

자동연속측정시스템 개발 및 이 시스템을 이용한 서울 대기 중 PM_{2.5}의 화학적 조성과 특성에 관한 연구

Development of an Automated and Continuous Analysis System for PM_{2.5} and Chemical Characterization of the PM_{2.5} in the Atmosphere at Seoul

이보경¹⁾ · 김영훈 · 하재윤 · 이동수*
연세대학교 이과대학 화학과, ¹⁾연세대학교 학부대학
(2005년 3월 31일 접수, 2005년 7월 28일 채택)

Bo Kyoung Lee¹⁾, Young Hoon Kim, Jae Yoon Ha and Dong Soo Lee*
Department of Chemistry, Yonsei University, ¹⁾University College, Yonsei University
(Received 31 March 2005, accepted 28 July 2005)

Abstract

An automated analysis system for water soluble constituents in PM_{2.5} has been developed. The system consists of a high capacity multi tube diffusion scrubber (MTDS), a low temperature particle impactor (LTPI), and two ion (anion and cation) chromatography (IC) systems. Atmospheric particles have been collected by passing sample air through a thermostated MTDS followed by a LTPI. This system allows simultaneous measurements of soluble ions in PM_{2.5} at 30 minutes interval. At the air sampling flow rate of 1.0 L/min, the detection limits of the overall system are in the order of tens of ng/m³. This system has been successfully used for the measurement of particulate components of Seoul air from April 2003 to January 2004. SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, NO₂⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺ are the major ionic species for PM_{2.5} at Seoul. Among them, SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ are the most abundant ions, contributed up to 86% of the total and the concentrations were higher than those in any other urban sites in the world except for Chinese cities. There are high pollutant episodes which contribute about 15~20% of annual average values of the major ions. During the episode, the air parcels were transported from the asian continent and PM_{2.5} were significantly neutralized. This suggests that aged and long range transported pollutants caused the high pollutant episodes. They showed a distinct daily and seasonal variations: they showed a peak in the early morning caused by the night-time accumulation of particulate matters. Atmospheric reactions including gas-to-particle reactions and inter-particle reactions and meteorological parameters including relative humidity and ambient temperature were described with related to the PM_{2.5} concentrations. All of the ionic species showed higher concentrations during the spring than those for summer and winter.

Key words : PM_{2.5}, Continuous analysis, Seoul, Long-range transport, Aerosol acidity

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-2123-2641, E-mail : dslee@yonsei.ac.kr

1. 서 론

대기 중에 존재하는 입자상 물질들 (Particulate Matters)은 지구의 물질과 에너지의 순환에 관여하여 중요한 영향을 미친다. 미세입자들은 태양광을 흡수하거나 산란시켜 직접적으로 지구의 열적 평형을 교란하는 역할을 하거나 구름의 응결핵으로 작용하여 구름의 양을 증가시켜 Albedo에 영향을 줌으로써 간접적으로 기후변화를 일으키는 요인이 된다 (Simon and Dasgupta, 1995a; Charlson *et al.*, 1992). 또한, 입자상 물질들은 건성강하를 통해 대기 오염성분을 지표로 운반하는 역할을 하여 산림과 지표수의 산성화나 부영양화를 초래한다 (Suzumura *et al.*, 2004). 미세입자들은 지구환경에 영향을 미칠 뿐 아니라, 입자들을 구성하고 있는 오염성분과 함께 흡착된 세균들을 호흡을 통해 인간의 허파 깊숙이까지 침투시켜 인체에 악영향을 미치기도 한다. 이로 인해 입자상 오염물질은 지난 30여년 동안 과학자들 뿐 아니라 일반 대중의 관심의 대상이 되어왔다. 특히 미세한 입자일 수록 인체에 해가 크기 때문에 최근에는 미세입자에 대한 관심이 더욱더 커지고 있다 (Harrison and Yin, 2000; Pope, 2000).

미세입자가 지구환경에 미치는 영향을 알기 위해서, 특히 인체의 위해성에 대한 역학조사를 위해서는 이들의 화학조성을 아는 것이 필수적이다. 현재 입자상 물질의 조성분석을 위해서는 필터팩을 이용해 입자상 물질을 포집하고, 적절한 추출과정을 거쳐 이온 크로마토그래피나 형광X선 분광법 등을 이용해 화학분석하는 방법을 가장 많이 사용하고 있다. 미국 EPA에서도 IO-4 방법에서 테플론 필터에 24시간 시료를 채취하여 화학분석을 하도록 한다. 그런데 미세입자들은 대기 중 공존하는 다른 오염물질들 특히 반응성 기체와의 상호작용을 통해 빠르게 변화하고, 기온, 상대습도, 태양광의 세기 등 여러 가지 기상 인자들에 따라서도 민감하게 변화하는 특성을 가지고 있다. 따라서 미세입자의 생성, 변화, 이동, 및 제거 메커니즘을 포함한 대기화학의 이해를 높이기 위해서는 빠른 변화를 감지할 수 있는 방법이 요구된다. 그러나 필터팩을 이용하는 방법은 적어도 수시간 이상의 시료 채취를 요구하기 때문에 단시간에 급변하는 입자상 물질의 조성과 농도의 변화를 관측하는

