fig. 2.** Time variations of seasonal mean mass concentrations of PM₁₀, 1998-2001 (standard deviation is 1 σ).

평균을 보면 2000년을 제외한 나머지 3년은 평균 29.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 정도이다. 2000년은 전체적으로 약 1.7배 정도 크게 나타났으며 이는 1월부터 3월까지 석 달을 제외하고는 약 3.5배 이상 차이가 나는 6월에 109.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 최고조로 하여 일반적으로 작게 나타나는 여름철의 농도가 매우 높게 나타난데 기인한다. 이 원인에 대해서는 기상학적인 요소와 기체상 대기오염물질과의 관계를 통하여 명백히 할 필요성이 있다고 사료된다. 2000년을 제외하고 월별평균을 보면 전반적으로 봄이 높고 여름이 가장 작으며 월평균농도의 변동폭을 보면 시료포집과 황사발생이 가장 잦았던 3월이 가장 컸으며 7~9월에 낮게 나타났다. Fig. 2는 대상기간동안의 PM₁₀의 계절적인 경향을 살펴본 것으로 계절적인 변화폭이 가장 큰 해는 2000년이고 가장 적은 해는 1999년이었다. 또한 전반적으로 봄철의 미세먼지 평균농도와 표준편차가 가장 크게 나타났으나 뚜렷한 계절적인 변화를 나타내지 않는다.

본 연구에서 미세먼지내에 포함되어 있는 화학성분의 특성을 분석하기 위하여 총 264개의 시료와 황사기간 중에 포집된 시료를 대상으로 WMO/GAW(World Meteorological Organization/Global Atmosphere Watch) 규정에서 권고하는 이온밸런스법(ion balance method)을 이용하여 자료 신뢰성 분석을 선행하였다. Fig. 3은

**Fig. 3.** The correlation relationship of ion balance method at Anmyeon-do.

미세입자의 주요 수용성 화학성분 9가지 중 음이온 성분과 양이온 성분을 합하여 일대일 대응하여 상관성을 나타낸 것이다. x축은 양이온 성분의 총합이고 y축은 음이온성분의 총합이다. 가운데 점선은 기울기가 1이고 y의 절편이 0인 일대일 대응선이고, 양이온과 음이온 성분의 대응추세선은 $y=2.1087x$, $R^2=0.7219$ 의 일차직선식을 갖는다. 양이온과 음이온은 서로 높은 상관을 보이나 기울기가 2.1087인 직선식을 보면 안면도 미세입자 성분 조성은 양이온성분보다 음이온성분이 2배 이상 영향을 미치는 것으로 나타났다.

1) 주요 수용성 이온성분 특성

본 연구에서는 PM₁₀ 내 함유되어 있는 주요 수용성 화학성분을 분석하기 위하여 2장에서 기술한 바와 같이 이온화한 후 IC로 주요 이온성분 9종을 추출하여 분석하였다. 이온성분 9종 중 SO₄²⁻의 기원은 화석연료 연소 시에 배출되고 해양에서 해염입자의 비산 등에 의하여 자연적으로 배출되어지기도 한다. NO₃⁻은 자동차 배기ガ스 중 질소산화물(NOx)이 대기 중 산화하여 생기며 SO₄²⁻와 함께 인위적 오염정도를 나타내는 척도가

Table 4. Annual mean variations of water soluble ion concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) and the contribution ratios of ion concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of PM_{10} , 1998-2001 (mean $\pm 1\sigma$)

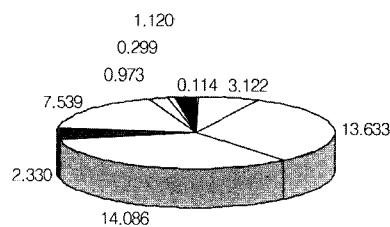
| Date | F^- | Cl^- | NO_3^- | SO_4^{2-} | Na^+ | NH_4^+ | K^+ | Mg^{2+} | Ca^{2+} | $(\Sigma \text{ion/mass}) \times 100 (\%)$ |
|--|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| (mean $\pm \text{SD}$, $\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | | | | | | | | |
| 1998 | 0.033 ± 0.019 *(0.1%) | 0.904 ± 0.558 (3.1%) | 3.949 ± 3.253 (13.6%) | 4.080 ± 2.970 (14.1%) | 0.675 ± 0.311 (2.3%) | 2.184 ± 1.584 (7.5%) | 0.282 ± 0.132 (1.0%) | 0.087 ± 0.063 (0.3%) | 0.324 ± 0.408 (1.1%) | 43.2 |
| 1999 | 0.031 ± 0.021 (0.1%) | 1.217 ± 0.981 (4.2%) | 4.693 ± 3.312 (16.2%) | 5.516 ± 4.021 (19.1%) | 0.959 ± 0.702 (3.3%) | 2.836 ± 2.099 (9.8%) | 0.453 ± 0.347 (1.6%) | 0.147 ± 0.127 (0.5%) | 0.530 ± 0.629 (1.8%) | 56.7 |
| 2000 | 0.027 ± 0.027 (0.12%) | 0.918 ± 0.918 (1.8%) | 3.528 ± 3.528 (7.0%) | 4.485 ± 4.485 (9.0%) | 0.731 ± 0.731 (1.5%) | 3.116 ± 3.116 (6.2%) | 0.233 ± 0.233 (0.5%) | 0.092 ± 0.092 (0.2%) | 0.359 ± 0.359 (0.7%) | 26.9 |
| 2001 | 0.055 ± 0.056 (0.2%) | 0.859 ± 1.261 (2.9%) | 2.531 ± 1.996 (8.6%) | 2.797 ± 2.203 (9.5%) | 0.709 ± 0.985 (2.4%) | 1.871 ± 1.548 (6.4%) | 0.227 ± 0.226 (0.8%) | 0.105 ± 0.141 (0.4%) | 0.456 ± 1.287 (1.6%) | 32.7 |
| Ave. | 0.036 ± 0.043 | 0.984 ± 0.97 | 3.663 ± 3.008 | 4.271 ± 3.540 | 0.780 ± 0.724 | 2.565 ± 2.350 | 0.301 ± 0.263 | 0.110 ± 0.114 | 0.427 ± 0.791 | 38.2 |

되고 있다. 또한 산성도를 결정하는 수소이온(H^+)은 대기중의 NH_4^+ 와 Ca^{2+} 과 같은 토양을 기원으로 하는 염기성 화합물에 의해 중화되어 지구환경의 산성화를 완화시킨다. NH_4^+ 는 동물의 배설물, 토지경작 및 산업공정 중에 배출되며, Khemani 등(1973)은 산성강하물에 대해 중성화 기여도가 크다고 보고하였다.

Table 4는 분석대상인 1998~2001년까지 채취한 미세먼지 중에 함유된 이온성분 9종의 년평균 변화경향을

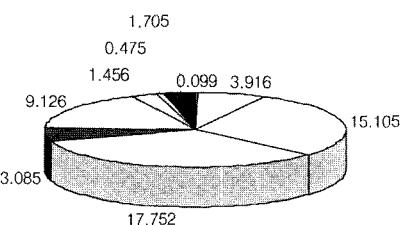
나타내었다. 질량농도가 2000년이 가장 높게 나타났던 것과는 달리 이온성분은 1999년에 전반적으로 높게 나타났으며, 각 평균값은 1998년과 2001년이 작게 나타났다. 이온성분 중 가장 많이 함유되어 있는 성분은 산성화의 원인 물질인 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 와 이를 중화시키는 양이온성분 NH_4^+ 로서 각각 4년 동안의 평균농도는 $3.663 \pm 3.008 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $4.271 \pm 3.540 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 그리고 $2.565 \pm 2.350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며 그 이외의 이온성분 중에는 Ca^{2+} 농

a) 1998



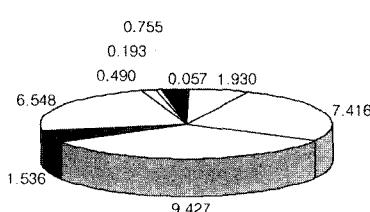
□ F^- □ Cl^- □ NO_3^- □ SO_4^{2-} ■ Na^+ □ NH_4^+ □ K^+ □ Mg^{2+} ■ Ca^{2+}

b) 1999



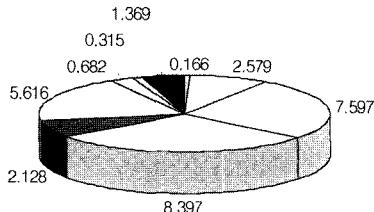
□ F^- □ Cl^- □ NO_3^- □ SO_4^{2-} ■ Na^+ □ NH_4^+ □ K^+ □ Mg^{2+} ■ Ca^{2+}

c) 2000



□ F^- □ Cl^- □ NO_3^- □ SO_4^{2-} ■ Na^+ □ NH_4^+ □ K^+ □ Mg^{2+} ■ Ca^{2+}

d) 2001



□ F^- □ Cl^- □ NO_3^- □ SO_4^{2-} ■ Na^+ □ NH_4^+ □ K^+ □ Mg^{2+} ■ Ca^{2+}

Fig. 4. The contribution ratios of annual mean ion concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of PM_{10} , (a) 1998, (b) 1999, (c) 2000 and (d) 2001.

