

## 시화호 표층퇴적물의 중금속 분석

홍혁기 · 박종민 · 김동훈 · 임흥빈<sup>†</sup>

단국대학교 자연과학대학 화학과

## Determination of Heavy Metals in Surface Sediments of Lake Shihwa

Hyuck-gi Hong, Jongmin Park, Donghoo Kim, and H. B. Lim<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Dankook University, Younsan-Ku, Hannam-dong 8, Seoul 140-714, Korea

The surface sediments collected from the various positions of the Lake Shihwa were analysed using ICP-AES to get the information of the spatial distribution of heavy metal. The sample treatment using a high pressure acid digestion was optimized, in which about 0.025-0.03 g of sample powder was dissolved in the 10 ml acid mixture of nitric acid, HF, and sulfuric acid with the ratio of 3:1:1 (v/v). The recovery of 90% to 103% for the certified reference material, MESS-2 (CRM of National Research Council, Canada), was obtained using the optimized method. For the analytical result of the sediments, the concentrations of Al and Fe in the sediments were in the range of 4.2%-8.8%, 2.6 %-5.1%, respectively, and didn't depend upon the sampling position. In contrary, the concentration of Cu, Cr and Zn, which were obtained about 50-900 µg/g, were varied significantly, depending on the sampling point.

**Key words:** Lake Shihwa, Determination of heavy metal, ICP-AES

### 1. 서 론

인간 활동, 특히 산업 활동에 의하여 직간접으로 해양 환경에 들어온 물질 또는 에너지가 해양 생물 자원 및 인간의 생활환경과 건강 등에 해로운 영향을 미치고, 또한 해수 본래의 성질이나 해양 환경의 쾌적도를 손실시키는 경우를 해양오염으로 정의하고 있다. 육상에서 환경에 방출된 오염물질은 대기 중에 확산되거나, 직접 외양(外洋)으로 운반되거나, 토양 속에 침투하여 축적되고 하천수에 의해 하구·내만(內灣)·내해(內海)로 옮겨져 연안 해역을 거쳐 외양에 도달한다. 따라서, 해양은 대기, 토양 혹은 하천을 통해서 오염물질이 집합되는 곳이다.

해양의 환경오염 현상 중 퇴적물의 오염이 서해에서의 양식업 및 환경에 큰 영향을 미치고 있으며 산업단지 및 각종 주거시설의 조성 및 방조제 사업에 따른 오염에 관심이 높은 곳 중의 하나가 경기도에 위치한 시화호로서 주변 환경에 대한 다양한 분석관련된 연구가

진행되어 왔다. 예를 들면, 시화호 주변 대기 환경 입자 및 토양 분석<sup>1-5)</sup>, 시화호 수질확인을 위한 COD 및 유기물 등의 수질 분석<sup>6)</sup> 등이 최근 몇 년 사이에 연구 발표되어 왔다. 이러한 대기 환경이나 수질 분석 시료 들은 축적 기간 등의 문제로 상시 모니터링이 필요하며, 따라서 장기간 축적된 오염환경을 파악하기 위하여 가장 많이 이용되는 것이 퇴적물 분석이다. 이러한 퇴적물에는 다양한 오염원이 분포될 수 있는데, 예를 들면 퇴적물 중의 용존산소, COD, 클로로필 등이 분석결과가 발표된 바 있고<sup>7)</sup>, 유기물 중에서, PCB 분석<sup>8)</sup>, 페놀계통 독성물질 분석<sup>9,11)</sup>, 그 외에 유기탄소 분석<sup>12, 13)</sup> 등의 연구결과도 발표된 바 있다. 이러한 유기물질 분석이외에 중금속 분석역시 환경관점에서 중요한 관심을 끄는데, 예를 들면 국제적으로 특정 지역 퇴적물의 중금속 분석 연구 결과의 발표가 있어 왔다<sup>14-16)</sup>. 국내 시화호 퇴적물 중의 중금속 분석 역시 1990년대 중반 이후 연구결과가 발표되어 왔는데, Cu, Pb, Cd 등이 ppm 단위 이상에서 검출된 결과 보고가 있었으며<sup>17)</sup>,