데에는 한계가 있다. 미국 EPA에서도 변화가 심한 환경에서는 연속분석법을 활용할 것을 권장하고, 이들을 연방기준분석법 (FRM: Federal Reference Method)과 동등한 방법 (FEM: Federal Equivalent Method)으로 인정하고 있다 (Watson *et al.*, 1998). 이러한 필요에 따라 90년대 이후 많은 연구진에 의해 미세입자 중 탄소성분, 황산이온, 질산이온, 암모늄이온 등 화학조성에 대한 실시간 연속 혹은 반(semi)연속 분석법이 개발되어 현장에 적용되어 오고 있다.

현재까지 개발된 대기 입자 중 이온성분에 대한 연속분석법은 크게 세 가지 유형으로 나누어볼 수 있다. 첫 번째 유형은 고온의 수증기를 이용하여 입자를 성장시키고 관성충돌과 수증기 응축에 의해 수용액상으로 포집하여 이온크로마토그래피 (IC: Ion Chromatography)를 이용하여 분석하는 방법이다. 이 방법은 Khlystov *et al.* (1995)와 Simon and Dasgupta (1995a, b)에 의해 발표된 이후 Weber *et al.* (2001)와 Lofund *et al.* (2001)에 의해 발전되어오고 있다. 두 번째는 고온의 수증기 사용을 피하는 방법으로 필터나 사이클론 형태의 포집기를 이용해 입자를 포집하고 주기적 혹은 연속적으로 증류수로 추출하여 IC를 이용하여 분석하는 방법으로 Al-Horr *et al.* (2003), Boring *et al.* (2002), 그리고 Samanta *et al.* (2001)에 의해 발전되었다. 세 번째는 가슴과 관성충돌에 의해 입자를 포집한 다음 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 등을 NO_2 와 SO_2 로 기화시켜 상용화된 기체분석기를 이용하여 분석하는 것으로 Stolzenburg and Hering (2000)이 보고한 바 있으며, American Research and Analysis (ARA)사에서 상용화하였다 (Weber *et al.*, 2003). 이러한 방법은 대부분 아직도 실험적이기는 하지만 빠르게 기술이 발전하고 있기 때문에 조만간 보다 안정적으로 현장에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

연세대학교 환경분석 연구실에서도 지난 2000년 이래 미세입자의 실시간 자동분석법을 개발하여 몇 차례 현장 분석에 적용하고, 화학성분에 대한 자료를 축적하여 오고 있다. 본 연구실에서 자체 개발한 방법은 Simon and Dasgupta (1995a)의 방법과 매우 유사하지만 디누더와 고온의 수증기분사 시스템 대신 고용량, 고효율의 확산스크러버를 이용해 수용성 기체 제거와 동시에 가슴에 의해 입자를 성장시킴으로써 시스템이 보다 간편해졌다. 특히, 고온의 수증기 대신에 40°C의 비교적 저온에서 가슴하여 줌으로써

질산암모늄, 유기산 성분 등과 같은 고온에서 불안정한 휘발성 성분에 대한 영향을 줄였다. 고온을 피함으로써 디뉴더 등 기체제거 시스템에서 제거되지 않는 질소산화물에 의한 방해 가능성을 줄였다는 점에서도 의의가 크다. 서울과 같은 대도시 지역의 대기 입자 표면에는 다양한 반응성 성분이 흡착되어 있으므로, 고온의 수증기를 사용할 경우에는 의도하지 않은 부가적 반응들이 촉진될 수 있기 때문에 있는 그대로의 입자상 성분을 정확히 관측하기에 부적합한 면이 있다. 이 논문에서는 자체개발한 실시간 자동분석법의 성능을 평가하고, 약 10개월 동안 서울시 대기분석에 적용하여 얻은 화학조성자료를 통해 서울시 미세입자상 물질의 화학적 특징과 조성의 변화에 영향을 미치는 인자들에 대해 논의하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약

용리액 및 표준용액의 제조, 용기의 최종세척, 흡수액 등에는 비저항 값이 18 MΩ 이상인 탈이온수 (Millipore Co., USA)를 사용하였다. 검량선 작성을 위한 표준용액은 Alltech사와 Dionex사의 고농도 혼합표준용액을 탈이온수로 묽혀 제조하였다. 이온크로마토그래피 (IC: Ion Chromatography)의 용리액은 용

리액 제조기 (Eluent generator EG40, Dionex)를 사용하여 실시간 제조하거나 분석급 KOH (J.T. Baker)을 묽혀 사용하고, 고순도 메탄술폰산 (MSA: methanesulfonic acid, 99.5+ % Aldrich)을 진공증류하여 정제한 것을 묽혀서 사용하였다. 표준기체와 표준입자 발생에 사용한 HCl, (NH₄)₂SO₄ 등은 분석급 내지 동등한 순도의 시약이었다.

