

기술자료

초미세먼지의 지각원소 지시자로서 희토류 원소의 사용 가능성 조사

유근혜 · 손세창 · 조성용 · 박승식[†]

전남대학교 환경에너지공학과

Investigating the Possibility of Using Rare Earth Elements as Crustal Elemental Markers in PM_{2.5}

Geun-Hye Yu, Se-Chang Son, Sung-Yong Cho, and Seung-Shik Park[†]

Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

Received December 15, 2014/Revised January 8, 2015/Accepted January 13, 2015

In this study 24-hr integrated PM_{2.5} samples were collected between November 5, 2013 and June 30, 2014, at an urban site in Gwangju, Korea, and analyzed for elemental constituents using energy disperse X-ray fluorescence to evaluate possibility of utilizing rare earth elements (REEs) of Europium (Eu) and Terbium (Tb) as soil dust markers. Over the study period, concentration of Al, i.e., a representative element of soil dusts, was strongly correlated with those of Si ($r=0.98$), Ca ($r=0.97$), Ti ($r=0.97$), Fe ($r=0.96$), Eu ($r=0.76$), and Tb ($r=0.90$), suggesting their influence from the soil dusts. Over the study period, four dust-storm episodes (Jan. 1, May 26, May 28, and May 29, 2014) occurred, during which crustal material concentration was 9.6, 18.7, 19.7, and 12.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively, which accounts for 23.0, 49.4, 22.6, and 26.7% of the measured PM_{2.5} concentration. The Eu and Tb concentrations were on average 24.2 and 12.5 ng/m^3 , respectively, reaching maximum values (89.7 and 73.1 ng/m^3) on May 28 when Asian dust storm was observed at the site. Multiple linear regression analysis indicates that crustal material concentration estimated based on Eu and Tb is strongly correlated with that estimated based on concentrations of the typical crustal elements; [Crustal material]_{estimated} = $(194.2 \pm 15.7)\text{Tb}(\mu\text{g}/\text{m}^3) + (26.1 \pm 10.9)\text{Eu}(\mu\text{g}/\text{m}^3) + (-0.53 \pm 0.19)$, $r=0.91$, $p<0.001$]. Also results from principal component analysis demonstrate that the elements Eu and Tb were strongly associated with natural elements (Al, Si, Ca, Ti, and Fe), suggesting that crustal dusts could be one of major sources of the Eu and Tb. Finally, results from this study suggest that the Eu and Tb could also be good candidates of soil dust tracers.

Key words: PM_{2.5}, Rare earth elements (Eu and Tb), Energy disperse X-ray fluorescence, Crustal elements, Dust storms

1. 서 론

대기 에어로졸 입자 내 원소성분들은 수용모델링에 의해 배출 오염원의 기여도를 평가¹⁻⁷⁾하거나 역확소사를 위한 중요한 정보를 제공한다.⁸⁾ 예를 들어, Al와 Si는 토양먼지,⁹⁾ Se는 석탄연소,¹⁰⁾ As는 석탄 또는 제철소,^{4,11)} Ni와 V는 기름연소,¹²⁾ Fe와 Mn은 제강소(steelworks) 배출원,⁴⁾ Sb는 자동차 브레이크 마모,¹³⁾ 및 Cd, Zn 및 Cl은 도시 소각로 배출원^{14,15)}의 추적자

들로 사용되어 왔다. 또한 As, Sb, Cd, Cr, Hg, Pb와 Be와 같은 독성이 강한 금속성분들은 폐 시토킨(pulmonary cytokines)의 유전자 단백질질을 변조하며^{16, 17)} 세포 계에서 산화스트레스와 밀접하게 관련된다고 보고되고 있다.⁸⁾

현재까지 대기 에어로졸 입자 내 미량원소들에 대한 대부분의 연구는 주요 그룹과 전이금속계열(transition series)의 원소들에 대해서만 관심을 가져왔다.^{2,18-22)} 그러나 Y, La, 및 란탄족(lanthanides, Ce-Lu)을 포함하

[†]To whom correspondence should be addressed.

는 희토류 원소들(Rare earth elements, REEs)에 대한 연구는 극히 제한적이었다.²³⁻²⁸⁾ 요즘 REEs는 반도체, 자동차 용 촉매(La, Ce), 레이저(Nd), 영구자석(Nd, Sm, Gd, Dy, Pr), 컬러텔레비전의 형광이미지(Y, Eu, Tb), 형광램프(Y, La, Ce, Eu, Gd, Tb), 광섬유 케이블(Er) 등을 포함한 산업과 의료 활동에서 활발하게 사용되고 있다.²⁸⁾ 그 결과 많은 양의 REEs가 소모되고 대기로 배출되고 있다.²⁹⁻³⁰⁾ REEs의 농도비(La/Ce, La/Pr, La/Nd, La/Sm)가 원유정제공장에서 유동층 촉매분해(Fluidized-bed catalytic cracking, FCC), 자동차, 및 토양먼지 배출원의 영향을 확인하기 위하여 추적자로 활용되었다.^{23,25)}

그러나 REEs는 대기 에어로졸 입자 내에 미량으로 존재하므로 이 원소들을 정확하고 정밀하게 측정하기 위해서는 고온-고압의 마이크로파 산 분해 추출법($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$)에 이온 크로마토그래피(ICP-MS) 분석,^{20,22,23,25,26)} 또는 비파괴 방법의 INAA (Instrumental neutron activation analysis) 분석³¹⁾을 필요로 한다. 현재까지 REEs는 토탄(peat), 식물, 토양, 퇴적물, 식물(tissue), 광석 등의 자연적인 생물학적, 산업적, 및 지질학적인 시료들³²⁻³⁷⁾뿐만 아니라 인위적인 FCC 촉매시료^{22,23,25,26)}들을 분석하는데 사용되어 왔다. 그러나 INAA는 선택된 REEs를 정확하게 정량화할 수 있는 효과적인 비파괴 분석법일지라도 (1) 모든 REEs를 정량화할 수 없으며, (2) 실험 시작과 마지막 자료 편집과정 사이에 긴 지체시간(time-lag)을 가지며, (3) 높은 수준의 방사강도를 필요로 하며, (4) 저준위의 핵 폐기물을 만들어내는 단점이 있다. 반면에 마이크로파 산-분해 추출에 이온 크로마토그래피(ICP-MS) 방법은 꽤 낮은 비용과 적은 폐기물 처리문제로 REEs를 포함한 많은 원소성분들을 미량수준(trace-level)까지 정확하고 정밀하게 분석할 수 있는 장점을 가지고 있다.