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

이러한 원소 이외에 Ni, Co, Pb, Mn 등의 측정 결과 보고<sup>18)</sup>도 있었다. 최근에는 중금속에 대한 관심이 높아짐으로 해서 많은 국내 연구 결과들이 발표되었으며, 관심 원소들도, Cr, Zn, Al, Fe 등으로 확대되어 왔다<sup>13,19-21)</sup>. 이러한 발표된 연구결과들의 주 관심은 담수화에 따른 퇴적물내의 일반적인 지화학적 변화, 또는 중금속 농도 변화의 시, 공간적 관찰에 있었다. 특히 가장 최근에 발표된 논문<sup>21)</sup>에서는 지역 환경변화에 따른 중금속 농도분석을 ICP-MS 및 AAS 를 이용하여 연구하여 농도 변화에 대한 결과를 공간적인 분포 변화와 함께 보고된 바 있다. 이렇게 특정 지역 환경 변화를 알기 위하여, 시료의 정확, 정밀한 분석 기술과 함께, 주변 환경 변화에 따른 시 공간적 분포의 정보가 필요하며, 따라서 이러한 변화들의 지속적인 관찰이 필요함을 알 수 있다.

본 연구에서는 시화호 퇴적물의 시료 처리방법을 연구하고, 처리된 시료의 중금속 오염정도를 알아보기 위하여 ICP-AES를 이용하여 분석을 수행하였다. 이러한 연구를 수행하기 위하여 고려해야 할 점으로서, 시간과 공간에 따라서 변하는 시료 조성 변화에 따른, 퇴적물의 중금속 오염도 측정이 필요하며, 이에 따른 적절한 시료 전처리방법이 요구된다. 이러한 특정입자들의 전처리 방법은 이미 여러 가지 다양한 방법들이 알려져 있다<sup>22-24)</sup>. 일반적으로 침전물은 녹이기 어렵고, 조성 성분에 따라서 녹이는 방법이 달라지며, 측정 원소에 따라서 측정 방법에 의존도가 매우 높으므로, 시료에 따른 적합한 시료 처리 방법을 개발할 필요성이 있다. 경우에 따라서 측정 침전물이 아주 녹이기 어렵거나, 표

면의 금속 오염 정도만 관찰하고자 하는 경우에는 용출 방법(Leaching)을 이용하기도 한다. 본 실험에서는 가압 산분해법으로 시료를 처리하여 용해시키는 방법을 최적화 한 후, 표준시료로 분석방법을 검정을 한 후, 금속별로 오염정도를 ICP-AES 를 이용하여 측정 한 후, 분포도를 확인하고 시료 채취 위치별로 오염의 정도를 확인하는 것을 목표로 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시료 처리 및 시약

실험에 사용된 시화호의 표층퇴적물 시료들은 99년 채취된 것들로서 한국해양연구소의 제공으로 이루어졌다<sup>21)</sup>. 시료 채취장소는 그림 1에서 보는 바와 같이 위치에 따라 숫자별로 표시되어 있다.

모든 실험은 Millipore사의 이온교환장치를 이용한 18.2M $\Omega$  탈이온수를 사용하였다. 실험에 사용된 산은 동우화인켐에서 제조된 전자등급을 사용하였다. 분석의 정확성을 알아보기 위하여 표준시료로 National Research Council, Canada(NRC, CNRC)의 MESS-2 (from the Beaufort Sea)을 사용하여 사용된 분석 조건 및 분석 방법을 확인하였다.

### 2.2. 분석방법 및 장치

분석에 사용된 ICP-AES는 Jobin-Yvon 사의 ICP-AES 모델 JY 138을 사용하였다. ICP-AES의 작동 조건은 표 1에 나타내었다.

시료 처리 방법으로는 가압 산분해법을 사용하였다.