2.2 기기 및 기구

실시간 자동분석기는 크게 입자 포집기 부분과 이온분석기 부분으로 구성된다. 입자 포집기는 공기동역학적 (aerodynamic) 크기가 2.5 μm 이하의 입자만을 선별하여 통과시키는 사이클론 (URG Co. URG-2000-30 EQ), 반응성 기체의 제거와 입자성장을 위한 고용량의 다관 확산스크러버 (MTDS: Multi Tube Diffusion Scrubber), 입자 포집을 위한 저온 임팩터 (LTPI: Low Temperature Particle Impactor), 그리고 기체-액체분리기 (ALS: Air-Liquid Separator)로 구성된다. 분석기는 양이온과 음이온을 동시에 분석하기 위해 두 세트의 이온크로마토그래프와 선택적 시료주입을 위한 밸브로 구성되어 있으며, 전 시스템은 프로그램 가능한 타이머와 컴퓨터에 의해 자동 제어된다. 대기시료 흡입에는 다이아프램식 펌프 (Model DP0140, 日東工業株式會社, Japan)의 DC 모터 부분을 장기 측정에 적합하도록 BL (Brushless) DC 모터

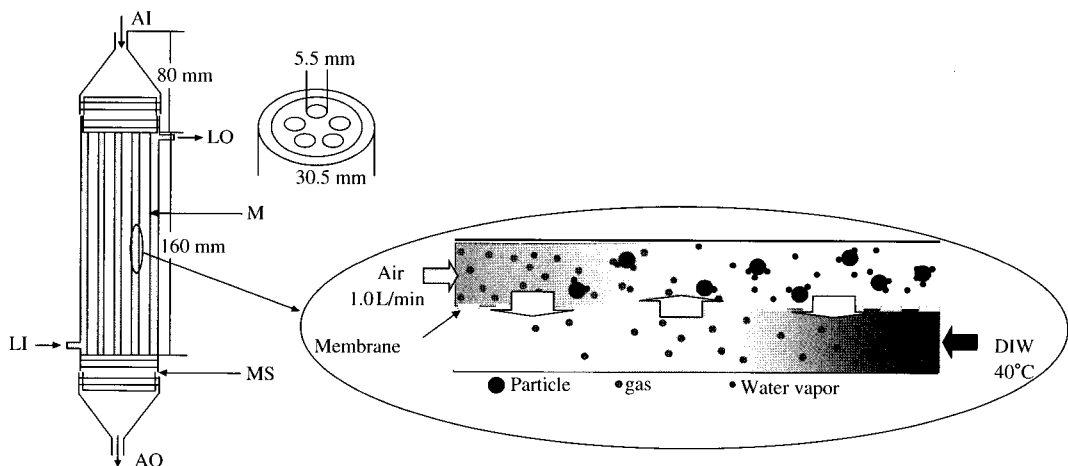


Fig. 1. Schematic of the High Capacity Multi Tube Diffusion Scrubber (MTDS). AI and AO: air inlet and outlet, LI and LO: deionized water inlet and outlet, M: membrane, MS: membrane support (teflon holder).

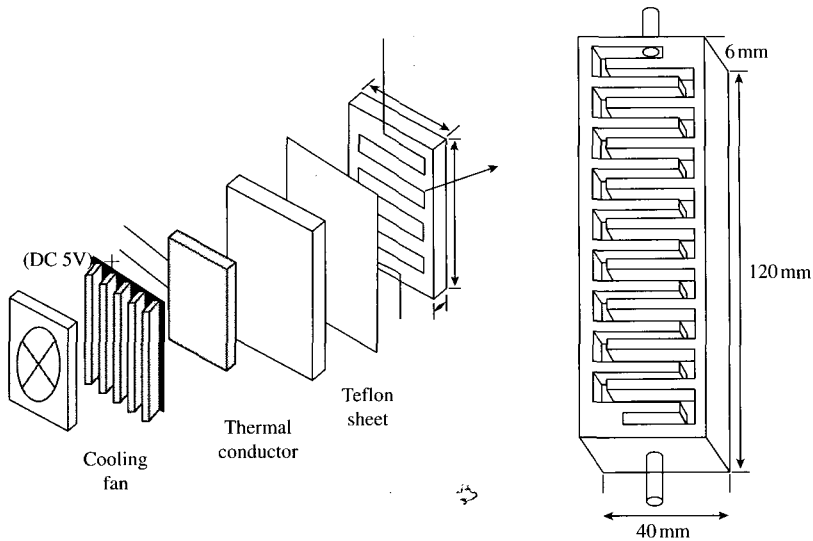


Fig. 2. Schematic of the low temperature particle impactor (LTPI).