대기 에어로졸 입자 내 토양먼지의 발생원 추적은 일반적으로 Al, Si, Ca, Ti, Fe 등의 지각원소들을 사용하거나⁵⁻¹⁸⁾ REEs의 조성비(La/Ce, La/Pr, La/Nd, La/Sm)^{23,25,26)}에 의해 이루어졌다. 그러나 REEs를 포함한 미량원소들을 분석 시 ICP-MS를 이용하지 않고 비파괴 분석법인 INAA나 EDXRF (Energy dispersive X-ray fluorescence)를 이용할 경우에는 비파괴 방법의 높은 검출한계로 인하여 정확하게 정량화하는데 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 광주지역에서 24시간 기준의 $\text{PM}_{2.5}$ 를 채취한 후 EDXRF로 REEs 성분들을 분석 시 정량화가 어려운 La, Ce, Pr, Nd, 및 Sm 대신에 Eu와 Tb를 분석한 후 황사입자 또는 토양오염원의

추적자로서 활용가능성 여부를 조사하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 측정지점

$\text{PM}_{2.5}$ 시료채취는 광주광역시 북구에 위치한 한 대학교 건물 3층 옥상(35°11'N, 126°54'E)에서 수행하였다. $\text{PM}_{2.5}$ 의 채취는 두 세트의 $\text{PM}_{2.5}$ 사이클론 샘플러(URG-2000-30EH)와 한 세트의 임팩터를 사용하여 09:00~09:30분부터 약 24시간 동안 이루어졌다. 시료채취는 2013년 11월 5일~2014년 2월 28일 사이에는 거의 매일, 2014년 3월 1일~5월 31일에는 6일 간격, 6월 1일~30일에는 거의 매일 이루어졌으며 측정기간 중 총 126개의 시료를 채취하였다. 사이클론과 임팩터 샘플러의 채취유량은 16.7 L/min이며, 시료채취를 위하여 47 mm 직경의 석영 여지(Pallflex Tissuquartz 2500 QAO, Whatman)와 2종의 테플론 여지(Zefluor, 2 μm pore size, Gelman Science; Teflo™ 2 pore size, Pall)를 사용하였다. 석영 여지는 유기 및 원소탄소(organic and elemental carbon, OC와 EC)를 분석하는데 사용되며, 시료채취 전 여지 자체에 존재할 수 있는 탄소성분의 양을 최소화하기 위하여 화로 내에서 10시간 동안 500°C로 가열하였다. 시료채취 중 석영 여지위에 OC의 기체상 유기화합물에 의한 측정오차를 최소화하기 위하여 사이클론과 필터 팩 사이에 약 25 cm 길이의 탄소 디누더(Sunset Laboratory, USA)를 설치하였다. 석영 여지와 테플론 여지에 채취된 시료는 질량농도, 탄소성분, 이온성분 및 원소성분의 정량화에 사용하였다. 측정지점 및 측정방법에 대한 자세한 설명은 Park and Cho (2013)³⁸⁾에 기술되어 있다. 본 연구에서는 질량농도와 원소성분 분석내용에 대해서만 기술한다.

2.2. 질량농도와 원소성분분석

$\text{PM}_{2.5}$ 의 질량농도는 시료채취 전·후 테플론 여지(Teflo™ 2 pore size, Pall)의 무게를 마이크로밸런스(Satorius CP2P-F)로 칭량하여 결정하였다.

칭량된 테플론 여지는 EDXRF (energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry) 방법에 의하여 원소 성분(Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Zr, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Eu, Tb, 및 Pb)을 정량화하는데 사용하였다. EDXRF 분석은 미국 Cooper Environmental Services (Oregon, USA)에서 수행하였다. EDXRF 분석방

법에 대하여 간단히 설명하면 다음과 같다; EDXRF에서 여지에 채취된 시료의 분석은 매우 얇은 표준필름(thin film standard)의 분석원소의 농도를 기준으로 이루어진다. 따라서 미지의 테플론 여지 시료에 존재하는 분석대상원소의 농도는 먼저 교정인자를 결정하기 위하여 분광계로 표준필름을 교정한 후 결정한다. 그러나 원소성분들을 ED-XRF로 분석하는 경우에는 에너지 라인의 스펙트럼 간섭(spectral interference)에 의해 분석 오차가 발생하므로 이에 대한 보정이 필요하다. 스펙트럼 간섭(spectral deconvolution)은 각 원소성분들에 대해서 실험적으로 결정된 스펙트럼의 실제 형상(shape)과 비선형 최소자승법(non-linear least squares fitting process)을 이용하여 보정한다. 또한 어떤 성분에 대해서는, 예를 들어 Na와 같은 가벼운 원소의 경우 X-ray emission 라인의 흡수에 의한 간섭을 고려(deposit absorption)하여 채취입자의 질량에 대한 흡수보정이 이루어진다. 표 1은 원소성분들에 대한 EDXRF의 분석조건을 나타낸다. EDXRF의 원소성분들에 대한 검출한계는 바탕시료(field blanks)에서 측정된 원소성분 농도의 표준편차를 3을 곱한 값으로 계산하였다. 이렇게 구한 Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Zr, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Eu, Tb, Pb의 검출한계(24시간 기준)는 각각 0.01, 21.8, 16.7, 3.12, 0.26, 4.56, 0.56, 0.55, 0.09, 0.01, 0.40, 0.83, 0.78, 0.14, 0.96, 1.00, 0.01, 0.11, 0.11, 0.57, 0.42, 4.18, 11.2, 14.1, 0.45, 0.01, 0.56, 1.22, 0.87, 0.01 ng/m³이다. 또한 원소성분 농도의 측정 정밀도는 상대표준편차(% RSD)를 구하여 평가하였다. 상대표준편차는 원소성분들의 농도에 따라 차이를

보였으며, 대부분 20% 이하의 값을 보였다. 특히 Al, Si, S, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, As, Br, Eu, Tb, Pb는 5% 이하의 높은 측정 정밀도를 보여주었다. 분석의 정확도를 보증하기 위해 NIST (National Institute of Standards and Technology)에서 제공하는 SRM 1832 (Serial No. 1228)과 SRM 1833 (Serial No. 987)을 사용하였다. 표 2에서 보듯이 대상원소들의 분석 정확도는 Cu 성분을 제외하고 공인 값과 측정된 값의 편차가 10% 이내로 분석의 정확성은 신뢰할 만한 수준이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원소성분의 화학적 특성

그림 1은 측정기간 중 PM_{2.5} 농도, 지각물질의 농도 백분율, 및 대표적인 지각원소들(Al, Si, K, Ca, Fe, Ti)

Table 1. Analysis conditions of the instrument

Elements	Analysis conditions
Na, Mg, Al, Si	A: 12 kV, B: none, C: 10 KeV
S, Cl, K	A: 20 kV, B: Cellulose, C: 10 KeV
Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ba, La, Ce	A: 25 kV, B: Aluminum, C: 20 KeV
Ni, Cu, Zn, Eu, Tb	A: 25 kV, B: Pd Thin, C: 20 KeV
As, Se, Br, Rb, Zr, Pb	A: 50 kV, B: Pd Thick, C: 20 KeV
Cd, Sn, Sb	A: 50 kV, B: Cu Thin, C: 40 KeV

Note) A: tube voltage, B: X-ray filter, C: Energy scale.