도가 $0.427 \pm 0.791 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. 해양성 물질인 Cl^- 와 Na^+ 이온농도가 높게 나타난 이유는 안면도가 해안가에 위치하고 있기 때문이다. Table 4에서 전체 미세먼지의 질량농도를 이온성분의 총합으로 나누어 총 이온성이 질량농도에 미치는 기여정도를 보면 전체 평균적으로 약 38.2%를 보이며, 1998년 43.2%, 1999년 56.7%, 2000년 26.9% 그리고 2001년 32.7%의 기여율을 나타냈다. 2000년의 경우는 질량농도는 $50.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 연평균 최대로 약 2배 정도 크게 나타났으나 이온성분은 다른 해와 유사하게 포함하고 있어 기여율이 크게 감소한 것으로 분석되었다.

Fig. 4는 Table 4의 팔호 안에 있는 각 이온성분이 년별 PM_{10} 평균질량농도에 대하여 기여하는 정도를 나타낸 것이다. 1998년은 전체 기여율 43.2% 중 NO_3^- , SO_4^{2-} 성분이 27.7%로 전체 이온성분 중 약 64% 이상 차지하고 있음을 알 수 있다. 이러한 이온성분의 기여정도는 1999년(63%), 2000년(59%), 2001년(55%)에도 거의 유사하게 존재하였음을 보였다. 그리고 동물의 배설물, 토지 경작 및 산업 공정 중에서 배출되는 NH_4^+ 은 양이온 중에서 가장 많이 존재하며 2001년(23%)을 제외한 나머지 해에는 약 17% 정도 기여하였다. 또한 해양기원성분인 Na^+ 과 Cl^- 는 평균 13% 정도 존재하며 뚜렷한 연변화를 보이지 않는다. 이외의 미량이온성분인 F^- , Mg^{2+} , K^+ 농도는 1% 내외로 존재하며 전체 이온성분 중에서 평균 5% 이하로 존재한다. 그리고 비해양성분을 분석하기 위하여 SO_4^{2-} 와 Ca^{2+} 두 성분을 Na^+ 을 이용하여 해양기원의 sea salt(ss)와 비해양기원인 non-sea salt(nss)로 나누어 나타내었다. 전체적으로 해양성 성분에 비해 비해양기원의 성분농도가 월등히 많

으며 SO_4^{2-} 은 해양기원/비해양기원의 비가 약 5.2% ($=0.181 \mu\text{g}/\text{m}^3 / 3.500 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Ca^{2+} 는 약 3.5%($=0.028 \mu\text{g}/\text{m}^3 / 8.764 \mu\text{g}/\text{m}^3$)로 이를 성분은 대부분 바다 보다는 인위적인 오염원 또는 토양 등에서 기인함을 알 수 있다. 특히 Ca^{2+} 는 황사가 심하게 발생한 2001년에 전체적인 평균농도보다 1.5배 이상 증가하여 나타났다. 이러한 이유를 설명하려면 보다 상세한 시계열적인 변화를 분석해야 한다. 이에 Fig. 5와 같이 월별 이온농도 경향을 나타냈다. PM_{10} 질량농도의 월별변화는 Table 3 을 보면 3~5월 사이 증가하면서 최대값을 나타내고 있으며, 이후로 감소하는 경향을 보인다. 2000년 7~8월 사이 최대농도를 보이는 이유는 이 시기에 관축소 근처 논에서 대량 소각을 했기 때문이다. 이온성분의 분포를 보면 화석연료의 연소 등 의해 배출되어지는 NO_3^- , SO_4^{2-} 와 산성도를 중화시키는 성분인 NH_4^+ 은 점차 연평균 변화경향과 동일하게 감소하고 있고, 세 이온의 변화경향은 거의 동일하게 나타난다. 또한 질량농도 변화와 매우 유사성을 보이며, 봄과 초여름에 최대치를 보이며 동절기보다는 그 기여정도가 크게 나타나고 있다. 이는 3월에서 5월 사이에 장거리 수송되는 오는 자연적인 오염요인인 황사먼지와 급격히 공업화가 진행되고 있는 중국에서 사용하는 많은 양의 화석연료 연소에서 나오는 인위적 오염물의 영향으로 사료된다. 해양기원의 Na^+ 과 Cl^- , Ca^{2+} 의 농도는 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 농도보다 약 3배 이상 작게 나타났으며, 일년에 두 번, 12~2월과 3~5월 사이 최대치를 나타낸다(Fig. 5).

2) 미량 금속이온성분 특성

환경 분야에서 금속으로 분류되는 원소는 원소 주기

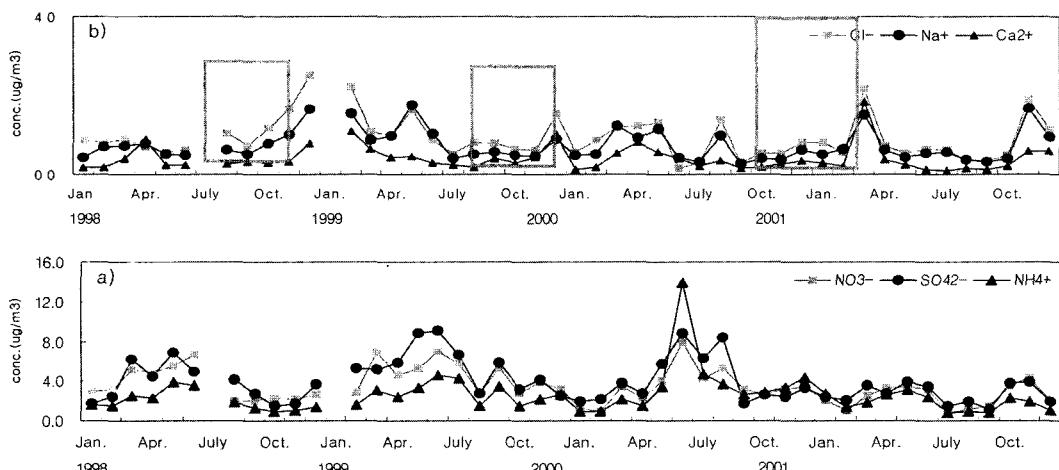


Fig. 5. Time variation of monthly mean ion concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of PM_{10} , Jan. 1998-Dec. 2001.

율표상의 I, II족을 제외한 모든 금속으로 원자량, 밀도, 원자번호 등으로 볼 때 비소(As)와 같이 전혀 금속의 특성을 갖지 않는 원소도 포함되어 있으나, 인간과 생태계에 미치는 독성측면에서 납(Pb), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 구리(Cu), 아연(Zn) 등과 그 외 미량금속성분으로 분류하고 베릴륨(Be), 크롬(Cr), 코발트(Co), 망간(Mn), 니켈(Ni), 셀렌(Se), 몰리브덴(Mo) 등이 있다. 자연적, 인공적으로 대기애에 배출되는 Hg을 제외하고는 대부분의 경우, 입자 상태로 배출되어지고 대기로 이동되어진 후 주변에 침적하거나 공기와 함께 장거리이동 한다. 대기중 침적된 물질은 독성이 다양하게 생물체와 생태계 내에 축적되어 악영향을 미치므로 연속적인 모니터링과 모델시뮬레이션 등을 통한 배출, 현황, 이동에 대한 평가와 연구가 필요하다. 미량금속의 침적과 대기로의 이동에 관한 연구는 북아메리카와 유럽평가계획(EMEP; European Monitoring and Evaluation Programme) 그리고 발틱(Baltic), 지중해 등에서 활발히 이루어지고 있다. 우리나라의 경우 환경부에서 도시 지역 또는 공단 인근지역에서의 미량금속에 의한 오염 실태를 파악하기 위하여 서울, 부산, 수원, 춘천 등 12개 시 39소의 대기미량금속 측정망을 운영하며 Pb, Cd, Cr, Cu, Mn, Fe, Ni 성분 농도를 월 5회 정기적으로 분석하고 있다.