로 개조하여 사용하였으며, 유량계는 Visi-Float Flow Meter (Cole Parmer Co.)를 사용하였다.

MTDS는 파이렉스관(내경 26 mm, 외경 30 mm, 길이 200 mm)내에 5개의 Gore-Tex 멤브란 튜빙(외경 5.5 mm, 내경 4.8 mm, 길이 160 mm)을 테플론 홀더(직경 30 mm, 두께 200 mm)와 O-링으로 고정시켜 제작하였다. MTDS의 구조와 기체체거 및 가슴 메카니즘을 그림 1에 나타내었다. LTPI는 Simon and Dasgupta (1995a)의 시스템과 거의 비슷한 것으로 알루미늄 재질의 미로 형태이다. 알루미늄 블록(40 mm × 120 mm × 6 mm)에 총 60회의 직각으로 꺾인 홈(깊이 1 mm, 너비 1 mm)을 파서 홈의 전체 길이가 100 cm가 되도록 하였다(그림 2). 알루미늄 미로의 밑면에는 열전소자(Petier cooler, AceTec. Co. HMN-6040), DC 5 V-5 A의 직류전기 및 열분산을 위한 팬을 이용하여 온도가 10°C로 유지되도록 냉각하였다. 이온분석에 사용한 IC 시스템은 Dionex사(Sunnyvale, CA, USA)의 모델 4000i와 Alltech사(Alltech Associates, Inc. IL, USA)의 모델 350 시스템이며, 통상적으로 사용하는 양이온 음이온 분석조건에서 수행하였다. 새롭게 측정을 시작할 때, 그리고 연속측정이 한달 이상 계속된 경우에는 약 2주에 1회씩 혼합표준용액을 분석하여 IC의 감도와 상태를 확인하고, 피

크의 크기가 정상에서 10% 이상 벗어나지 않는 조건에서 분석을 진행하였다.

2.3 시료 채취와 분석과정

대기시료는 PM_{2.5} 사이클론을 통해 3 L/min 유량으로 흡입되면서 큰 입자는 제거되고 입경이 2.5 μm 이하의 작은 입자만 선택적으로 유입된다. 사용한 사이클론은 유량이 3 L/min일 경우 분리입경(cut-off size)이 2.5 μm를 유지할 수 있기 때문에 Y자형 튜브를 이용하여 사이클론을 통과한 대기 시료 중 1 L/min만 입자 채취 시스템에 흐르도록 하였다. 흡입된 대기는 40°C의 온도를 유지하고 있는 MTDS를 지나면서 수용성 기체는 다공성 멤브레인을 사이에 두고 접촉하여 흐르고 있는 탈이온수에 흡수되어 제거된다. 입자상 물질은 확산속도가 느려 다공성관까지 도달하지 못해 유로를 따라 계속 이동하면서, 다공성관을 통해 공급되는 수증기를 흡수해 크기가 커지고 유연하게 되어 충돌에 의한 포집이 용이한 형태로 변화한다. MTDS에서의 수분 공급량은 1분당 60 μL이다. MTDS를 통과한 시료는 10°C로 냉각되어진 알루미늄 미로형의 LTPI를 통과하면서 냉각에 의해 응축이 일어나고, 직각으로 꺾어지는 유로를 통

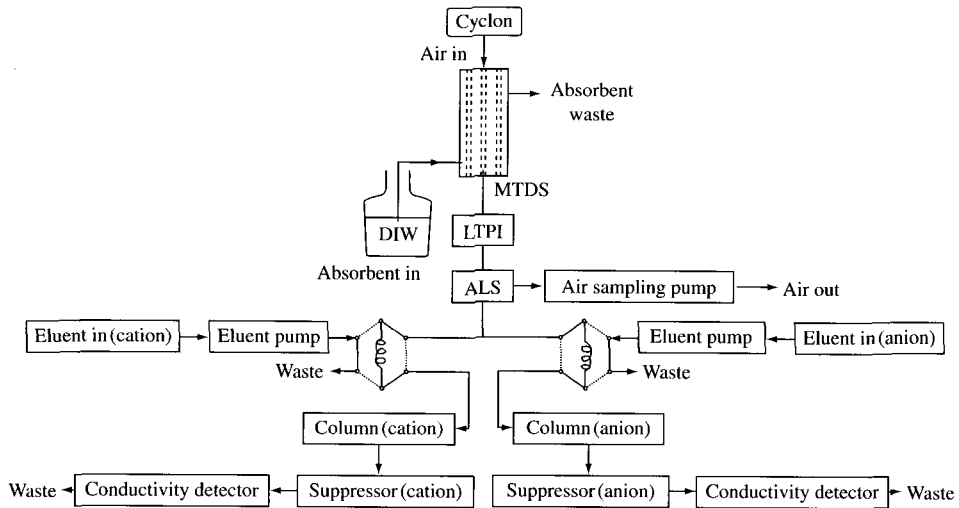


Fig. 3. Schematic of the MTDS-LTPI-IC system.