Table 2. Analytical results of SRM 1832 and SRM 1833

Element	n	Certified value (µg/cm ²)	Measured value (µg/cm ²)	Measured/Certified
Al 1832	3	12.6±1.3	13.73±0.40*	1.09
Si 1832	3	34.0±1.1	34.70±1.03	1.02
Ca 1832	3	19.0±1.3	18.56±0.30	0.98
V 1832	3	3.95±0.5	3.91±0.09	0.99
Mn 1832	3	4.11±0.47	4.30±0.09	1.05
Cu 1832	3	2.53±0.16	2.16±0.04	0.85
Si 1833	3	35.8±2.3	37.81±1.49	1.06
K 1833	3	19.12±1.8	19.44±0.40	1.02
Ti 1833	3	11.86±1.6	11.69±0.22	0.99
Fe 1833	3	14.5±0.53	14.45±0.20	1.00
Zn 1833	3	5.49±0.53	5.31±0.06	0.97
Pb 1833	3	22.83±1.24	22.56±0.41	0.99

Note)*indicates standard deviation of average value.

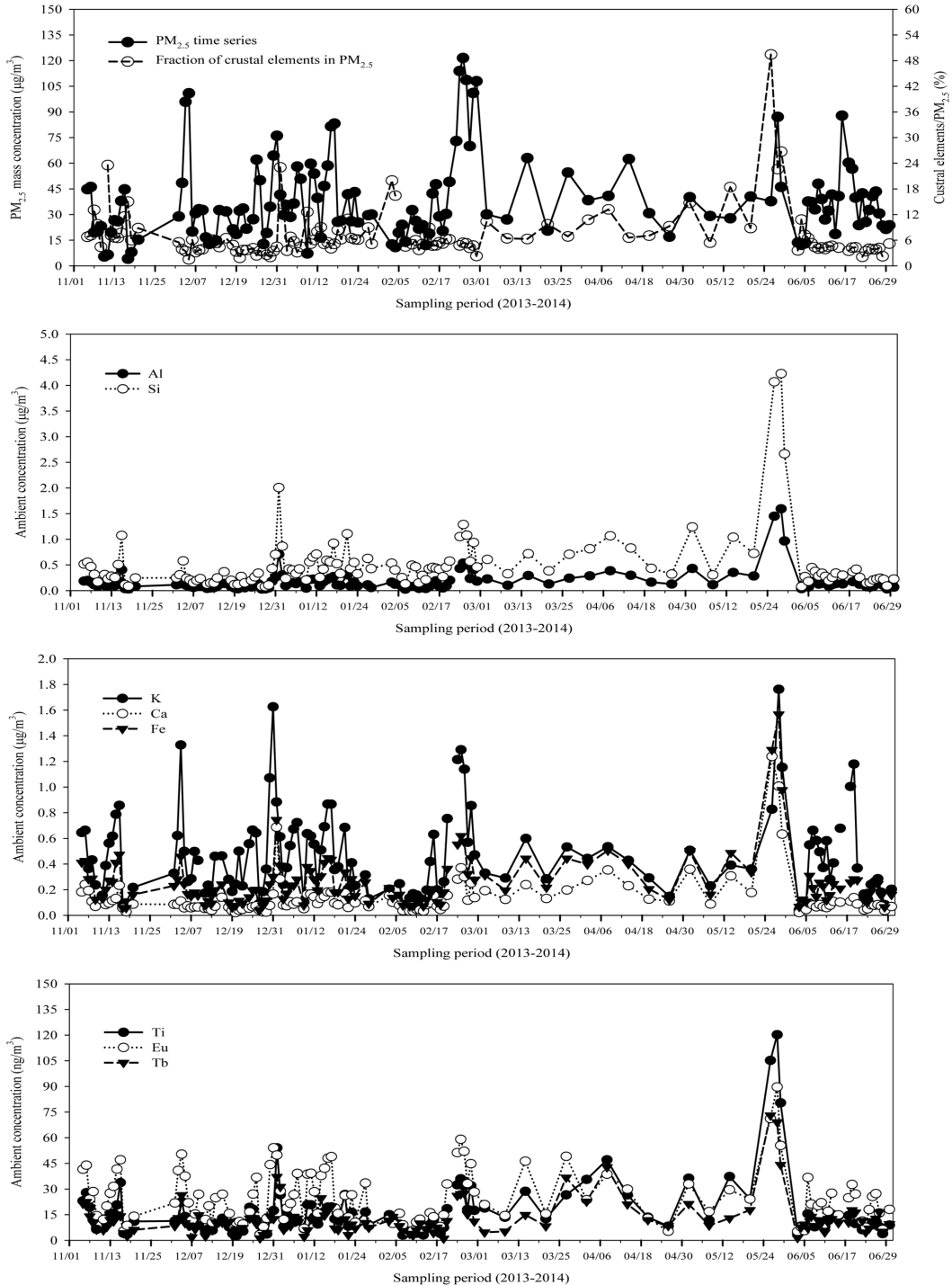


Fig. 1. Temporal profiles of $PM_{2.5}$, crustal materials, and crustal elements concentrations.

과 희토류 성분(Eu와 Tb)들의 농도변화를 보여준다. $PM_{2.5}$ 중의 지각원소물질(crustal material)의 농도는

각각의 지각원소들이 산화물 형태로 존재하는 것으로 간주하고 Malm et al. (1996)³⁹⁾이 제안한 식에 의하여

산정하였다; 지각물질($\mu\text{g}/\text{m}^3$) = $2.20[\text{Al}] + 2.49[\text{Si}] + 1.63[\text{Ca}] + 2.42[\text{Fe}] + 1.94[\text{Ti}]$. 산정된 지각물질의 농도는 평균적으로 $\text{PM}_{2.5}$ 의 7.1%(1.5~49.4%)을 차지하였다. 연구기간 중 2014년 1월 1일, 5월 26일, 5월 28일, 5월 29일에 총 4번의 황사가 관측되었는데 이 때 $\text{PM}_{2.5}$ 농도는 각각 41.6, 37.8, 87.1, 46.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 황사가 관측된 날의 지각물질의 농도는 각각 9.6, 18.7, 19.7, 12.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 $\text{PM}_{2.5}$ 중의 23.0, 49.4, 22.6, 26.7%를 차지하였다(평균 30.4%). 비 황사기간 중 지각물질의 농도는 평균적으로 $\text{PM}_{2.5}$ 의 6.3%를 차지하였다. 광주지역에서 Aerosol Characterization Experiments (ACE)-Asia 기간(2001년 3~5월)에 측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 내 지각물질의 농도는 평균적으로 황사기간과 비 황사기간 중 각각 47.3%, 6.5%를 차지하였다.¹⁸⁾ 또한 2010년 3월 20일~4월 5일 사이에 측정된 결과에서는 황사기간과 비 황사기간 중 $\text{PM}_{2.5}$ 의 33.3%와 9.4%가 지각물질의 농도에 해당하였다.³⁸⁾ 본 연구와 과거의 측정결과를 비교해 보면 황사 기간 중 $\text{PM}_{2.5}$ 내 지각물질이 차지하는 비율은 상당히 높게 조사되었으나 발생한 황사의 강도, 황사 발원지, 황사의 이동경로 등에 따라 큰 차이를 보여주었다. 그러나 비 황사기간 중 지각물질농도의 기여율은 큰 차이가 없었다. 대표적인 지각원소들인 Al, Si, Ca, 및 Fe의 평균농도는 각각 0.18 (0.03~1.59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 0.50 (0.08~4.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 0.14 (0.02~1.24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 0.26 (0.04~1.57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 또한 Ti과 Ba의 평균농도는 각각 16.2 (2.5~120.2 ng/m^3), 7.2 (0.0~21.2 ng/m^3)이었다. 회토류 성분(rare earth elements, REEs)에 해당하는 Eu와 Tb 농도는 각각 24.2 (3.4~89.7 ng/m^3), 12.5 (1.1~73.1 ng/m^3) ng/m^3 이었으며 이들의 최고농도는 황사가 발생한 5월 28일과 5월 26일에 관측되었다. 대표적인 REEs인 La, Ce, Pr, 및 Sm 성분에 대해서도 분석이 이루어졌으나 분석의 불확도가 너무 커서 자료해석에는