대기중 농도가 매년 증가하고 있는 Pb은 1986년까지는 자동차 연료인 유연휘발유 중의 사에틸납(Tetra Ethyl Lead)이 대기 중 납의 주요 배출원이였으나, 1986년부터 무연휘발유를 사용하면서 배출량이 감소하였으며, 최근에는 금속 공정(철제련공장, 비철제련공장, 밧데리 제조업체 등)이 대기 중 Pb의 주요 배출원이 되고 있다. EPA(Environmental Protection Agency)에서 유력한 발암물질로 규정하고 있는 Cd는 Hg 및 Pb와 더불어 독성이 큰 3대 금속으로 세계보건기구(WHO; World Health Organization)의 권고기준은

0.005 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ /년으로 지각에서 흔히 발견되는 금속원소이며 이외에 석탄이나 석유와 같은 화석연료를 연소시키거나 쓰레기를 소각할 경우와 Zn, Pb, Cu 광석을 녹일 때 생성되며 일반적으로 안정한 원소이나 산화된 상태에서는 작은 입자로 공기 중에 존재하기도 한다. 자연계 내에서 산재하고 있는 Cr은 헬륨, 점토, 그리고 많은 다른 종류의 토양 풍식작용으로부터 기인하며 인위적인 오염원으로는 포장된 생산품, 종이, 시멘트, 아스팔트의 안료로 크롬색소의 제조, 가죽염색, 부식지에서 배출되어진다. Cr은 대부분 3가 Cr으로 존재 하나 일부 적은농도의 6가 Cr으로도 존재하기도 한다. Cu는 자연계 내에서 바람에 의한 침식 작용으로 약 50% 이상 발생하고, 광산개발, 제련과정, 공장에서의 미세먼지와 산화물, 전도체 등에서 배출된다. 미세먼지의 발생은 대기중 Cu 농도는 인위적 원인에 의해 최대 3배 이상 농도가 높아질 수 있다. Fe은 지구상 지표면적의 성분 중 5% 정도 존재하나 현무암에 소량 포함되어 있으며, Mn은 지구상에 널리 분포하고 대부분 철광원석에 존재한다. Ni은 Ni을 태우거나, 광산과 제련소 또는 도시의 소각로에서 대부분 발생한다. Zn는 아연광물의 제련 시 산업폐수를 통하여 배출되며 비발암성 물질이다.

유도결합플라즈마 분광분석기(ICP/AES)와 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP/MS)로 Na, Mg, Al, Fe, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Co, Zn, Cd, Pb, U 등의 14종의 금속이온을 분석하였다. 기기의 감도변화(drift) 및 배경효과(matrix effect)를 제거하는 방법은 최만식 등(1995)에서와 동일하다. 또한 분석시 자료의 신뢰성을 평가하기 위하여 NIST 표준물질 1646을 시료와 함께 분석한 바로 각 원소별 차이는 있으나 전반적으로 약 5~10%의 오차범위를 나타냈다.

전체적인 금속농도의 수준을 알아보기 위하여 Table 5와 Fig. 6에서 PM₁₀에 함유되어 있는 금속성분의 년

Table 5. Annual mean variations of metal concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of PM₁₀, 1998-2001 (mean \pm 1 σ)

| Year | Na | Mg | Al | Ca | Fe | Mn | Cr | Co | Ni | Cu | Zn | Cd | Pb | U |
|------|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|------------------------------------|----------------------|----------------------|------------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| | (mean \pm SD, $\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | | | | (mean \pm SD, ng/ m^3) | | | | | | | |
| 1998 | 0.608 ± 0.595 | 0.283 ± 0.612 | 0.968 ± 2.049 | 0.684 ± 1.725 | 4.304 ± 7.071 | 20.074 ± 31.434 | 2.977 ± 3.090 | 0.361 ± 0.546 | 2.913 ± 2.147 | 38.742 ± 40.207 | 62.675 ± 39.629 | 1.133 ± 0.892 | 45.168 ± 28.811 | 0.065 ± 0.124 |
| 1999 | 1.119 ± 1.162 | 0.332 ± 0.581 | 1.045 ± 2.163 | 0.636 ± 1.270 | 0.638 ± 1.188 | 20.934 ± 27.501 | 1.040 ± 1.819 | 0.443 ± 0.609 | 3.431 ± 2.007 | 87.558 ± 61.55 | 71.484 ± 48.606 | 1.473 ± 1.036 | 53.642 ± 31.839 | 0.065 ± 0.089 |
| 2000 | 0.982 ± 1.118 | 0.378 ± 0.760 | 1.359 ± 3.666 | 0.697 ± 1.158 | 0.785 ± 1.898 | 18.295 ± 13.779 | 0.163 ± 0.301 | 0.357 ± 0.324 | 3.111 ± 1.559 | 36.792 ± 9.489 | 63.581 ± 37.783 | 1.421 ± 1.377 | 48.425 ± 30.974 | 0.068 ± 0.060 |
| 2001 | 1.281 ± 0.933 | 0.412 ± 0.370 | 1.255 ± 1.712 | 0.783 ± 1.489 | 0.896 ± 1.245 | 22.390 ± 39.104 | 1.447 ± 1.680 | 0.516 ± 0.678 | 4.017 ± 3.091 | 31.155 ± 9.157 | 79.355 ± 75.496 | 1.845 ± 2.151 | 49.064 ± 36.022 | 0.085 ± 0.074 |

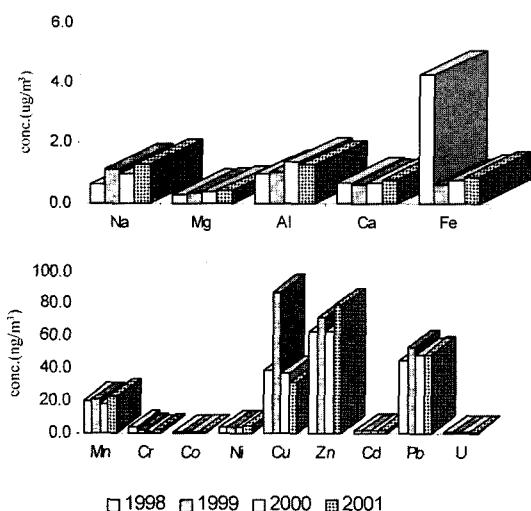


Fig. 6. Annual mean variations of metal concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of PM_{10} , 1998–2001.

평균을 나타낸 것이다. 전체 관측기간 동안 금속성분의 평균농도는 각각 $\text{Na } 1.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{Mg } 0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{Al } 1.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{Ca } 0.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{Fe } 1.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다. 그리고 Table 5에 극미량 금속(trace metal)인 Mn , Cr , Co , Ni 과 Cu , Zn , Cd , Pb , U 은 각각 $20.42 \text{ ng}/\text{m}^3$, $1.41 \text{ ng}/\text{m}^3$, $0.42 \text{ ng}/\text{m}^3$, $3.37 \text{ ng}/\text{m}^3$, $48.56 \text{ ng}/\text{m}^3$, $69.27 \text{ ng}/\text{m}^3$, $1.47 \text{ ng}/\text{m}^3$, $49.07 \text{ ng}/\text{m}^3$, $0.07 \text{ ng}/\text{m}^3$ 이다. 금속성분은 $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{U}$ 순으로 분포하며, 토양에서 기원하는 Fe , Al , Ca , Mg 이 가장 크게 기여하고 해양성 기원 물질인 Na 역시 높은 농도를 보였다. 그리고 인위적인 오염원에 기인하는 Zn , Pb , Cu , Mn 도 높게 나타났다. Fe 를 제외한 해양과 토양기원 성분인 Na , Mg , Ca , Al 은 1999년이 가장 낮았고 미량 금속물질(trace metal)인 Zn , Pb , Cu , Mn , Ni , Cd , Cr , Co , U 은 1999년 가장 많은 나타났다. 그리고 금속성분의 편차가 커짐에 Fe , Ca , Al 은 평균보다 약 2배 이상의 편차 범위를 보였다.