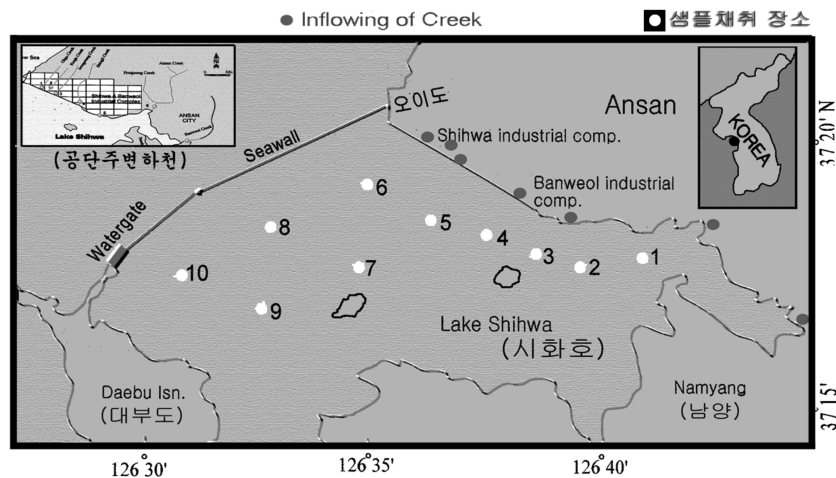


Fig. 1. Map for Sampling position in Lake Shihwa

**Table 1.** Operating condition of JY 138 ICP-AES

Parameters	Operating Condition
Radio frequency/MHz	40.68
RF power/kW	1.0
Torch	Demountable type coolant gas flow 1.2L/min auxiliary gas flow 0.1L/min aerosol gas flow 0.9L/min
Flow rate	
Observation height	15mm
Nebulizer	PFA-400 (400 $\mu$ l/min)
Chamber	Cyclonic type Czerny-Turner mount
Optics	1.0m focal length 2400 grooves/nm second order grating

이때 사용된 가압 산분해 장치는 밀폐된 PTFE 고압산 분해장치(Model HU-50, San-Ai Kagaku, Japan)를 사용하였다. 준비된 가압 산분해장치를 전기가열 오븐에서 가열 후 완전히 냉각 될 때까지 기다린 후, ICP-AES의 토치, 분무장치 등이 불산에 의하여 부식되는 것을 방지하기 위하여 첨가한 불산은 대기 중에서 가열 증발시켜 백연을 발생시켜 제거한 후, 질산을 가하고, 증류수로 희석하여 시료를 100 ml 부피플라스크에 준비하였다.

만들어진 시료는 폴리에틸렌재질의 용기에 보관 뒤 30분 이내에 분석을 수행하였으며, 분석방법은 표준물 첨가법을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 시료 용해방법의 최적화

산분해법은 최적의 시료 전처리 방법을 찾기 위하여, 산의 양, 비율 및 온도가 가장 중요한 변수이다. MESS-2를 시료로 하여, 산의 비율을 달리하며 시료가 완전히 녹는 조건을 알아내었으며 이때 사용된 시료의 양은 약 0.025 g 이다.

본 실험에서는 사용한 용기의 양을 고려하여 산의 양은 10 ml 이내로 제한하였으며, 산의 상대적 비율을 변화시키며 용해하였다. 온도는 90~180°C까지 변화시키며 수행하였다. 실험 결과 산의 비율을 변화시켰을 때 표 2와 같은 실험결과를 얻었다.

이 표에서 결과의 X는 전혀 녹지 않는 상태, △는 일부 녹는 상태, O는 완전히 용해된 상태이다. 보는 바와 같이 산의 조성에 따라서 녹는 정도에 큰 차이를

**Table 2.** Result of Sample Digestion using Various Condition using a High Pressure Acid Digestion Bomb.

Acid Ratio(ml)			Temp (°C)	Heating time (Hour)	Result (X, △, O)
HNO <sub>3</sub>	HF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
4.5	1.5	0	90, 120	6	X
7.5	2.5	0	150, 180	6, 8	△
6	2	2	160	6	O