과하면서 관성충돌에 의해 수용액에 흡수된다. 대기 시료를 흡수한 응축액은 ALS를 통해 불용성 기체를 제거하고, IC의 시료 루프를 연속적으로 채우게 된다. 이때 시료 루프로 흐르는 유량은 10 μL/min로 조절하여 시료채취시간 (sample integration time) 동안 ALS에 흡수액이 채워져 있다가, 시료주입이 끝나면 별도의 연동펌프를 이용하여 한꺼번에 비우도록 하였다. 모든 장치는 입자의 손실을 최소화하기 위하여 수직으로 설치하였다. MTDS, LTPI, ALS 등이 설치된 기기의 내부는 온도 센서가 연결된 공기 팬에 의하여 자동으로 35°C가 유지되도록 하였다. 기기의 구성은 그림 3과 같다.

시료의 분석은 2003년 4월 1일부터 2004년 1월 21일까지 기간 중 8개월 동안 서울 신촌동에 위치한 연세대학교 캠퍼스 이과대학 건물 4층에서 행하였다. 분석 주기는 처음 두 달 동안은 매 1시간 간격, 그 이후부터는 매 30분 간격이었고, 측정장비와 데이터시스템의 이상 등으로 인해 데이터를 얻지 못한 경우가 있어 연구기간 전체의 약 72%에 해당하는 관측값을 얻었다.

2.4 기체제거 효율 및 입자포집효율 측정

입자상 물질 분석의 방해 요인인 기체성분에 대한 MTDS에서의 제거효율을 측정하기 위해 HCl 표준기

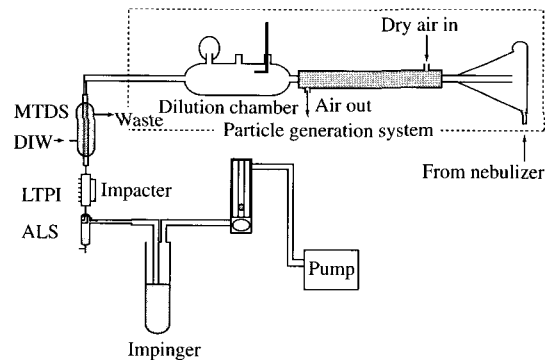


Fig. 4. Schematics of the particle generation and collection system.

체를 사용하였다. 다공성인 Gore-Tex 멤브레인 관을 25 ± 1°C의 오븐 안에 들어있는 0.25 M HCl 표준용액이 담긴 밀폐용기를 통과하도록 설치하고, 관 내부에 기체와 입자를 제거한 고순도 질소(제로기체)를 1 L/min의 유량으로 흘러 표준기체를 발생시켰다. 발생된 기체를 MTDS 전후에 각각 연결한 고효율확산스크러머 (HEDS: High Efficiency Diffusion Scrubber)에 흡수시켜, 두 흡수액 각각의 Cl⁻의 농도를 측정하여 기체성분의 제거효율을 구했다. HEDS와 표준기체 및 제로기체 발생에 대한 자세한 내용은 Chang et al. (2003)의 논문에 서술하였다.

입자상 물질의 포집효율은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에어로솔을 발생시켜 측정하였다. 입자발생의 과정은 그림 4와 같다. 분무기(Ti micro-concentrate nebulizer, CETAC Tech. Inc., NB, USA)를 통해 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 수용액 0.1 mL/min, 혼합기체(auxiliary gas) 0.5 L/min의 유량으로 분무시켜 에어로솔을 만든다. 이때 생성된 에어로솔은 대부분 크기가 커서 밑으로 가라앉아 제거되고 크기가 작은 에어로솔만 건조기로 유입된다. 미세 에어로솔들은 실리카를 채운 관 내부에 설치된 다공성 관을 통해 흐르고, 다공성 관 외부에 5 L/min의 유량으로 건조한 공기를 흐르게 하여 건조된다. 건조된 입자는 혼합챔버(mixing chamber)에서 1.0 L/min의 재로기체로 희석한 다음, 이 중 1.0 L/min만 입자포집기로 흐르게 하였다. 입자포집을 위해 임핀저를 사용하였는데, 희석한 입자 발생장치에서 직접 임핀저의 흡수액(탈이온수) 20 mL에 1시간 동안 채취하여 농도를 측정하고(C_{Imp1}), 다시 입자발생기를 MTDS-LTPI에 연결하고 ALS에서 나오는 기체에 다시 임핀저를 연결하여 포집되지 않고 남아있는 입자상 성분을 채취하여 농도(C_{Imp2})를 측정하였다. 포집효율은 $(C_{\text{Imp1}} - C_{\text{Imp2}}) / C_{\text{Imp1}}$ 로 구하였다. 입자발생과 포집의 안정성을 확인하기 위해 분무시키는 용액의 농도를 각각 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 mM로 변화시키면서 LTPI를 이용해 포집하고 LTPI 응축액을 IC로 분석하였다.