사용하지 않았다. Mason (1966)⁴⁰⁾의 지각물질(crustal rocks)에 대한 원소성분 분석 자료에 의하면 Ti, Ba, Eu, 및 Tb의 평균농도는 각각 4400, 425, 1.2, 0.9 ppm이었다. 이 자료를 본 연구의 결과와 비교하면, Eu와 Tb의 농도는 매우 높은 수준으로 측정되었다. 만약 측정지점에서 조사한 Ti, Ba, Eu, 및 Tb 성분이 대부분 토양먼지로부터 기인되었다면 이 성분들의 농도수준은 $\text{Ti} > \text{Ba} > \text{Eu} > \text{Tb}$ 이었을 것이다. 그러나 본 측정에서 Eu의 평균농도는 Ti와 Ba 농도보다 높았고, Tb는 Ti보다는 낮았지만 Ba보다 높은 수준으로 조사되었다. 이것은 아마도 Eu와 Tb가 황사를 포함한 토양먼지 뿐만 아니라 다양한 산업 활동(반도체, 자동차 촉매, 컬러텔레비전의 형광이미지, 형광램프 등)²⁸⁾에 의해서도 영향을 받았을 것으로 추측할 수 있을 것이다. 대표적인 토양기원 물질인 Al 농도는 Si ($r=0.98$), Ca ($r=0.97$), Ti ($r=0.97$), Fe ($r=0.96$), Eu ($r=0.76$), 및 Tb ($r=0.90$) 농도와 매우 높은 상관성을 보여주었다(표 3). 그러나 K와 Mn의 경우는 각각 0.70과 0.72의 상관성(r)을 고려할 때 토양기원 외에도 다른 배출원이 두 원소성분의 농도에 영향을 주었을 것으로 추정한다. 측정기간 중 Al, Eu 및 Tb 농도 사이에 나타난 높은 상관성과 황사발생 시 Eu와 Tb 농도의 급격한 증가현상은 회토류 성분인 Eu와 Tb가 토양먼지와 직접적으로 관련이 있으며 토양기원의 추적자로 사용할 수 있음을 암시한다. 그림 2는 지각물질의 농도와 Eu와 Tb성분으로 stepwise 중 회귀 분석을 통하여 예측한 지각물질의 농도 [$\text{지각물질}_{\text{예측}}(\mu\text{g}/\text{m}^3) = (194.2 \pm 15.7) \text{Tb}(\mu\text{g}/\text{m}^3) + (26.1 \pm 10.9) \text{Eu}(\mu\text{g}/\text{m}^3) + (-0.53 \pm 0.19)$, $r=0.91$, $p < 0.001$] 사이의 상관성을 보여주는 그림이다. 그림에서 회토류 성분인 Eu와 Tb로 예측한 지각물질의 농도와 지각물질의 측정농도사이의 높은 상관성은 두 회토류 성분이 토양기원의 추적자로 사용될 수 있음을 보여주고 있다.

측정기간 중 As와 Se 농도는 각각 3.71 (0.04~

Table 3. Regression relationship between Al and other crustal elements (units in $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Elements	Regression relationship	r
Si	$\text{Si} = (2.67 \pm 0.04)^{***} \text{Al} + (0.02 \pm 0.01)^*$	0.98
K	$\text{K} = (1.23 \pm 0.09)^{***} \text{Al} + (0.25 \pm 0.03)^{***}$	0.70
Ca	$\text{Ca} = (0.72 \pm 0.02)^{***} \text{Al} + (0.01 \pm 0.00)$	0.97
Ti	$\text{Ti} = (0.074 \pm 0.001)^{***} \text{Al} + (0.003 \pm 0.000)^{***}$	0.97
Mn	$\text{Mn} = (0.034 \pm 0.003)^{***} \text{Al} + (0.010 \pm 0.001)^{***}$	0.72
Fe	$\text{Fe} = (0.95 \pm 0.02)^{***} \text{Al} + (0.09 \pm 0.01)^{***}$	0.96
Eu	$\text{Eu} = (0.055 \pm 0.004)^{***} \text{Al} + (0.014 \pm 0.000)^{***}$	0.76
Tb	$\text{Tb} = (0.045 \pm 0.002)^{***} \text{Al} + (0.004 \pm 0.001)^{***}$	0.90

Note) * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.0001$

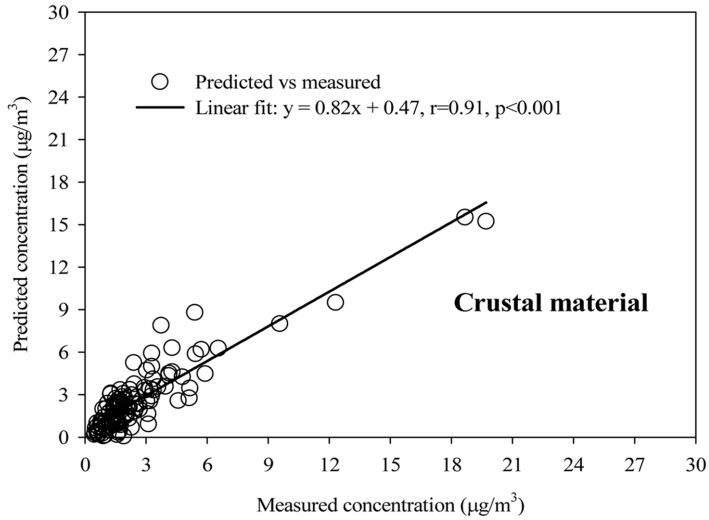


Fig. 2. Relationship between measured and predicted crustal material concentrations.

13.03), 2.13 (0.09~8.93) ng/m³이었다. 석탄연소발전소에 의해 영향을 받는 지역에서 미세입자 내 As/Se는 <1.0으로 보고되고 있으며 석탄연소와 다른 인위적 오염원들의 영향을 구분하는데 사용되어왔다.^{11,19,41)} 연구에서 조사한 평균 As/Se는 2.0 (0.1~7.9)이었으며 Se는 Cr (r=0.78), Zn (r=0.82), As (r=0.87), Pb (r=0.88)와 높은 상관관계를 보여주었다. 이것은 측정된 Se 농도가 석탄연소오염원에 의한 영향보다는 다른 인위적인 배출원 또는 충분한 대기확산을 겪은 공기에 의해 영향을 받았을 것으로 추정한다.