보였다. 시료는 대부분 SiO<sub>2</sub> 등의 물질이 많을 것으로 예측됨에 따라서 불산을 일부 사용하였으며, 불산을 사용하지 않을 경우에는 어떠한 경우도 용해되지 않았다. 또한 황산이 없는 경우에도 잘 녹지 않음을 알 수 있다. 본 실험의 최적화 실험결과는 질산, 불산, 황산의 양을 각각 6 ml, 2 ml, 2 ml로 사용하는 것이 가장 좋은 것으로 나타났다. 특히 이러한 실험 결과는 최근 시화호 분석 연구 발표의 조건과는 약간 다른 것으로 발표된 바로는 0.2 g의 시료를 불산과 질산의 비 2:1로 하여 처리하였으나<sup>21)</sup>, 본 연구 결과에서는 실험 중 다루기 어려운 불산의 농도를 줄이고, 황산을 첨가하여 산화물 형태가 아니면 손실될 수 있는 원소들을 산화시켜서 처리할 수 있도록 하였다. 이러한 처리 방법의 변화는 약간의 시료조성 변화에 따라서 또는 처리 방법의 변화의 변수가 매우 크다는 것을 보여준다고 생각할 수 있다.

#### 3.2. 표준시료 MESS-2의 분석

최적화된 용해조건에 따라서 건조된 MESS-2 분말시료 0.025 g을 가압 산분해 용기에 넣은 후, 질산, 황산, 불산을 분해 적정 비율인 3:1:1로 총 10 ml 용액으로 완전 용해 후, 연동펌프를 이용하여 분당 400  $\mu$ l를 ICP-AES에 도입하였다.

분석원소는 ICP-AES의 일반적인 검출한계를 고려하여 Al, Sr, Fe, Mn을 분석하였으며 전체적인 분석의 회수율은 90.32~103% 내로 얻어졌으며 두 개의 시료를 동시에 분석한 결과 이들의 상대표준편차는 모두  $\pm 3\%$  미만이었다. 자세한 분석 결과는 표 3에 나타내었다.

#### 3.3. 시화호 Sample 분석

시화호 실제시료는 시료 전처리를 하기 전에 우선 적당량을 65°C로 가열된 오븐에서 3~4일간 충분히 건조, 미세한 분말로 만든 뒤, 시료 약 0.03 g을 위와

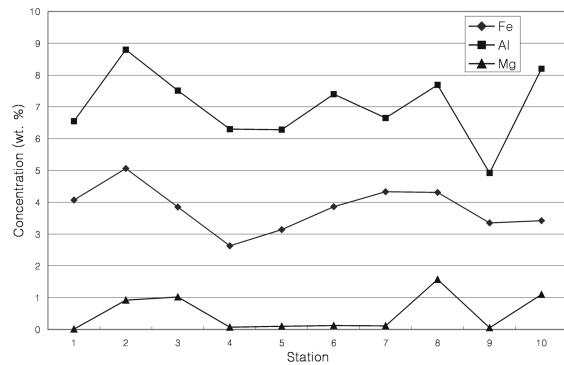
**Table 3.** Observed and certified values of elemental concentration in NRC, CNRC standard materials MESS-2

Element	certified value	Observed value (Recovery rate)
Al	10.32 mg/L	9.65 (93.55%)
Fe	5.22 mg/L	5.29 (101.3%)
Sr	75 µg/L	77.7 (103.%)
Mn	219 µg/L	198 (90.32%)

동일한 방법으로 완전 용해를 확인 후 분석을 시행하였다. 시화호 시료의 각 위치별 원소들의 분석결과는 표 4, 표 5에 나타나 있다.