2.5 비교 실험

자체 제작한 시스템의 신뢰도를 확인하기 위해 상용화된 입자상 성분 연속모니터링 시스템과 동시분석을 수행하였다. 상용화된 입자상 물질 연속 분석 장치는 미국 URG사의 9000 Series Ambient Ion Monitor(URG Corp, NC, USA)이었다. 이 시스템은 $\text{PM}_{2.5}$ 사이클론(URG-2000-30EQ, URG), 가스 성분 제거를 위한 디누더, 입자 성장을 위한 고온 수증기 분사기, 사이클론 형식의 임팩터, 가스-액체분리기, 흡수액의 저장과 시료 주입을 위한 실린지 펌프 및 두 대의 이온크로마토그래프(ICS-1000, Dionex, CA, USA)로 구성된다. 이 장치의 수증기분사기에서 수분 공급량은 분당 182 μL 로 본 연구실에서 제작한 시스템의 3배이지만, 시료 기체의 유량이 3배인 것을 고려하면, 두 시스템의 농축배율은 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1 MTDS-LTPI-IC시스템의 성능

3.1.1 방해 기체의 제거와 입자의 포집

입자상 성분을 분석할 때 가장 중요한 방해물질은 HCl, HNO_3 , SO_2 , O_3 및 자유라디칼 등과 같은 대기 중 수용성 기체들이다. HCl, HNO_3 , SO_2 은 포집장치에서 입자와 함께 물에 흡수되어 각각 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 를 형성하고, O_3 자유라디칼 등의 산화제는 입자에 존재하는 NO_2^- 를 산화시켜 NO_3^- 를 만드는 등 여러 가지 부가반응을 일으켜 정확한 측정을 방해하므로 제거하여야 한다. 이들 반응성 기체를 제거하기 위해 확산스크러버의 일종인 MTDS를 사용하였다. 확산스크러버는 기체와 입자상 물질의 확산계수의 차이가 큰 점을 이용해 입자와 기체를 분리하는 장치이다(그림 1). 일반적으로 기체의 확산계수는 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$, 밀도가 같은 1.0 μm 와 10 μm 크기의 입자의 확산계수는 각각 2.7×10^{-11} , $2.4 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ 로 수십배 배 이상 차이가 난다. 속도 항으로는 상온에서 기체의 평균속도(mean thermal velocity)는 200~1,000 m/s인 반면, 1 μm 와 10 μm 크기 입자의 평균속도는 각각 0.0044, 0.00014 m/s이다(Hinds, 1999). 이 실험에서 1.0 L/min의 유량으로 시료를 채취할 때, 대기가 MTDS를 통과하는 시간은 약 1.1초 인데, 이 시간에 기체상 물질이 수백m 이상을 확산에 의해 이동할 수 있지만, 1 μm 의 입자는 0.1~4.0 mm 정도 이동할 수 있을 뿐이다. 따라서 MTDS를 통과하는 동안 기체들은 자유롭게 다공성 막을 통과할 수 있고, 이 과정에서 수용성기체는 막 반대편에 흐르고 있는 탈이온수에 녹아 대기 시료의 흐름에서 영구적으로 제거된다. 반면에 입자들은 다공성 막 까지 이동하지 못하고 그대로 대기의 흐름과 함께 입자포집기에 유입된다. MTDS는 수용성기체 제거와 함께 입자에 수분을 공급하여 입자를 보다 부드럽고 크게 만드는 역할도 한다. MTDS의 외관으로 흐르는 탈이온수는 40°C의 온도를 유지하고 있어, 수증기압이 상온보다 2배 이상 높은 55.3 mmHg이기 때문에 막을 통해 대기시료 쪽으로 수증기가 이동하게 된다. 수증기를 흡수한 대기 입자는 유연해지고 크기도 커져서 관성충돌에 의한 포집이 쉬워지고, 재부유에 의한 입자의

손실도 줄일 수 있다.

MTDS에서 기체제거효율은 MTDS 전 후에 각각 HEDS를 연결하고, 흡입관에 대기시료 대신 HCl 표준기체를 흐르게 하여 각각의 HEDS에 흡수된 양 측정하여 계산하였다. 제거효율은 각각의 흡수액에 포집된 양에 대한 상대적인 비교만 하면 구할 수 있으므로 정량을 하지 않고 각 피크의 높이만 비교하여 계산하였다. HEDS의 포집효율은 선행 연구에서 이미 밝힌 것처럼 1.0L/min의 유량에서 HCl을 포함한 6종의 기체성분에 대해 99% 이상이었다(Chang *et al.*, 2003). 혼합표준기체를 직접 HEDS로 포집한 흡수액의 Cl⁻ 농도는 31.9±0.37 ppb(n=3), MTDS와 HEDS를 차례로 연결하여 포집한 흡수액의 농도는 3.9±0.24 ppb, 제로기체를 흡수한 용액의 농도는 3.0±0.08 ppb이었다. 따라서 MTDS의 수용성 기체의 제거효율은 평균 96.9%이었다.