그림 3은 측정기간 중 일기유형에 따른 지각원소물

질과 총 미량원소성분들의 농도변화를 나타낸 그림이다. 측정기간 중 일기유형은 비/눈 13.5%(18회), 황사 3.0%(4회), 맑음 40.6%(54회), 박무 15%(20회), 연무/박무 23.3%(31회), 및 연무 4.5%(6회)로 분포되었다. 그림에 볼 수 있듯이, 지각물질의 농도는 연무 시보다 황사가 관측되었을 때 가장 높게 관측이 되었다. 또한 인위적인 산업 활동을 통해서 대부분 배출되는 미량원소들(trace elements)의 경우에도 연무 또는 박무/연무가 발생한 경우보다 황사 시 더 높은 농도경향을 보여주었다. 이것은 아마도 중국사막에서 발생한 황사가 오염이 심한 중국의 동북부 지역을 지나면서 상당한 양의 미량원

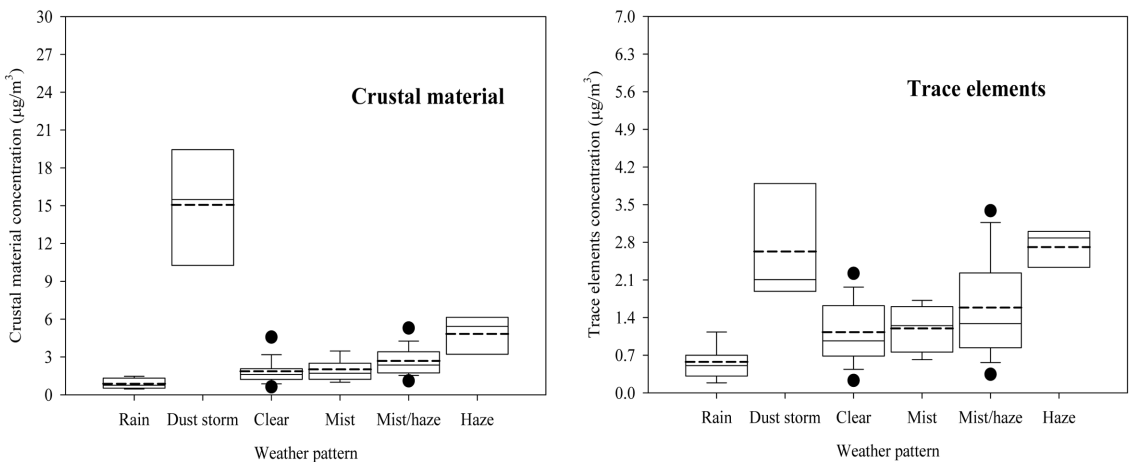


Fig. 3. Variation of crustal material and trace elements concentrations with weather pattern.

소들을 측정지점으로 운반했을 것으로 판단된다. 황사기간 중 기단의 이동경로는 Hysplit 확산모델(Draxler and Rolph, 2014)⁴²⁾에 의해 계산한 3-day 공기 역학적 해석 결과에 의해 설명이 가능하다(그림 4). 네 번의 황사기간 중 관측된 Al, Si, Ca, Ti, Fe, Eu, 및 Tb 농도는 비 황사기간 중의 농도보다 8.0, 7.9, 7.0, 6.6, 5.0, 2.9, 5.0배 높게 조사되었다. 또한 황사 기간 중 인위적으로 생성된 미량원소들(V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Pb)의 농도는 비 황사기간과 비교하여 원소성분에 따라 차이는 있으나 1.5(Pb)~3.2(V)배 높았다. 이것은 기단이 이동 중 중국의 오염지역에서 배출된 다량의 인위적 오염물질을 운반함으로써 측정지점에서 지각물질농도 뿐만 아니라 인위적인 미량원소들의 농도를 증가시켰을 것이다. 유사한 결과가 기존 연구결과에서도 확인이 되었다.^{18,38)}

표 4는 원소성분들의 농도분포를 계절별로 정리한 것이다. 여기서 겨울은 2013년 12월~2014년 2월, 봄은

2014년 3월~5월, 여름은 2014년 6월에 해당한다. Al, Si, Ca, Ti, Fe 등의 지각원소들의 평균농도는 봄철에 여름 및 겨울철보다 월등히 높게 관측되었는데 이것은 5월 26~29일 사이에 발생한 황사에 의한 영향에 기인한다. 예를 들어, 봄철의 Si 농도는 겨울 및 여름에 비하여 각각 2.8, 4.7배 높았다. 또한 희토류 성분인 Eu와 Tb 농도 역시 봄에 높게 측정이 되었다. 화석연료(기름)의 연소과정과 관련된 S, V, Ni의 겨울, 봄 및 여름의 평균농도는 각각 $2.77 \pm 2.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.1 \pm 1.7 \text{ ng}/\text{m}^3$, $0.9 \pm 0.8 \text{ ng}/\text{m}^3$ (겨울), $3.21 \pm 1.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $5.3 \pm 4.5 \text{ ng}/\text{m}^3$, $1.8 \pm 1.8 \text{ ng}/\text{m}^3$ (봄), $4.12 \pm 2.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $5.6 \pm 2.7 \text{ ng}/\text{m}^3$, $2.1 \pm 1.0 \text{ ng}/\text{m}^3$ (여름)로 여름>봄>겨울 순으로 조사되었다. 그러나 V와 Ni의 가장 높은 농도는 황사가 발생한 5월 28일에 측정되었으며 각각 20.6, 8.4 ng/m^3 이었다. S, V, Ni의 농도가 여름과 봄에 겨울보다 더 높게 나온 이유는 아마도 측정지점 주변의 화석연료(예를 들