실험은 표준시료와 같이 항상 같은 조건에서 같은 시료를 두 개를 만들어 비교분석 하였다. 표 4에서 Fe, Al, Mg은 주원소로 존재하여 그 농도가 높아서 시료중의 % 농도로 표시된 것이며, 괄호안의 숫자는 % 상대 표준편차이다. 표에서 보듯이 알루미늄과 철이 많은 부분을 차지하고 있으며, 마그네슘은 함량의 변화가 상대적으로 심한 것을 알 수 있다. 이들 대부분은 산화물 형태로 존재할 것으로 예측되며, 시료 측정 방법상 가장 많은 것으로 예상되는 Si은 전처리 과정에서 제거되었으며, 본 연구에서는 측정하지 않았다. 매트릭스를 제거하고 또한 고농도로 존재하므로, Fe, Al 원소들의 경우 측정 재현성이 좋으며 위치에 따라서 크게 농도의 변화가 크지 않음을 알 수 있으며, 그 농도 범위는 Al의 경우 4.2%-8.8% 이며, Fe의 경우 그 양이 Al 보다 약간 적은 2.6 %-5.1% 이다(그림 2). 이러한 일정한 범위내의 퍼센트 단위의 농도 값이 얻어진 의미는 이들 원소들이 외부의 오염에 의한 영향이 아니라 퇴적물 본래의 주요 구성성분이라는 것으로 유추할 수 있다.

이와 비교하여, 상대적으로 저 농도로 존재하는 원소들인 구리, 크롬, 아연, 망간, 스트론튬 등에 대한 분석

**Fig. 2.** Spatial distribution of Fe, Al, and Mg in Surface Sediment of the Lake Shihwa

결과가 다음 표 5에 나타나 있다. 표 5에서 보면, Sr은 다른 원소들과 달리 농도 범위가 220-365 µg/g로서, 농도 값은 적으나, 장소의 영향에 크게 변화가 없음을 알 수 있으며, 따라서, Sr은 환경 변화에 의한 영향보다는 퇴적물의 본래 구성성분임을 예측할 수 있다.

반면에 다른 원소들인 Cu, Cr, Zn 등은 장소에 따른 편차가 심하며, 따라서 환경 변화에 따른 농도 변화로 유추할 수 있다.

측정 상대 표준편차의 값 변화를 관찰하면, 표 4, 5에서 보듯이 장소 5의 Mg과 장소 4의 Zn는 심한 편차를 나타내고 있는데 다른 시료들에서는 이 원소들의 편차가 심하지 않으며, 따라서 시료의 균질성에 따른 원소들의 농도 변화로 해석될 수 있다.

본 연구의 시화호 침전물 분석결과에서 유추할 수 있는 것은 원소별로 위치에 따라서 검출된 양이 다르며, 특히, 몇 몇 하천이 유입되는 지역에서 그 지역의 산업 특징에 해당하는 오염물질이 검출되었음을 알 수 있다. 예를 들면, 시화공단 부근의 하천 주변에서 채취한 장소 6에서는 다른 장소들과 달리 Cr이 500 µg/g 근처로 다

**Table 4.** Analytical results of the sediment analysis in Lake Shihwa for major heavy metals.

(Unit: % in sample)

element	station 1	station 2	station 3	station 4	station 5	station 6	station 7	station 8	station 9	station 10
Fe	4.07 (± 0.30)	5.06 (± 0.29)	3.85 (± 0.50)	2.63 (± 0.03)	3.14 (± 0.09)	3.86 (± 0.46)	4.33 (± 0.72)	4.31 (± 0.03)	3.35 (± 0.03)	3.42 (± 0.06)
Al	6.55 (± 0.32)	8.80 (± 0.61)	7.51 (± 0.62)	6.30 (± 0.04)	6.28 (± 0.33)	7.40 (± 0.31)	6.65 (± 0.61)	7.69 (± 0.78)	4.92 (± 0.04)	8.20 (± 0.82)
Mg	0.01 (± 0.02)	0.92 (± 0.02)	1.02 (± 0.03)	0.07 (± 0.01)	0.10 (± 42.4)	0.12 (± 0.01)	0.11 (± 11.3)	1.57 (± 0.10)	0.05 (± 0.08)	1.10 (± 0.18)