입자포집기의 효율은 입자포집기 전후에 각각 필터팩 혹은 임핀저를 연결하여 두 지점에서 입자의 농도를 비교하거나 필터팩과 동시에 포집하여 두 양을 비교하는 방법을 이용하여 결정하는 것이 일반적이다. 그런데, 이 시스템의 MTDS-LTPI에 필터팩을 연결할 경우 후압(back pressure)이 걸리게 되는데, MTDS의 멤브란은 압력에 민감하여 1.0 L/min의 유량을 유지할 수 없다. 따라서 입자의 포집효율은 표준입자를 발생시켜 MTDS-LTPI 전후에 각각 임핀저를 달아 두 흡수액의 농도를 비교하여 정하였다. 분무기에 발생되어 건조, 회석된 입자를 곧바로 포집한 임핀저의 흡수액에 포함된 SO₄²⁻의 농도는 115±0.26 ppb (n=3)이었고, LTPI를 통과한 후 임핀저에 포집된 SO₄²⁻의 농도는 바탕용액(1.0 ppb±0.0) 수준이었다. 따라서 입자상 성분의 포집효율은 거의 100%에 달한다고 할 수 있다. 다만, 위와 같은 방법으로는 시료 채취시스템 즉, MTDS나 흡입관 등을 통과하면서 손실되는 입자의 양을 측정할 수 없다. 시스템에서 입자의 손실을 측정하려면 LTPI직전 즉, MTDS 다음 유로에서 입자를 측정해야한다. 그러나 이 시스템의 MTDS는 압력에 취약해 실험에 어려움이 있어 입자 통과율을 측정하지 못했고 추후 평가가 필요한 부분이다.

입자의 발생과 포집 시스템의 안정도와 재현성 검토를 위해 분무한 용액의 농도 변화에 따라 흡수액의 농도가 선형적으로 변화하는지를 확인하였다. 실

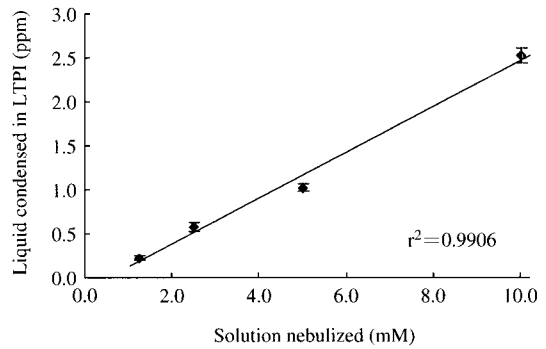


Fig. 5. Correlation between the concentrations of the solution nebulized and condensed liquid in the LTPI.

제로는 분무한 용액의 농도에 따라 점도를 비롯한 용액의 물리적 성질이 달라지므로, 분무효율이 달라질 수 있으나, 0.10~0.010 M 정도의 묽은 용액에서 이러한 효과는 무시할 수 있다. 따라서 분무효율이 일정하다고 가정할 수 있고, 분무 이후의 모든 조건은 동일하므로 LTPI에서 포집된 입자의 양 즉, LTPI 응축액의 농도는 오직 분무용액의 농도에 의존한다. 그림 5는 분무한 용액의 농도와 LTPI 응축액의 농도를 도시한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 분무용액의 농도와 입자를 포집한 응축액의 농도는 상관계수(correlation coefficient: r²)는 0.9906으로 높은 상관성을 보였고, 주어진 분무용액의 농도에서 각각 3회 반복 측정된 농도의 표준편차는 2.3~5.8%이었다. 이 결과를 통해 입자 발생과 포집 시스템의 재현성이 충분한 것을 알 수 있다. 또한, 분무용액의 농도에 대해 응축액의 농도가 좋은 직선성을 보이는 것은 LTPI의 포집효율이 정량적임을 간접적으로 시사한다. 여기서 얻은 응축액의 농도를 대기 중 입자상 농도로 환산하면 13~151 µg/m³로 이번 연구에서 측정된 서울의 PM_{2.5} 중 SO₄²⁻의 농도(0.08~69.5 µg/m³)와 비슷한 범위이다.