Table 4. Summary of elemental species concentrations in PM_{2.5} by season

		Winter		Spring		Summer	
		Average	Range	Average	Range	Average	Range
PM _{2.5}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	41.3±27.5	7.2-121.5	40.8±17.7	17.0-87.1	34.6±12.6	12.3-60.3
Na	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.21±0.14	0-0.64	0.28±0.25	0.07-1.10	0.08±0.08	0.00-0.32
Mg	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.04±0.03	0-0.18	0.13±0.15	0.02-0.50	0.03±0.02	0.00-0.09
Al	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.15±0.13	0.03-0.71	0.44±0.45	0.10-1.59	0.11±0.04	0.03-0.20
Si	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.44±0.32	0.08-2.01	1.21±1.24	0.31-4.23	0.26±0.10	0.08-0.45
S	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.77±2.58	0.44-13.33	3.21±1.67	1.14-6.86	4.12±2.08	0.86-8.84
Cl	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.66±0.41	0.01-2.10	0.33±0.27	0.08-1.10	0.13±0.06	0.05-0.27
K	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.47±0.33	0.09-1.63	0.54±0.40	0.15-1.76	0.39±0.29	0.04-1.18
Ca	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.11±0.10	0.02-0.69	0.34±0.32	0.09-1.24	0.07±0.03	0.02-0.14
Ti	ng/m^3	13.2±9.0	2.5-54.1	38.0±33.1	8.3-120.2	9.9±3.5	3.9-15.6
V	ng/m^3	2.1±1.7	0.2-9.5	5.3±4.5	1.4-20.6	5.6±2.7	0.7-9.7
Cr	ng/m^3	1.9±1.2	0.3-5.2	3.0±1.9	1.2-8.4	1.6±0.7	0.2-2.7
Mn	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.02±0.01	0.00-0.04	0.02±0.01	0.00-0.06	0.01±0.01	0.00-0.03
Fe	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.22±0.15	0.04-0.75	0.50±0.40	0.12-1.57	0.19±0.07	0.06-0.31
Ni	ng/m^3	0.9±0.8	0.0-3.6	1.8±1.8	0.5-8.4	2.1±1.0	0.5-3.8
Cu	ng/m^3	6.5±4.7	0.4-19.5	7.2±4.4	0.9-16.7	2.0±1.3	0.1-5.8
Zn	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.07±0.04	0.01-0.20	0.08±0.06	0.01-0.23	0.06±0.03	0.01-0.14
As	ng/m^3	4.3±3.1	0.2-13.0	3.9±2.2	1.1-10.1	2.1±1.5	0.0-5.0
Se	ng/m^3	2.3±1.9	0.3-8.9	2.1±1.3	0.1-5.4	1.8±1.0	0.1-3.4
Br	ng/m^3	12.7±7.6	2.6-35.6	10.1±4.5	4.3-22.7	5.5±2.7	1.7-10.8
Zr	ng/m^3	1.6±1.1	0.0-4.8	2.8±1.7	0.4-6.0	1.0±0.6	0.0-2.4
Cd	ng/m^3	1.8±1.7	0.0-6.7	1.9±1.6	0.1-6.1	1.6±2.2	N.D.-6.7
Ba	ng/m^3	6.6±4.8	0.0-21.2	12.3±6.3	0.0-19.9	5.7±2.8	0.0-12.9
La	ng/m^3	0.8±1.4	0.0-6.7	2.1±2.1	0.0-7.2	2.6±1.9	N.D.-6.0
Ce	ng/m^3	1.0±1.0	0.0-4.0	2.5±2.3	N.D.-7.6	1.8±1.0	0.2-4.5
Eu	ng/m^3	23.5±14.9	3.4-59.1	33.9±22.4	5.3-89.7	18.0±9.1	5.2-36.8
Tb	ng/m^3	10.6±7.4	1.1-37.2	24.9±21.2	4.7-73.1	10.0±4.0	1.4-17.7
Pb	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.04±0.03	0.00-0.13	0.03±0.02	0.00-0.09	0.02±0.01	0.00-0.04

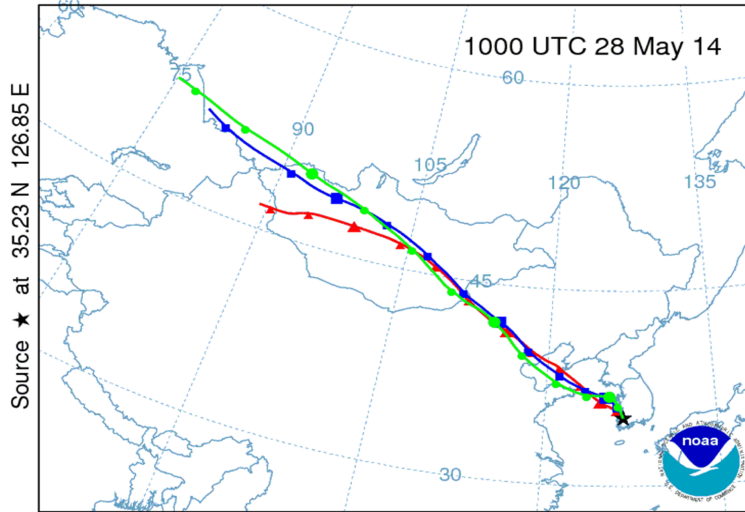


Fig. 4. Air mass transport pathways at 500 (triangle), 1000 (square), and 1500 m (circle) AGL on May 28, 2014.

어, 기름) 연소과정 외에도 외부로부터 장거리 이동에 의한 영향으로 판단된다(그림 4).

3.2. 주성분해석을 이용한 원소성분들의 배출특성

전체 측정기간 중 얻은 원소성분들의 배출 오염원을 조사하기 위하여 주성분 분석(principal component analysis, PCA)을 수행하였다. 총 126일 동안 측정한 $PM_{2.5}$ 내 24종의 원소성분의 배출 오염원을 조사하기 위하여 126시료에 대하여 PCA를 수행하였다(SPSS software version 21.0). 해석에서 K의 배출원이 토양기원인지 아니면 바이오매스 연소에 의한 영향인지를 평가하기 위하여 수용성 K^+ 성분을 포함시켰다. 주성분 수를 결정하기 위하여 varimax 회전 후 각 성분의 분산(variance)과 함께 1보다 큰 고유값(eigenvalue)을 이용하였다. 주성분 해석결과는 표 5에 나타내었다. 주성분 해석결과에 의하면 25종의 성분들에 대해 4개의 주성분이 추출되었다. 고유값이 1보다 큰 조건으로 추출된 4개 주성분의 분산 비율은 각각 34.6%, 33.2%, 14.0%, 4.3%로 전체 변수의 총변동의 86.1%를 차지하였다. 총 분산의 34.6%를 차지하는 첫 번째 주성분(PC1)은 높은 부하 값(factor loading)을 갖는 Mg, Al, Si, Ca, Ti, Fe, Eu, 및 Tb와 중간 부하 값을 갖는 Na, Cr, Mn, 및 Ba를 포함하고 있는데, 이것은 전형적인 토양오염원과 관련된다. 여기서 주목할 부분은 희토류 성분으로 알려진 Eu와 Tb가 토양기원성분들과 같은 그룹에 포함되어 유사한 거동을 보인다는 점이다. 또한 K의 부하

Table 5. Results of principal component analysis with a varimax rotation for the entire sampling period

Element	PC1	PC2	PC3	PC4
Na	0.543	0.609	0.209	-0.212
Mg	0.940	0.085	0.190	0.021
Al	0.947	0.187	0.215	-0.029
Si	0.965	0.155	0.128	-0.034
S	0.107	0.454	0.730	-0.097
Cl	-0.028	0.727	-0.383	-0.001
K	0.444	0.705	0.371	0.011
K^+	0.277	0.749	0.362	-0.007
Ca	0.975	0.117	0.100	-0.002
Ti	0.953	0.195	0.173	0.031
V	0.420	0.111	0.792	0.029
Cr	0.575	0.589	0.457	0.059
Mn	0.556	0.697	0.366	0.084
Fe	0.893	0.336	0.268	0.034
Ni	0.332	0.186	0.804	0.103
Cu	0.280	0.843	-0.002	0.154
Zn	0.314	0.765	0.398	0.093
As	0.209	0.827	0.289	-0.053
Se	0.162	0.815	0.462	-0.041
Br	0.050	0.947	0.021	0.062
Cd	0.014	0.121	0.033	0.958
Ba	0.584	0.403	0.124	0.150
Eu	0.622	0.654	0.333	0.068
Th	0.870	0.254	0.221	-0.002
Pb	0.194	0.900	0.226	0.139
Variance	34.6	33.2	14.0	4.3

Note) Loadings > 0.6 are in bold.