주: ( ) : % 상대 표준편차

**Table 5.** Analytical results of the sediment analysis in Lake Shihwa for trace heavy metals.

(unit:  $\mu\text{g/g}$  in sample)

element	station 1	station 2	station 3	station 4	station 5	station 6	station 7	station 8	station 9	station 10
Cu	134 ( $\pm 3.6$ )	87.6 ( $\pm 0.65$ )	98.7 ( $\pm 0.24$ )	329 ( $\pm 3.9$ )	173 ( $\pm 1.5$ )	77.0 ( $\pm 6.9$ )	328 ( $\pm 0.19$ )	86.8 ( $\pm 2.4$ )	117 ( $\pm 2.1$ )	43.6 ( $\pm 0.49$ )
Cr	245 ( $\pm 5.3$ )	139 ( $\pm 1.2$ )	254 ( $\pm 0.92$ )	59.0 ( $\pm 0.15$ )	121 ( $\pm 1.8$ )	498 ( $\pm 0.50$ )	175 ( $\pm 3.3$ )	217 ( $\pm 0.95$ )	201 ( $\pm 2.4$ )	187 ( $\pm 0.93$ )
Mn	899 ( $\pm 5.7$ )	776 ( $\pm 2.9$ )	817 ( $\pm 9.9$ )	695 ( $\pm 11$ )	528 ( $\pm 4.2$ )	826 ( $\pm 7.2$ )	598 ( $\pm 13$ )	788 ( $\pm 9.3$ )	650 ( $\pm 3.4$ )	704 ( $\pm 0.39$ )
Zn	710 ( $\pm 4.8$ )	185 ( $\pm 0.46$ )	790 ( $\pm 2.2$ )	158 ( $\pm 24$ )	158 ( $\pm 2.9$ )	886 ( $\pm 8.1$ )	324 ( $\pm 0.47$ )	579 ( $\pm 0.65$ )	244 ( $\pm 1.0$ )	286 ( $\pm 1.1$ )
Sr	246 ( $\pm 0.78$ )	231 ( $\pm 1.1$ )	239 ( $\pm 2.1$ )	365 ( $\pm 2.7$ )	268 ( $\pm 2.5$ )	250 ( $\pm 1.2$ )	294 ( $\pm 2.5$ )	221 ( $\pm 1.3$ )	307 ( $\pm 2.5$ )	302 ( $\pm 3.6$ )

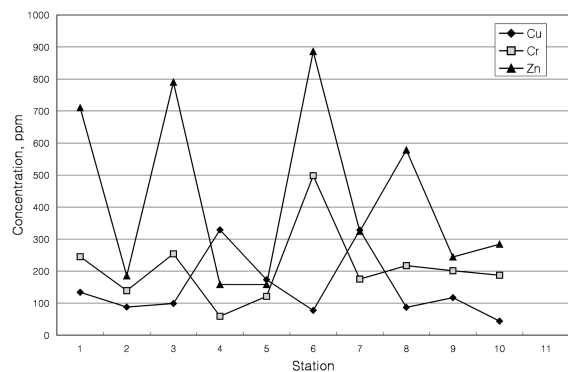
주: ( ) : % 상대표준편차

른 근접된 부분들의 값들인 60-245  $\mu\text{g/g}$  보다 두 배 이상 높은 농도로 검출되었다. 이는 시화공단에서 다량 생산중인 차량용 금속 도금제품에 의한 영향으로 생각되어진다. 이렇게 공단 근처에서 오염된 퇴적물은 바다로 이동하기 위하여 그림 1에서 보듯이 수문이 있는 장소 10쪽으로 이동할 때 이동경로로 예측되는 장소 8이 약간 높게 나타났으며, 다른 공단 지류와 근접된 장소 1, 3에서도 역시 Cr의 농도가 높은 것으로 나타나고 있다. 이것을 도식화한 그림이 그림 3에 나타나있다.