대기 중 금속 성분의 농도는 발원지에 따라 변화할 수 있으나 시료 채취 시에 관측지점의 기상조건에 많은 영향을 받는다. 최만식 등(1999)은 기상조건의 변화는 일 단위의 변화 뿐만 아니라 계절적인 변화도 매우 중요하며 예를 들면 제주 성산에서 분석한 금속 성분은 강수가 집중되는 7, 8월에 Na , Mg 을 제외한 나머지 금속이 강수 세정 효과에 의해 낮게 나타났다고 하였다. 안면도의 금속성분은 불규칙성은 있으나 조금씩 증가하는 추세이다.

Table 6. Comparison of metal concentrations of PM_{10} with other sites

| Metal element | Anmyeon | Gosan ¹ | Sobak ² | Mallipo ³ | Pacific island ⁴ |
|---------------|-----------------------------------|--------------------|--------------------|----------------------|-----------------------------|
| Al | 0.115 | 2.7 | 0.64 | 1.43 | 0.021 |
| Fe | 1.656 | 2.25 | 0.37 | 0.92 | 0.018 |
| Na | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.998 | 2.18 | 0.22 | 3.10 | 5.2 |
| Mg | 0.351 | 1.205 | 0.85 | 0.57 | 0.65 |
| Cd | 1.468 | 1.4 | 0.64 | 0.55 | 0.0035 |
| Co | 0.419 | 1.45 | 0.25 | 0.55 | 0.0076 |
| Cu | 48.562 | 6.45 | 5.1 | 4.68 | 0.044 |
| Mn | ng/m^3 20.423 | 54.8 | 14.1 | 22.6 | 0.29 |
| Ni | 3.368 | 8.1 | 1.98 | 2.50 | - |
| Pb | 49.075 | 56.8 | 40.9 | 78.0 | 0.12 |
| Zn | 69.274 | 66.65 | 30.4 | 52.0 | 0.18 |

¹Hyun et al. (2003) Gosan, Korea, ²Choi et al. (1995) Sobak, Korea. Geometric mean concentration, ³Choi et al. (1989) Mallipo, Korea. Geometric mean concentration, ⁴Duce et al. (1983) Enewetak Atoll, North Pacific island.

대기 중 금속농도의 수준을 비교하기 위하여 제주 고산, 소백산 배경대기관측소, 충남 태안 만리포, 태평양에서 포집된 PM_{10} 시료 내 금속농도와 비교하였다 (Table 6). 제주고산은 환경부에서 지정한 국가배경대기관측소로서 1998~2001년 동안의 자료를 통하여 경향파악 및 비교에 사용하는 것은 가능하다고 사료된다. 제주고산의 경우 4년 동안 미세분진을 포집하여 분석한 금속성분의 평균농도는 인위적인 오염원에 기인하는 S 가 가장 높고 $\text{Na} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Sr} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Co}$ 순으로 나타났다. 그리고 각각의 금속성분농도를 비교하면 미세먼지 중에 Cu 는 제외하고 나머지 성분은 안면도에 비해 높게 나타났으며 특히 Al 은 23배 이상, Ca 과 Mg , Co , Cr 은 3배 이상, Na , Mn , Ni 은 2배 정도의 차이를 보였으며 Fe , Cd , Pb 과 Zn 은 거의 비슷한 농도를 나타냈다. 소백산 배경대기관측소는 가상연구소에서 1986~1996까지 운영하면서 안개, 산성비, 미세분진 등 산성강하물의 연구가 활발히 이루어 졌던 지점이다. 본 연구의 관측기간과는 상당한 차이를 보이기 때문에 절대값으로 비교하기보다는 전반적인 경향성을 파악함에 유리하다고 사료된다. 1993년부터 11개월 동안 미세분진 시료를 분석한 결과 안면도보다 한반도 내륙에 위치한 지리적 특성으로 인하여 토양 지시자인 Al 의 농도는 5배 이상 높게 나타났고, Na 의 농도는 5배 이상 작게 나타나 바다 보다 토양의 영향이 크다는 것을 알 수 있다. 안면도와 거리적으로 가장 근접하고 있는 태

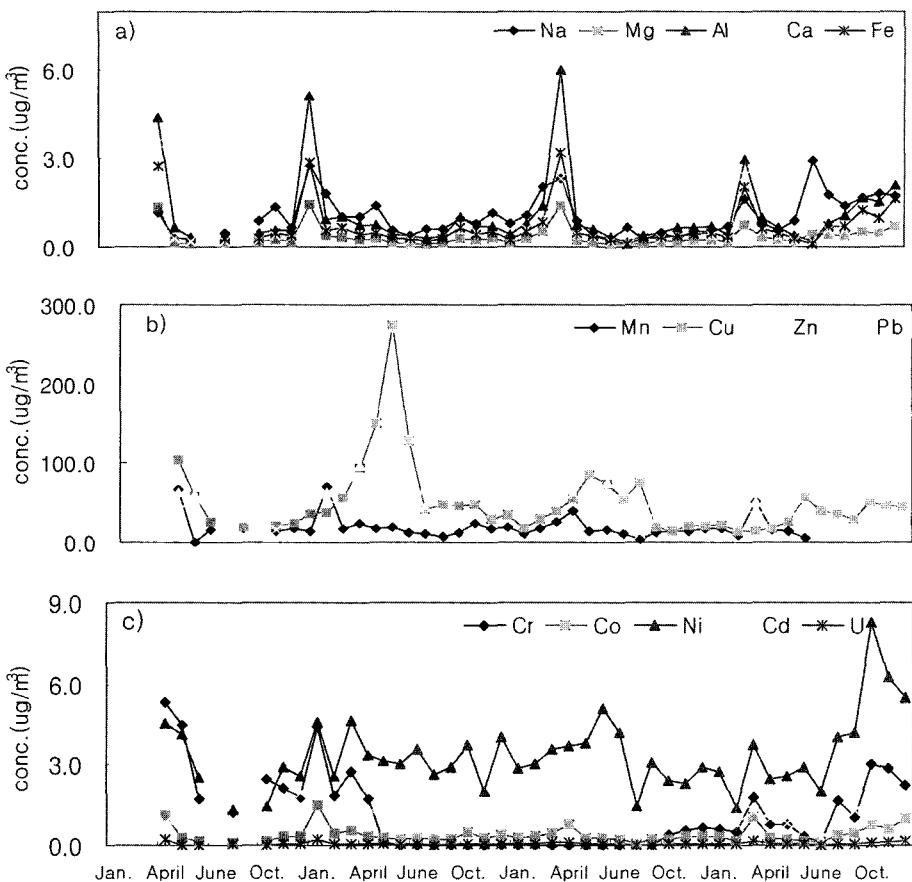


Fig. 7. Monthly mean variations of metal concentration of PM_{10} 1998-2001.

안 만리포는 바다와 토양의 영향이 안면도 보다 크게 나타났고, 태양평의 경우는 안면도 보다 Na, Mg 성분은 2배 이상의 농도를 보이나 이외 성분은 10~1000배 이상 작은 농도를 보이고 있다.