값(0.45)은 PM_{2.5}에 함유되어있는 K성분이 토양기원보다는 다른 배출원(바이오매스 연소과정)에 의한 영향이 더 크게 작용한 것으로 판단된다. 두 번째 주성분(PC2)은 총 분산의 33.2%를 차지하였으며 Mn, Cu, Zn, As, Se, Br, Eu, 및 Pb 성분의 높은 부하 값들은 인위적인 산업시설 배출원과 밀접한 관련성이 있으며 Na와 Cl성분의 높은 부하 값은 해염입자에 의한 영향도 주성분 PC2에 포함된다고 볼 수 있을 것이다. Mn, Cu, Zn, As, Se, Br, Eu, 및 Pb 성분들의 유사한 거동특성은 측정지역 주변에 해당 성분들의 배출원으로 알려진 산업시설들이 없는 점을 고려하면 이들 성분들은 아마도 측정기간 중 외부지역에 위치한 산업시설 배출원의 유입에 의한 영향으로 추정된다. 또한 K와 K⁺가 높은 부하 값으로 같은 PC2 그룹에 존재하는 것은 K성분의 대부분이 바이오매스 연소에 의한 영향으로 보인다. 주성분 PC3은 S, V, Ni 성분에 대하여 큰 부하 값을 나타내는데 이것은 확실히 기름연소 배출원에 의한 영향으로 설명이 가능하다. 네 번째 주성분(PC4)은 Cd 성분만이 높은 부하 값을 나타내고 있어서 Cd 배출 관련 오염원 또는 확인이 어려운 배출원에 해당된다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 대기분진 내 토양기원의 추적자로 회토류 성분인 Eu와 Tb의 사용 가능성을 평가하기 위하여 광주지역에서 2013년 11월~2014년 6월 사이에 24시간 기준의 PM_{2.5}를 총 136회 측정하여 EDXRF에 의하여 원소성분을 분석하였다. 연구기간 중 총 4회의 황사가 중국으로부터 유입되었는데 이 때 지각원소들과 미량원소들의 평균농도는 가장 높게 관측이 되었다. 이는 아마도 중국사막에서 발생한 황사가 오염이 심한 중국의 동북부 지역을 지나면서 상당한 양의 미량원소들을 측정지점으로 운반했기 때문이다. 회토류 성분인 Eu와 Tb의 평균농도는 각각 24.2 (3.4~89.7), 12.5 (1.1~73.1) ng/m³이었으며 이들의 최고농도는 황사가 발생한 2014년 5월 28일과 5월 26일에 관측되었다. 측정기간 중 대표적인 토양기원 물질인 Al과 Eu 및 Tb 사이에 확인된 높은 상관성, Eu와 Tb로 예측한 지각물질의 농도와 지각물질의 측정농도사이의 높은 상관성, 및 주성분해석결과를 통해 확인된 Al, Si, Ca, Ti, Fe, Eu, 및 Tb성분들의 유사한 오염원 특성(토양 오염원)에 의하면 PM_{2.5} 내 두 회토류 성분, Eu와 Tb는 대기분

진에 함유되어있는 토양 오염원의 추적자로 사용할 수 있음을 암시한다. 결론적으로 대기분진에 함유되어있는 Eu와 Tb는 전형적인 토양기원 추적자들(Al, Si, Ti 등)을 배출하는 인위적 오염원(예: 석탄 화력발전소, 용광로, 산업공정 등)이 존재하는 대기환경에서 토양 오염원을 확인하고 기여도를 평가하는데 활용할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 광주녹색환경지원센터의 2014년도 연구사업비의 지원으로 수행되었습니다. (14-2-40-41)

참고문헌

1. Smyth, A. M., S. L. Thompson, B. de Foy, M. R. Olson, N. Sager, J. McGinnis, J. J. Schauer, and D. S. Gross "Sources of metals and bromine-containing particles in Milwaukee", *Atmospheric Environment*, **2013**, *73*, 124-130.
2. 박승식, 고재민, 이동수, "대기입자의 원소성분 배출특성 연구를 반-연속식 입자채취시스템 적용", *한국대기환경학회지*, **2012**, *28*, 39-51.
3. Snyder, D. C., J. J. Schauer, D. S. Gross, and J. R. Turner, "Estimating the contribution of point sources to atmospheric metals using single-particle mass spectrometry", *Atmospheric Environment*, **2009**, *43*, 4033-4042.
4. Pancras, J. P., J. M. Ondov, N. Poor, M. S. Landis, and R. K. Stevens, "Identification of sources and estimation of emission profiles from highly time-resolved pollutant measurements in Tampa", *Atmospheric Environment*, **2006**, *40*, S467-S481.
5. Park, S. S. and Y. J. Kim "Source contributions to fine particulate matter in an urban atmosphere", *Chemosphere*, **2005**, *59*, 217-226.
6. Kidwell, C. B. and J. M. Ondov, "Elemental analysis of sub-hourly ambient aerosol collections", *Aerosol Science and Technology*, **2004**, *38*, 205-218.
7. Watson, J. G., T. Zhu, J. C. Chow, J. Engelbrecht, E. M. Fujita, and W. E. Wilson, "Receptor modeling application framework for particle source apportionment", *Chemosphere*, **2002**, *49*, 1093-1136.
8. Cheung, K., M. M. Shafer, J. J. Schauer, and C. Sioutas, "Diurnal trends in oxidative potential of coarse particulate matter in the Los Angeles Basin and their relation to sources and chemical composition", *Environmental Science and Technology*, **2012**, *46*, 3779-