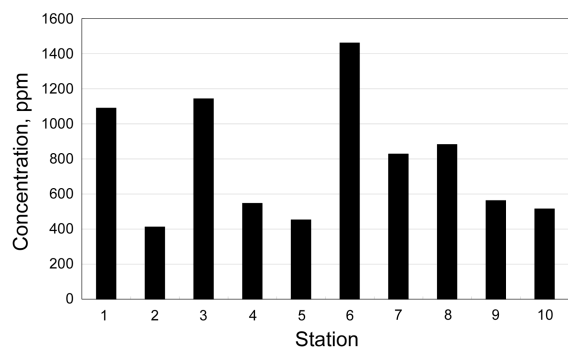
또한, 반월공단 지역에서 유입되는 하천지역에서 채취한 시료인 장소 4에서는 Cu의 농도가 330  $\mu\text{g/g}$  정도로서 장소 7을 제외한 다른 지역의 약 75-170  $\mu\text{g/g}$  농도에 비하여 많이 검출되었다. 이 지역은 유리를 이용한 공업 및 금속도금, 금속 야금 등의 산업이 많이 발달한 지역이다. 또한 시화방조제의 수문에 의한 해수 흐름에 따른 하천의 이동을 예상하여 본 결과 해류의 예상 이동지역인 장소 7에서도 같은 농도범위의 Cu가 측정되었음을 확인할 수 있었다(그림 3).

그림에서 보듯이, 시화공단과 반월 공단에서는 공통적으로 Zn가 상대적으로 다른 원소들보다 높은 산발적으로 검출되었는데 특히, 장소 1, 3, 6에서 상대적으로 매우 높은 농도를 보였다. 이러한 결과는 두 공단에서 광범위하게 생산되고 있는 페인트와 금속도금업체의 영향으로 예상되어진다. Zn는 상대적으로 측정값이 160 - 880  $\mu\text{g/g}$  영역으로서, 다른 중금속 오염원소들인 Cu, Cr에 비하여 전반적으로 높은 것을 알 수 있다.

전체적인 주요 중금속 오염정도를 알아보기 위하여, Zn, Cu, Cr의 농도를 합한 농도를 장소별로 도식화한



**Fig. 3.** Spatial distribution of Cu, Zn, and Cr in surface sediment of the Lake Shihwa



**Fig. 4.** Total concentration of Cu, Cr, and Zn in surface sediment of the Lake Shihwa.

과가 그림 4에 나타나 있다. 세 원소의 총 측정값은 하천 유입이 많은 6번 지역에서 채취한 시료에서 큰 값을 나타내었고, 구석진 1, 2, 3번 지역의 시료도 상

대적으로 높은 농도를 나타내었다. 그 외 Mn, Sr, Fe, Al은 지각구성 물질로서 오염원으로서의 작용은 본 연구로는 판단하기 어렵다고 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 주원소 및 미량으로 존재하는 산업에서 주로 오염될 수 있는 원소들의 시료 처리방법을 연구하고, 최적화된 방법으로 표준 시료를 전처리한 후, ICP-AES를 이용하여 분석하여 검정하였으며, 이 방법을 이용하여 실제 시료인 시화호의 공간적 중금속 원소 분포를 연구하였다. 이러한 연구를 통하여 지상으로부터 유입되는 오염물의 해양축적 및 지구 퇴적물인 침전물의 분석을 수행함으로써 공단 및 대규모 주거단지의 조성에 따른 해양환경의 변화와 오염물의 방출을 알아 볼 수 있었다. 또한, 이러한 오염원의 분석을 통하여 주 오염원 방출 산업의 유추도 가능함을 알 수 있다. 그 외에 침전물의 입자 크기에 따른 분석을 수반한다면 크기에 따른 퇴적물의 차이에 따른 오염을 측정할 수 있으며, 좀 더 감도가 좋은 다양한 분석 측정법으로 연구된다면, 다른 유해한 극미량의 중금속 오염정도를 정확히 측정하여, 산업단지조성의 영향을 파악, 해수환경의 오염원인을 예방하여 좀 더 미래 지향적인 환경계획을 할 수 있는 계기를 마련할 수 있다고 볼 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구를 위하여 시료와 표준물질을 보내주신 한국해양연구소의 오재룡, 김경태 박사님께 감사드립니다. 본 연구는 2004년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