대기 미세입자 미량금속성분의 계절적인 변화를 분석하기 위하여 월평균을 Fig. 7에 나타냈다. Na의 경우 2000년 7월에 $2.918 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최대를 보였으며 수용성이온성분인 Na^+ 와 같은 계절적인 주기성을 보이지 않으나 1999년 1월을 제외하면 봄철인 4월에 최대가 나타남을 알 수 있다. 이러한 특성은 Mg, Al, Ca, Fe 등에서도 동시에 나타났으며 Mg는 Na 농도 범위의 50% 정도의 범위에서 농도값을 보이고, Ca는 Na의 2배 이상 큰 농도값을 보이며 변동하며 최대값은 1999년 1월에 각각 $1.859 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $4.192 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 보였다. 성분 자체가 토양에서 100% 기원하는 것으로 간주하는 Al은 1999년 4월에 $9.261 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Fe는 1998년 5월 $16.817 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 금속성분 중 최대농도를 보이며 미세먼

지를 구성하는 물질에 있어 가장 큰 기여를 하고 있음을 알 수 있다. 미량금속 성분인 Mn, Cr, Co 등의 성분은 앞의 5가지 성분에 비해 100~1000배 정도 작은 농도범위를 나타내며 봄에 증가하다가 여름에 감소하는 변화경향을 보이고 있다. 극미량 금속성분 중 Cu, Zn, Mn이 큰 농도분포를 보이며, U를 제외하면 Co가 $1.910 \text{ ng}/\text{m}^3$ 으로 가장 낮은 농도 분포를 갖는다. 소백산의 경우 최만식 등(1995)이 연구한 결과로는 Pb, Zn, 그리고 Cu는 각 계절의 평균값이 거의 유사하며 황사기간 역시 농도가 크게 변하지 않았다고 했다. 그러나 본 연구에서는 황사 발원지인 중국의 황토(Loess) 지역과 오르도스(Ordos), 타클라마칸(Taklamakan), 고비(Gobi)와 같은 사막지대로부터 상층의 제트기류를 타고 장거리 이동되어 오는 황사먼지가 국립공원 내 해안가에 위치하고 있어 내륙이나 인위적인 오염원의 영향이 적은 관측 지점의 이점으로 인하여 더 민감하게 감지되었을 것으로 사료된다(강동근 등, 1993; 김우규 등,

1995). 이는 그러나 태평양에서 황사기간 중 최대값을 보이고 이후 함량이 급격히 감소하는 경향성을 띠며 이들의 기원이 아시아 대륙에서 편서풍과 함께 이동하는 황사와 관련 있다는 연구결과와 유사하게 나타났다 (Uematsu *et al.*, 2002).

대기중 금속성분의 기원을 알기 위하여 널리 쓰이는 방법 중 한가지로 농축인자를 산출하여 비교하는 방법을 사용한다. 농축인자(enrichment factor, E.F)는 각 기원 지시금속과 대상 금속의 농도 비율을 계산하여 해당기원을 분석할 경우에는 Na를 사용하고 토양기원을 분석할 때는 Al을 사용하여 상대적인 농축정도로써 판단하는 것이다. 본 연구에서는 기원 지시 금속으로 Al을 사용하여 아래 식과 같이 농축인자를 산출하였다.

$$\text{농축인자(E.F)} = \frac{\text{대기 중 대상 금속 농도}}{\text{대기 중 AI 농도}} = \frac{\text{지각에서의 대상 금속농도}}{\text{지각에서의 AI 농도}}$$

Al을 이용하여 산출한 금속성분의 농축인자 값이 크게 나타나면 인위적 원인에 의해 기인한 물질이며, 농축인자의 값이 3~5에 가까우면 그 성분의 기원이 기원지시금속과 유사한 원인에 기인한 것이고 10 이하이면 해양 또는 토양물질 조성의 변화와 연계하여 설명되어 질수 있고 10 이상인 경우는 인위적 오염의 영향이라고 전병일 등(2003)이 보고하였다. 이 연구에서는 최만식 등(1999)이 사용한 방법과 동일하게 1964년 Taylor가 정리한 지각에 포함되어 있는 92종의 금속원소 농도값을 이용하여 농축인자를 구하였다.

Table 7과 Fig. 8에서는 각 금속성분별 농축인자의 평균과 표준편차를 나타내었다. 농축인자의 평균이 지각 성상비와 거의 비슷한 1~3 이하를 나타낸 Mg, Ca, Fe, 그리고 Cr, Co, U은 대부분 토양 기원을 갖으며, 인자값이 매우 큰 Cu, Zn, Cd, Pb 등은 인위적인 오염물질이 토양보다는 대기 중에 농축되어 있는 것으로

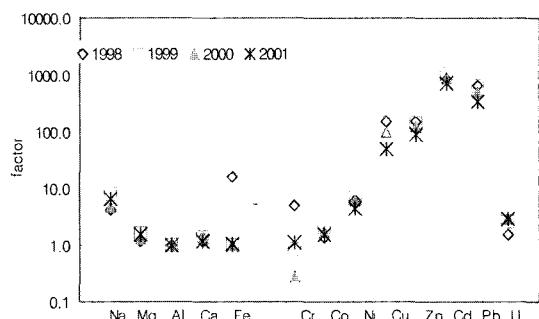


Fig. 8. Annual mean variations of crustal enrichment factor.

로 분석되었다. 특히 Na는 최만식 등(1989)과 Arimoto *et al.*(1989)의 결과와 마찬가지로 해양이나 연안부근에서는 크게 나타나 해양에 기인하는 물질임을 알 수 있다. 그리고 대기 중에 농축 되어 있는 물질을 비교 하여 보면 만리포나 태평양 연안, 그리고 소백산에서 관측 된 값보다 2~5배 정도 크게 나타나고 있다. 이 지역이 해안에 접해 있는 국립공원 내에 위치하고 있은 것을 감안할 때 이들 금속성분은 주변오염원으로부터 수송에 영향을 받았음을 알 수 있다. 그리고 이들의 계절별 변화를 보면 황사기간이 포함되어 있는 봄철에 낮은 값을 보이고 있다. 이는 토양입자의 함량이 많아지는 봄철에 이들 금속성분이 희석되어 금속농도는 계절에 따라 차이를 나타내지 않으나 농축인자는 이 계절에 최소를 나타내게 된다.

3) 통계 분석

미세먼지 중에 함유된 오염물질의 오염원을 추정하는 방법에는 상층기상 자료를 이용하여 역궤적(backward trajectory)하거나 통계 프로그램(SPSS, SAS 등)을 이용하는 방법 등이 있으나 본 연구에서는 통계적인 방법을 이용하여 오염원을 추정하였다. Garenstroom *et al.* (1977)과 Olsen *et al.*(1990)은 미세먼지의 화학성분을 통계 프로그램을 이용하여 요인분석을 실시한 결과를 크게 3가지로 구분하여 오염 물질의 기원을 설명하였다. 첫째, 해양 기원의 지표 물질은 Na^+ 로서 Cl^- ,

Table 7. Annual mean and standard deviation of crustal enrichment factor

| Year | Na | Mg | Al | Ca | Fe | Cr | Co | Ni | Cu | Zn | Cd | Pb | U |
|--------------|----------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|----------------|-------------------|-------------------|---------------------|--------------------|---------------|
| 1998 | 4.26 ±5.39 | 1.17 ±0.84 | 1.00 ±0.00 | 1.17 ±0.37 | 16.42 ±37.04 | 4.97 ±9.60 | 1.41 ±0.82 | 6.11 ±5.37 | 154.07 ±238.13 | 154.48 ±154.82 | 871.04 ±713.95 | 659.95 ±729.93 | 1.49 ±1.16 |
| mean ± 1σ | 7.99 ±23.50 | 1.59 ±2.80 | 1.00 ±0.00 | 1.38 ±0.80 | 1.00 ±0.24 | 0.85 ±1.17 | 2.08 ±3.49 | 6.87 ±14.79 | 239.36 ±372.95 | 145.48 ±300.72 | 1066.89 ±1617.51 | 642.08 ±1167.96 | 2.66 ±4.19 |
| | 4.64 ±4.45 | 1.29 ±0.56 | 1.00 ±0.00 | 1.43 ±0.68 | 0.98 ±0.17 | 0.28 ±0.60 | 1.73 ±2.07 | 6.02 ±10.59 | 101.19 ±215.73 | 125.14 ±180.75 | 913.86 ±1546.27 | 485.47 ±661.52 | 2.92 ±4.02 |
| 2001 | 6.58 ±8.86 | 1.57 ±1.13 | 1.00 ±0.00 | 1.18 ±0.33 | 1.05 ±0.20 | 1.12 ±0.93 | 1.57 ±1.79 | 4.40 ±4.25 | 50.03 ±68.25 | 89.75 ±91.26 | 720.20 ±772.90 | 339.33 ±384.36 | 2.92 ±3.37 |

Mg^{2+} 와 상관성이 높으며, 둘째, 토양과 도로 먼지의 지표 물질은 Ca^{2+} 로서 K^+ , NH_4^+ , NO_3^- 와 상관성이 높으며, 특히 NH_4^+ 와 NO_3^- 는 동물의 배설물이나 비료 성분의 지표물질이기도 하다.셋째, 산업 배출 기원의 지표 물질은 H^+ 로서 NO_3^- , SO_4^{2-} 와 상관성이 높다.