- 3787.
9. Alastueya, A., X. Querola, S. Castilho, M. Escudero, A. Avilab, E. Cuevas, C. Torres, P.-M. Romeroc, F. Expositod, O. Garcia, J.P. Diazd, R. VanDingenene, and J.P. Putaude "Characterisation of TSP and PM_{2.5} at Izana and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan dust episode (July 2002)", *Atmospheric Environment*, **2005**, 39, 4715-4728.
 10. Morawska, L. and J. Zhang, "Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures", *Chemosphere*, **2002**, 49, 1045-1058.
 11. Park, S. S., J. P. Pancras, J. M. Ondov, and A. Robinson, "Application of the pseudo-deterministic receptor model to resolve power plant influences on air quality in Pittsburgh", *Aerosol Science and Technology*, **2006**, 40, 883-897.
 12. Ogulei, D., P. K. Hopke, L. Zhou, P. Paatero, S. S. Park, and J. M. Ondov, "Receptor modeling for multiple time resolved species: the Baltimore supersite", *Atmospheric Environment*, **2005**, 39, 3751-3762.
 13. Bukowiecki, N., P. Lienemann, M. Hill, R. Figi, A. Richard, M. Furger, K. Rickers, G. Falkenberg, Y. Zhao, S. S. Cliff, A. S. H. Prevot, U. Baltensperger, B. Buchmann, and R. Gehrig, "Real-world emission factors for antimony and other brake wear related trace elements: size-segregated values for light and heavy duty vehicles", *Environmental Science and Technology*, **2009**, 43, 8072-8078.
 14. Suarez, A. E. and J. M. Ondov, "Ambient aerosol concentrations of elements resolved by size and by source: contributions of some cytokine-active metals from coal- and oil-fired power plants", *Energy and Fuels*, **2002**, 16, 562-568.
 15. Ondov, J.M. and A.S., Wexler, "Where do particulate toxins reside? An improved paradigm for the structure and dynamics of the urban mid-Atlantic aerosol", *Environmental Science and Technology*, **1998**, 32, 2547-2555.
 16. Schaumann, F., P. J. Borm, A. Herbrich, J. Knoch, M. Pitz, R. P. Schins, B. Luettig, J. M. Hohlfeld, J. Heinrich, and N. Krug, "Metal-rich ambient particles (particulate matter 2.5) cause airway inflammation in healthy subjects", *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, **2004**, 170, 898-903.
 17. Prieditis, H. and I. Y. Adamson, "Comparative pulmonary toxicity of various soluble metals found in urban particulate dusts", *Experimental Lung Research*, **2002**, 28, 563-576.
 18. Park, S. S., Y. J. Kim, S. Y. Cho, and S. J. Kim, "Characterization of PM_{2.5} aerosols dominated by local pollution and Asian dust observed at an urban site in Korea during ACE-Asia project", *Journal of the Air & Waste Management Association*, **2007**, 57, 434-443.
 19. Park, S. S., S. Y. Cho, M. R. Cho, B. J. Gong, J. S. Park, and S. J. Lee, "Field evaluation of a near-real time metals monitor and identification of sources of metals observed at an air monitoring supersite of Korea", *Atmospheric Pollution Research*, **2014**, 5, 119-128.
 20. Herner, J. D., P. G. Green, and M. J. Kleeman, "Measuring the trace elemental composition of size-resolved airborne particles", *Environmental Science and Technology*, **2006**, 40, 1925-1933.
 21. Pekney, N. J. and C. I. Davidson, "Determination of trace elements in ambient aerosol samples", *Analytica Chimica Acta*, **2005**, 540, 269-277.
 22. Kulkarni, P., S. Chellam, G. Ghurye, and M. P. Fraser, "In situ generation of hydrofluoric acid during microwave digestion of atmospheric particulate matter prior to trace element analysis using inductively coupled plasma mass spectrometry", *Environmental Engineering Science*, **2003**, 20, 517-531.
 23. Bozlaker, A., B. Buzcu-Güven, M. P. Fraser, and S. Chellam, "Insights into PM₁₀ sources in Houston, Texas: Role of petroleum refineries in enriching lanthanoid metals during episodic emission events", *Atmospheric Environment*, **2013**, 69, 109-117.
 24. Kulkarni, P., S. Chellam, and M. P. Fraser, "Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston", *Atmospheric Environment*, **2006**, 40, 508-520.
 25. Kulkarni, P., S. Chellam, and M. P. Fraser, "Tracking petroleum refinery emission events using lanthanum and lanthanides as elemental markers for PM_{2.5}", *Environmental Science and Technology*, **2007**, 41, 6748-6754.
 26. Kulkarni, P., S. Chellam, and D. W. Mittlefehldt, "Microwave assisted extraction of rare earth elements from petroleum refining catalysts and ambient fine aerosols prior to inductively coupled plasma -mass spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, **2007**, 581, 247-259.
 27. Olmez, I. and G. E. Gordon, "Rare earths: atmospheric signatures for oil-fired plants and refineries", *Science*, **1985**, 229, 966-968.
 28. Suzuki, Y., S. Hikida, and N. Furuta, "Cycling of rare earth elements in the atmosphere in central Tokyo", *Journal of Environmental Monitoring*, **2011**, 13, 3420-3428.
 29. Krachler, M., C. Mohl, H. Emons, and W. Shotyk, "Two thousand years of atmospheric rare earth element

- (REE) deposition as revealed by an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland”, *Journal of Environmental Monitoring*, **2003**, 5, 111-121.
30. U.S. Geological-Survey, USGS Fact Sheet, **2002**, 082-02.
 31. Kitto, M. E., D. L. Anderson, G. E. Gordon, and I. Olmez, “Rare earth distributions in catalysts and airborne particles”, *Environmental Science and Technology*, **1992**, 26, 1368-1375.
 32. Krachler, M., C. Mohl, H. Emons, and W. Shotyk, “Influence of digestion procedures on the determination of rare earth elements in peat and plant samples by USN-ICP-MS”, *The Royal Society of Chemistry*, **2002**, 17, 844-851.
 33. Riondato, J., F. Vanhaecke, L. Moens, and R. Dams “Determination of rare earth elements in environmental matrices by sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **2001**, 370, 544-552.
 34. Rao, T. P. and V. M. Biju, “Trace determination of lanthanides in metallurgical, environmental, and geological samples”, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **2000**, 30, 179-220.
 35. Prohaska, T., S. Hann, C. Latkoczy, and G. Stingeder, “Determination of rare earth elements, U and Th in environmental samples by inductively coupled plasma double focussing sectorfield mass spectrometry”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **1999**, 14, 1-8.
 36. Shinotsuka, K. and M. Ebihara, “Precise determination of rare earth elements, thorium and uranium in chondritic meteorites by inductively coupled plasma mass spectrometry - a comparative study with radiochemical neutron activation analysis”, *Analytica Chimica Acta*, **1997**, 338, 237-246.
 37. Moraes, N. M. P. and S. S. Iyer, “Determination of rare earth elements in USGS rock standards by isotope dilution mass spectrometry and comparison with neutron activation and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, **1990**, 236, 487-493.
 38. Park, S. S. and S. Y. Cho, “Characterization of organic aerosol particles observed during Asian dust events in spring 2010”, *Aerosol and Air Quality Research*, **2013**, 13, 1019-1033.
 39. Malm, W. C., J. V. Molenaar, R. A. Eldred, and J. F. Sisler, “Examining the relationship among atmospheric aerosols and light scattering and extinction in the Grand Canyon area”, *Journal of Geophysical Research*, **1996**, 101, 19251-19265.
 40. Mason, B., “Principles of geochemistry”, **1966**, 3rd edition, 45-46, John Wiley & Sons, Inc.
 41. Chow, J. C., J. G. Watson, H. Kuhns, V. Etyemezian, D. H. Lowenthal, D. Crow, S. D. Kohl, J. P. Engelbrecht, and M. C. Green, “Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational Study”, *Chemosphere*, **2004**, 54, 185-208.
 42. NOAA ARL READY Website, <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, October 2014.