#### 참고문헌

1. Seung S. Park, Young J. Kim, Min S. Bae, *Proceedings of a Specialty Conference*, Bend, Or. USA, Oct. 2-5, 2001, Air & Waste Management Association, p90-96.
2. Jong Guk Kim, Chan Hee Won, Hashmi Imran, Kyong Sim Kim, Jin Soo Park, Byung Joo Song, *Organohalogen Compounds*, **2002**, 57, p361-364.
3. Sung S. Park, Min S. Bae, Young J. Kim, *Journal of the Air & Waste Management Association*, **2001**, 51(3), p393-405.
4. S. S. Park, Y. J. Kim, K. Fung, *Atmospheric Environment*, **2001**, 35(4), p657-665.
5. Young J. Kim, Min S. Bae, Seung S. Park, Seung H. Cho, *Annual meeting & Exhibition Proceedings CD-ROM- Air & Waste Management Association*, 92nd, St. Louis, MO, USA, June 20-24, **1999**, p4768-4784.
6. Jun Kun Park, Eun Soo Kim, Sung Rok Cho, Kyung Tae Kim, Yong Chul Park, *Ocean and Polar Research*, **2003**, 25(4), p459-468.
7. Eun Soo Kim, Kyung Tae Kim, Sung-Rok Cho, *Haeyang Yongu*, **1998**, 20(3), p237-250.
8. Kyu-Tae Lee, Shinsuke Tanabe, Chul-Hwan Koh, *Marine Pollution Bulletin*, **2001**, 42(4), p273-279.
9. Jong Seong Kim, Daniel L. Villeneuve, Kurunthachalam Kannan, Kyu Tae Lee, Shane A. Snyder, Chul Hwan Koh, John P. Giesy, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **1999**, 18(11), p2424-2432.
10. DongHao Li, Minseon Kim, Jae-Ryoung Oh, Jongman Park, *Chemosphere*, **2004**, 56(8), p783-790.
11. Zhengyan Li, Donghao Li, Jae-Ryoung Oh, Jong-Geel Je, *Chemosphere*, **2004**, 56(6), p611-618.
12. Gi Hoon Hong, Sun Kyu Park, Dae Pyuk Ong, Sang Han Lee, *Haeyang Yongu*, **1996**, 18(1), p89-92.
13. Moon-Sik Hyun, In-Seop Chang; Hyung-Soo Park, Byung-Hong Kim, Hyung-Joo Kim, Hong Kum Lee, Kae Kyoung Kwan, *Sanop Misaengmul Hakhoechi*, **1999**, 27(3), p252-259.
14. R.Sinem Atigin, Omar El-Agha, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **2000**, 55, p1151-1164.
15. A. S. Basaham, S. S. Al-Lihaibi, *Mar. Pollut. Bull.* 1993, 27, p103-107.
16. W. W. Dickinson, G. B. Dunbar, H. McLeod, *Environ. Geol.*, **1996**, 27, p59-69.
17. In-Young Ahn, Young-Chul Kang, Jin-Woo Choi, *Mar. Pollut. Bull.*, **1995**, 30(3), p200-206.
18. Hoi-Soo Jung, Chang-Bok Lee, Yeong-Gil Cho, Jung-Keuk Kang, *Mar. Pollut. Bull.*, **1996**, 32(11), p782-787.
19. 심무준, 김은수, 김경태, 이기복, 강화성, 이광우, *한국물환경학회지*, **1998**, 14(4), p469-482.
20. 최만식, 천종화, 우한준, 이희일, *한국환경과학회지*, **1999**, 8(5), p593-600.
21. Kyung Tae Kim, Eun Soo Kim, Sung Rok Cho, Jun Kun Park, Chung Kil Park, *Ocean and Polar Research*, **2003**, 25(4), p447-457.
22. W. S. Kim, M. Park, D. W. Lee, M. H. Moon, H. B. Lim, S. Lee, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2004**, 378, p746-752.
23. Duckhoe Kim, D. W. Lee, H. B. Lim, *JRNL of Liq. Chrom. & Related Tech.*, **2002**, 25(5), 717-730.
24. Myeong Hee Moon, Hyun-Joo Kim, So-Yeon Kwon, Se-Jin Lee, Y. S. Chang, H. B. Lim, *Anal. Chem.*, **2004**, 76, p3236-3243.