최만식 등(1989, 1995)은 상관분석과 요인분석을 이용하여 입자상 물질의 특성을 잘 표현할 수 있으며 서해안에서 Al과 상관성이 좋은 Fe, Mn, Co, Ni 등을 기원이 토양이며 Na/Mg의 비율이 해수성분과 동일하였다고 보고하였다.

따라서 이 연구에서도 상관분석 및 요인분석을 실시하여 안면도에서 측정된 미세먼지의 오염 물질 기원을 고찰하였다. Table 8은 분석기간 중 미세먼지의 화학적 성분간의 상관관계를 조사하여 나타내었다. 해염입자의 지표 이온성분인 Na^+ 는 Cl^- , Mg^{2+} 와 높은 상관을 보이고, 금속성분인 Na와 71%의 관계를 나타냈다. 또한 토양의 지표물질인 Al은 Mg, Ca, Fe 등과 상관이 있고 Zn은 Pb과 밀접한 상관성을 나타냈다. 그리고 Varimax 회전법으로 각 인자의 기여도를 계산하여 미세먼지 중 화학성분의 기원을 추정하고 각 성분간의 발생 기원이

동일한 그룹끼리 분류한 결과를 Mg, Al, Ca, Fe, 그리고 Mn이 포함된 지각구성물질그룹과 NO_3^- , Zn, Pb을 구성원으로 하는 오염성분그룹으로 구분되어 진다(Table 9(a)). 이 두 그룹의 성분들이 전체 성분의 약 60% 이상을 설명할 수 있다. 이 결과로 안면도는 해양보다는 토양으로부터 배출된 오염물질의 영향을 가장 크게 받고, 인위적인 오염원도 설명력에서는 토양의 영향에 비해 50% 정도밖에는 받지 않는다.

2. 황사기간 중 화학적 조성

황사기간과 비황사기간 중의 미세먼지 중 이온과 금속성분 농도를 비교한 결과는 Fig. 9와 같다. 대부분이 해양기원인 Na^+ 와 Cl^- 는 비황사기간에 비해 황사기간 동안 약 2배 이상 증가했고, Mg^{2+} 와 Ca^{2+} 역시 거의 유사하게 증가했다. 그리고 주로 토양성분인 Mg, Al, Ca, Fe이 황사 시에 각각 6.16배, 8.06배, 7.64배 그리고 3.98배로 크게 증가하였음을 알 수 있고, 인위적인 오염원에 의해 대기 중에 농축되어지는 미량 금속성분인 Pb, Cd, Zn은 감소하거나 거의 같은 수준의 농도를 유지하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 앞서 농축인자를

Table 8. Correlation matrix for water soluble ions and tracer metals in PM_{10} collected in Anmyeon-do (sample no.=260)

| | Mass | Cl^- | NO_3^- | SO_4^{2-} | Na^+ | NH_4^+ | K^+ | Mg^{2+} | Ca^{2+} | Na | Mg | Al | Ca | Fe | Mn | Cr | Co | Ni | Cu | Zn | Cd | Pb | U | |
|-------------|------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|-------|------|-------|-------------|-------|------|---|--|
| Mass | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cl^- | 0.36 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| NO_3^- | 0.31 | -0.12 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SO_4^{2-} | 0.33 | 0.04 | 0.68 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na^+ | 0.39 | 0.91 | 0.00 | 0.20 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| NH_4^+ | 0.32 | -0.22 | 0.72 | 0.67 | -0.16 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K^+ | 0.34 | 0.28 | 0.52 | 0.71 | 0.41 | 0.43 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mg^{2+} | 0.43 | 0.87 | -0.02 | 0.16 | 0.84 | -0.13 | 0.45 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca^{2+} | 0.65 | 0.67 | 0.07 | 0.18 | 0.62 | -0.03 | 0.30 | 0.74 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na | 0.29 | 0.71 | -0.16 | 0.00 | 0.68 | -0.23 | 0.24 | 0.74 | 0.38 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | |
| Mg | 0.49 | 0.53 | -0.09 | 0.01 | 0.50 | -0.14 | 0.14 | 0.55 | 0.50 | 0.73 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | |
| Al | 0.56 | 0.52 | -0.05 | 0.03 | 0.48 | -0.11 | 0.14 | 0.52 | 0.57 | 0.63 | 0.97 | 1.00 | | | | | | | | | | | | |
| Ca | 0.58 | 0.57 | -0.05 | 0.05 | 0.53 | -0.11 | 0.16 | 0.58 | 0.72 | 0.61 | 0.88 | 0.89 | 1.00 | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0.60 | 0.54 | -0.03 | 0.04 | 0.50 | -0.10 | 0.15 | 0.54 | 0.64 | 0.62 | 0.96 | 0.99 | 0.93 | 1.00 | | | | | | | | | | |
| Mn | 0.55 | 0.54 | 0.03 | 0.10 | 0.50 | -0.04 | 0.22 | 0.56 | 0.68 | 0.56 | 0.78 | 0.77 | 0.94 | 0.82 | 1.00 | | | | | | | | | |
| Cr | 0.10 | 0.25 | 0.01 | 0.00 | 0.23 | -0.09 | 0.14 | 0.31 | 0.22 | 0.30 | 0.49 | 0.40 | 0.52 | 0.42 | 0.60 | 1.00 | | | | | | | | |
| Co | 0.57 | 0.58 | 0.04 | 0.09 | 0.53 | -0.05 | 0.21 | 0.58 | 0.71 | 0.57 | 0.80 | 0.81 | 0.95 | 0.86 | 0.96 | 0.55 | 1.00 | | | | | | | |
| Ni | 0.51 | 0.23 | 0.50 | 0.33 | 0.25 | 0.36 | 0.32 | 0.28 | 0.45 | 0.19 | 0.42 | 0.46 | 0.57 | 0.51 | 0.65 | 0.36 | 0.69 | 1.00 | | | | | | |
| Cu | 0.03 | -0.01 | 0.22 | 0.39 | 0.15 | 0.13 | 0.24 | 0.01 | -0.03 | -0.06 | -0.07 | -0.06 | -0.07 | -0.06 | -0.05 | 0.00 | -0.04 | 0.11 | 1.00 | | | | | |
| Zn | 0.23 | -0.04 | 0.55 | 0.36 | 0.00 | 0.41 | 0.44 | 0.06 | 0.09 | 0.00 | 0.04 | 0.05 | 0.09 | 0.08 | 0.25 | 0.19 | 0.21 | 0.67 | 0.09 | 1.00 | | | | |
| Cd | 0.04 | 0.10 | 0.20 | 0.16 | 0.09 | 0.17 | 0.30 | 0.14 | 0.05 | 0.13 | 0.06 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.14 | 0.10 | 0.12 | 0.37 | 0.04 | 0.60 | 1.00 | | | |
| Pb | 0.13 | -0.03 | 0.32 | 0.34 | 0.00 | 0.28 | 0.40 | 0.06 | 0.07 | 0.03 | 0.05 | 0.05 | 0.07 | 0.06 | 0.18 | 0.14 | 0.15 | 0.41 | 0.08 | 0.71 | 0.60 | 1.00 | | |
| U | 0.05 | -0.04 | -0.09 | -0.08 | -0.04 | -0.09 | -0.12 | -0.09 | -0.05 | -0.05 | -0.06 | -0.06 | -0.07 | -0.11 | -0.08 | -0.08 | -0.11 | 0.00 | -0.15 | -0.16 | -0.21 | 1.00 | | |

Table 9. The results of varimax factor matrix in PM₁₀ collected in Anmyeon-do for (a) total measurement periods, (b) yellow sand case

| (a) | | (b) | |
|-------------------------------|--|-------------------------------|---|
| Variance (no.=260) | Factor Loadings (Varimax raw) Extraction: Principal components (Marked loadings are > 0.7) | Variance (no.=15) | Factor Loadings(Varimax raw) Extraction: Principal components (Marked loadings are > 0.7) |
| | Factor 1 Factor 2 | | Factor 1 Factor 2 |
| NO ₃ ⁻ | -0.093214 0.751937 | Cl ⁻ | 0.397853 -0.620273 |
| SO ₄ ²⁻ | -0.011746 0.653871 | NO ₃ ⁻ | 0.899697 0.105301 |
| Na | 0.707279 -0.086733 | SO ₄ ²⁻ | -0.071866 -0.654851 |
| Mg | 0.948821 -0.040286 | Na ⁺ | 0.668902 -0.384347 |
| Al | 0.935817 -0.017611 | NH ₄ ⁺ | 0.898255 0.079071 |
| Ca | 0.969270 0.039774 | K ⁺ | -0.418734 -0.577763 |
| Fe | 0.956547 0.011702 | Mg ²⁺ | 0.927757 -0.110168 |
| Mn | 0.916791 0.190873 | Ca ²⁺ | 0.942011 0.067756 |
| Cr | 0.572651 0.139171 | Na | 0.905781 -0.221613 |
| Co | 0.933056 0.171056 | Mg | 0.570809 0.619613 |
| Ni | 0.539000 0.675081 | Al | 0.645575 0.588802 |
| Cu | -0.099721 0.299679 | Ca | 0.756621 0.383447 |
| Zn | 0.087961 0.873885 | Fe | 0.869433 0.369859 |
| Cd | 0.067829 0.633501 | Mn | 0.837424 0.346326 |
| Pb | 0.057758 0.756474 | Cr | 0.214907 0.737148 |
| U | -0.071866 -0.239493 | Co | 0.868432 0.355878 |
| Eigen value | 6.499884 3.429343 | Ni | 0.817231 0.265202 |
| Fraction of total variance | 0.406243 0.214334 | Cu | -0.081384 -0.175706 |
| | | Zn | 0.065718 0.449523 |
| | | Cd | -0.292775 0.319670 |
| | | Pb | -0.146052 0.413370 |
| | | U | 0.362721 0.717437 |
| Eigen value | 9.461132 4.273750 | | |
| Fraction of total variance | 0.430051 0.194261 | | |

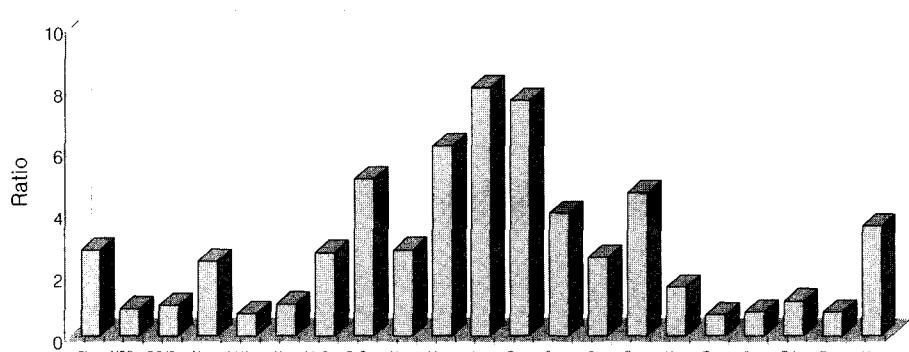
**Fig. 9.** Comparisons of water soluble ion and metal concentrations between yellow sand and non-yellow sand periods.

Table 10. Correlation matrix for water soluble ions and tracer metals in PM₁₀ collected for yellow sand periods

| | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Na | Mg | Al | Ca | Fe | Mn | Cr | Co | Ni | Cu | Zn | Cd | Pb |
|-------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|-------|-------------|-------------|-------------|-------|-------|-------------|-------|-------|------|-------|------|------|
| Cl ⁻ | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| NO ₃ ⁻ | -0.26 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SO ₄ ²⁻ | 0.50 | 0.47 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na ⁺ | 0.98 | -0.21 | 0.55 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| NH ₄ ⁺ | -0.50 | 0.69 | 0.16 | -0.51 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K ⁺ | 0.90 | -0.08 | 0.69 | 0.89 | -0.30 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mg ²⁺ | 0.97 | -0.23 | 0.59 | 0.98 | -0.48 | 0.93 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca ²⁺ | 0.80 | 0.04 | 0.76 | 0.79 | -0.24 | 0.92 | 0.86 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | |
| Na | 0.71 | -0.49 | 0.08 | 0.69 | -0.69 | 0.52 | 0.64 | 0.30 | 1.00 | | | | | | | | | | | | |
| Mg | 0.55 | -0.34 | 0.16 | 0.55 | -0.60 | 0.50 | 0.57 | 0.35 | 0.78 | 1.00 | | | | | | | | | | | |
| Al | 0.65 | -0.25 | 0.29 | 0.64 | -0.53 | 0.65 | 0.66 | 0.50 | 0.74 | 0.96 | 1.00 | | | | | | | | | | |
| Ca | 0.72 | -0.22 | 0.47 | 0.70 | -0.52 | 0.69 | 0.76 | 0.73 | 0.62 | 0.80 | 0.83 | 1.00 | | | | | | | | | |
| Fe | 0.71 | -0.23 | 0.37 | 0.70 | -0.54 | 0.73 | 0.75 | 0.61 | 0.71 | 0.94 | 0.98 | 0.89 | 1.00 | | | | | | | | |
| Mn | 0.12 | -0.21 | -0.01 | 0.12 | -0.35 | -0.04 | 0.14 | 0.02 | 0.38 | 0.55 | 0.37 | 0.58 | 0.39 | 1.00 | | | | | | | |
| Cr | 0.78 | -0.25 | 0.42 | 0.75 | -0.50 | 0.70 | 0.81 | 0.72 | 0.63 | 0.69 | 0.70 | 0.94 | 0.78 | 0.59 | 1.00 | | | | | | |
| Co | 0.68 | -0.08 | 0.48 | 0.66 | -0.32 | 0.65 | 0.74 | 0.71 | 0.48 | 0.58 | 0.59 | 0.88 | 0.70 | 0.59 | 0.96 | 1.00 | | | | | |
| Ni | -0.12 | 0.73 | 0.15 | -0.07 | 0.29 | -0.16 | -0.16 | -0.14 | -0.09 | -0.09 | -0.10 | -0.10 | -0.11 | 0.16 | -0.06 | 0.03 | 1.00 | | | | |
| Cu | 0.03 | 0.06 | 0.25 | 0.02 | 0.08 | 0.05 | 0.06 | 0.12 | 0.10 | 0.14 | 0.01 | 0.27 | 0.07 | 0.62 | 0.31 | 0.44 | 0.07 | 1.00 | | | |
| Zn | 0.01 | -0.27 | -0.15 | 0.02 | 0.03 | -0.07 | -0.05 | -0.21 | 0.24 | -0.17 | -0.24 | -0.28 | -0.26 | -0.17 | -0.26 | -0.26 | -0.16 | 0.28 | 1.00 | | |
| Cd | -0.04 | -0.12 | 0.17 | -0.04 | 0.12 | 0.00 | -0.05 | -0.02 | 0.16 | -0.01 | -0.10 | 0.02 | -0.10 | 0.23 | -0.03 | -0.01 | -0.08 | 0.62 | 0.75 | 1.00 | |
| Pb | 0.27 | -0.37 | 0.08 | 0.26 | -0.45 | 0.14 | 0.31 | 0.18 | 0.45 | 0.56 | 0.40 | 0.67 | 0.45 | 0.92 | 0.73 | 0.71 | -0.04 | 0.56 | -0.15 | 0.23 | 1.00 |

설명할 때 말한 바와 같이 황사기간 중 토양기원의 성분이 증가하는 대신에 대기 농축성 성분은 크게 변하지 않는다는 것을 입증하여 준다(김우규 등, 1995). 황사기간 중 각 성분간의 상관성을 보면(Table 10), 수용성 이온성분은 수용성 이온성분끼리 상관성이 높으며, 금속성분은 금속 성분간에 높은 상관을 보인다. Cl⁻는 양이온성분과 대부분 밀접한 관계임을 보이고 Na⁺와 Mg²⁺, Ca²⁺ 등 자연적인 원인에 기인하는 성분간의 상관계수가 크게 나타났다. 그리고 Mg과 Al, Ca, Fe 등이 서로 상관이 좋으며 이는 Table 8의 전체기간 중 상관관계보다 크게 좋아졌음을 알 수 있다. 성분의 기원을 추정하는 데 있어 사용한 요인분석 결과는 Table 9의 (b)에 나타냈으며 역시 황사기간은 전체 기간의 결과와는 다른 결과를 보였다. 전체 약 43%의 설명력을 갖는 제 1 그룹은 이온성분인 Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺와 금속 성분인 Na, Fe, Mn, 그리고 Ni로써 토양에 의한 영향이 가장 크고, 두 번째 요인인 Mg, Cr은 역시 토양 입자의 영향을 받은 것으로 사료 된다.

이러한 결과는 같은 토양에 기원을 두고 있더라도 입자크기와 발원지, 물리, 화학적인 반응에 의하여 이동 중에 변화가 있을 것으로 추정되어 지며 이에 대해서는 더욱 더 세밀한 연구가 필요하다고 사료 되어진다.

IV. 결론 및 토의

인위적인 오염이 적은 지역인 안면도에서 미세입자를 재취하여 화학적 특성을 분석하고 오염원 추정을 위하여 통계적인 방법을 사용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1998년부터 2001년까지 4년동안 서산기상대에서 총 55일의 황사가 관측되었으며, 약 90% 이상이 3월과 4월에 발생했다. 관측기간 동안의 미세입자 평균 농도는 약 29.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 정도이며, 전반적으로 봄철의 미세먼지 평균농도와 표준편차가 가장 크게 나타났으나 뚜렷한 계절적인 변화를 보이지 않았다.

안면도 미세입자 성분 조성은 양이온성분보다 음이온성분이 2배 이상 영향을 미치며, 이온성분 중 가장 많이 함유되어 있는 성분은 산성화의 원인성분인 NO₃⁻와 SO₄²⁻, 중화물질인 NH₄⁺이다. PM₁₀이 함유하고 있는 금속성분은 평균 14% 정도로 Fe > Al > Na > Ca > Mg > Zn > Pb > Cu > Mn > Ni > Cd > Cr > Co > U 순으로 존재한다.

금속성분별 농축인자로 분석한 바로 Mg, Ca, Fe, Cr, Co, U은 대부분 토양에 기원하며, Cu, Zn, Cd, Pb 등은 인위적인 오염물질로 토양보다는 대기 중에 놓

축되어 있는 것으로 나타났다. 또한 이들의 계절별 변화를 보면 황사기간이 포함되어 있는 봄철에 낮은 값을 보이고 있다. 이는 금속성분의 농도는 계절에 따라 차이를 보이지 않으나, 토양입자의 함량이 많아지는 봄철에 이들 금속성분이 희석되어 농축인자는 이 계절에 최소를 나타내게 된다고 추정된다. 또한 요인분석을 통하여 안면도의 PM_{10} 은 Mg, Al, Ca, Fe, 그리고 Mn이 포함된 지각구성물질그룹과 NO_3^- , Zn, Pb을 구성원으로 하는 오염성분그룹으로 구분되어지며 안면도는 토양으로부터 배출된 오염물질의 영향을 크게 받고 있음을 알았다.

황사기간과 비황사기간을 비교한 결과로는 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 와 Ca^{2+} 이 2배 이상 크게 증가하였고, 토양성분인 Mg, Al, Ca, Fe도 증가 하였으나 인위적인 오염원에 의해 대기 중에 농축되어지는 미량 금속성분인 Pb, Cd, Zn은 감소하거나 거의 같은 수준의 농도를 유지하는 것을 확인 할 수 있다. 그리고 요인분석에 의하면 전체 약 43%의 설명력을 갖는 제 1그룹은 이온성분인 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 과 금속성분인 Na, Fe, Mn, Ni로써 토양에 의한 영향이 가장 크고, 두 번째 요인인 Mg, Cr 역시 토양의 영향을 받는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구에 많은 도움을 주신 기상연구소 지구대기감시관측소 최병철 소장님과 기초과학연구원의 최만식 박사님께 감사드립니다.

참고문헌

- 강동근, 김선태, 김정욱 : 동북아시아 대기오염물질의 장거리 이동에 관한 연구. *한국대기보전학회지*, 9(4), 329-339, 1993.
- 權成顏, 岩坂泰信, 紫田, 金潤信 : 1994년 봄철의 LIDAR 관측을 통한 황사 특성. *한국대기보전학회지*, 11(4), 315-321, 1995.
- 김우규, 전영신, 이원환, 김현미 : 서울 부유 분진 농도와 황사 특성에 대한 사례 연구. *한국대기보전학회지*, 11(2), 199-209, 1995.
- 김신도, 김종호, 이정주 : 겨울철 서울도심의 대기중 부유분진의 특성. *한국대기보전학회지*, 8(2), 105-111, 1992.
- 김종석, 안승구 : 중금속의 위해성 평가에 관한 연구. *한국대기보전학회지*, 8(4), 269-276, 1992.
- 서영화, 구자공 : 대기 분진의 무기 화학적 조성 분석과 Chemical Mass Balance에 의한 오염원 기여도 산출. *한국대기보전학회지*, 8(2), 112-120, 1992.
- 신동천, 정 용, 김종만, 임영욱 : 서울시 대기 부유 분진 중 중금속에 대한 발암 위해성 평가. *한국대기보전학회지*, 10(2), 105-115, 1994.
- 신동천, 임영욱, 박성운, 정 용 : 교통 혼잡지역의 대기 부유분진중 유기혼합물에 의한 발암위해성 평가. *한국대기보전학회지*, 12(5), 567-576, 1996.
- 손동현, 강준원 : 대기중 중금속의 입경분포에 관한 연구. *한국대기보전학회지*, 2(3), 57-63, 1986.
- 이민희, 한의정, 원양수 : 황사현상이 우리나라에 미치는 영향. *한국대기보전학회지*, 2(3), 34-44, 1986.
- 이용근, 박현미, 이동수, 이보경 : 형광 X선에 의한 대기분진중의 미량성분의 측정 (II) - 대기부유분진 중 경원소의 X-선 형광분석 -. *한국대기보전학회지*, 9(3), 247-254, 1993.
- 이혜문, 김동술, 이진홍 : PM-10내 중금속의 장기간 평균 농도 및 위해도 평가. *한국대기보전학회지*, 12(5), 555-566, 1996.
- 최만식, 조성록, 이동수 : 서해안 대기 분진의 화학 조성 및 기원에 대한 연구. *한국대기보전학회지*, 5(2), 72-83, 1989.
- 최만식, 이선기, 최재천, 이민영 : 소백산 대기중 입자 상물질의 화학적 특성에 관한 연구(II). -금속원소의 계절적인 변화와 기원을 중심으로-. *한국대기보전학회지*, 11(2), 191-198, 1995.
- 최만식, 박은주 : 제주도 대기 분진 중 미량금속의 농도 특성. *한국대기환경학회지*, 15(6), 727-738, 1999.
- 환경부 : 환경연감, 1998.
- Arimoto, R., Duce, R. A. and Ray, B. J. : Concentrations, sources and air-sea exchange of trace elements in the atmosphere over the Pacific Ocean, in *Chemical Oceanography*, 10, 107-149, 1989.
- Chung, Y. S. : Air pollution detection by satellite. The transport and deposition of air pollutants over oceans. *Atmospheric Environment*, 20, 617-630, 1986.
- Garenstrom, P. D., Perone, S. P. and Moyers, J. L. : Application of pattern recognition and factor analysis for characterization of atmospheric particulate composition in southwest desert atmosphere. *Environ. Sci. & Tech.*, 11(8), 795-800, 1977.
- Khemani, L. T. and Ramana Murty, Bh. V. : Rainfall variations in an urban industrial region. *Journal of Applied Meteorology*, 12(1), 187-194, 1973.
- Monn, C. H., Carabias, V., JUnker, M., Waeber, R., Karrer, M. and Wanner, H. U. : Small-scale spatial variability of particulate matter < 10 μm (PM_{10}) and nitrogen dioxide. *Atmos. Environ.*, 31(15), 2243-2247, 1997.
- Olsen, R. C., Weddle, L. E. and Roeder, J. L. : Plasma wave observations during ion gun experiments. *J. Geophys. Res.*, 95(A6), 7759-7771, 1990.
- Uematsu, M., Yoshikawa, A., Muraki, H., Arao, K. and Uno, I. : Transport of mineral and anthropogenic aerosols during a Kosa event over East Asia. *J. Geophys. Res.*, 107(D7), 2002.
- Waggoner, A. P., Weiss, R. E., Ahlquist, N. C., Coaert, D. S., Will, S. and Charlson, R. J. : Optical characteristic of atmospheric aerosol. *Atmos. Environ.*, 15(10_1891-1009), 1981.