3.1.2 검출한계

실시간 분석에서 검출한계를 낮게 유지하는 것은 매우 중요하다. 검출한계가 낮을수록 농축비율을 줄일 수 있으므로 시료의 채취시간을 줄여 시간분해능을 향상시킬 수 있기 때문이다. IC 전기전도도 검출기의 잡음의 크기는 바탕전도도에 비례하기 때문에

Table 1. Limits of detection by present method.

| Species | Limit of detection (ng/m ³) |
|-------------------------------|---|
| Cl ⁻ | 17 |
| NO ₂ ⁻ | 33 |
| NO ₃ ⁻ | 57 |
| SO ₄ ²⁻ | 54 |
| Na ⁺ | 8 |
| NH ₄ ⁺ | 10 |
| K ⁺ | 16 |
| Mg ²⁺ | 12 |
| Ca ²⁺ | 22 |

*Calculated concentrations equivalent to those of three times system baseline noise

검출한계를 개선하기 위해서는 바탕전도도를 낮추어야 한다 (Small, 1989). 써프레스 타입의 IC에서 바탕전도도를 낮추기 위해서는 용리액에 포함된 불순물을 최대한 제거하고, 분석하는 도중 대기로부터 이산화탄소의 유입을 최대한 막아야 한다. 최근에는 전기영동법 (Electrodialysis)을 이용하여 용리액을 온라인, 실시간으로 제조함으로써 용리액 자체의 불순물을 최소화하고 분석시간동안 공기 중의 이산화탄소의 용해로 인한 바탕값의 상승을 막을 수 있게 되었다.

전기영동법을 사용하여 용리액을 실시간 제조하여 사용할 경우 얻은 검출한계를 표 1에 요약하였다. 검출한계는 표의 실험조건에서 시료를 주입하지 않은 상태에서 얻은 바탕 전기전도도의 표준편차 (σ)의 3배로 정의하였다. 표 1의 검출한계는 서울 대기 PM_{2.5}의 평균 농도에 비해 약 100여배 낮은 값이며, 지난 1999년 US EPA의 Atlanta Supersite에서 적용된 5개의 연속분석법의 검출한계 10~100 ng/m³과 비슷하거나 다소 향상된 것이다 (Weber *et al.*, 2003).

3. 1. 3 상용화된 연속분석법과의 비교

시간에 따른 입자상 물질의 조성 농도의 변화를 측정하기 위한 연속분석법에 대한 요구가 높음에도 불구하고 지금까지 개발된 대부분의 연속분석법이 아직 실험실 수준이며 빠르게 개선되고는 있으나 여전히 각자 장단점들을 가지고 있기 때문에 분석결과의 정확도와 정밀도를 판단하는데 어려움이 있다 (Weber *et al.*, 2003; Watson *et al.*, 1998). 대기 입자 분석에 대한 표준기준물질이 없다는 점도 분석결과의 정확성을 판단하기 어렵게 하는 요인이다. 따라서 기존에 개발된 다른 방법과 동시분석을 수행하여 그

결과를 비교함으로써 결과의 정확도와 성능을 평가하고 아울러 분석법의 한계를 파악하고자 하였다. 이미 미국에서는 EPA가 주관한 1999 Atlanta Supersite Project (SOS3)의 하나로 약 1달 동안 5개의 연속 혹은 반(semi)연속 분석법을 이용하여 PM_{2.5} 성분에 대한 동시 분석을 수행하여 그 결과를 비교한 바 있다. SOS3의 SO₄²⁻ 비교분석결과에서는 5가지 방법에서 얻은 농도 각각에 대한 r²은 0.475~0.936 (n>144)로 비교적 양호하였고, 모든 측정의 평균농도와 개별 기기의 측정값 사이의 회귀선의 기울기는 0.84~1.11 (r²>0.76)로 비교적 양호하였다. 반면 NO₃⁻에 대해서는 개별측정값 사이의 상관성은 r²=0.012~0.900 (n>112)로 상당히 낮았고, 5개 측정의 평균농도에 대한 개별 측정값의 기울기도 0.58~1.34로 2~3배의 농도 차이를 보였다. NO₃⁻의 분석결과가 잘 일치하지 않는 원인으로 NO_x가 디누더에서 제거되지 않고 방해성분으로 작용하였을 가능성은 있으나 NO_x와 NO₃⁻ 측정값의 차이 사이에 상관성이 전혀 없어 그 개연성을 증명하지 못했다.

이 연구에서는 미국 URG사의 9000 Series Ambient Ion Monitor (URG 9000 AIM)와 연세대학교에서 제작한 MTDS-LTI-IC 시스템 (이하 YSU MTDS-LTI-IC)을 사용하여 동시 분석을 하고 그 결과를 비교하여 보았다. 연세대학교 이과대학 4층에서 7일 정도 측정하였는데, 측정기간 중 8월 31일 21:00부터 다음날 9:00까지는 URG 9000 AIM의 운영프로그램 오류, 9월 3일은 MTDS-LTPI-IC 시스템의 오류로 인하여 데이터를 얻지 못했다. URG 9000 AIM은 원래 PM_{2.5} 중 NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ 분석용으로, 그 이외에 다른 성분에 대해서는 오차를 유발할 수 있다. 그 이유는 입자포집기와 유로에 사용한 초자 재질과 디누더 표면에서 화합물의 용출 등으로 인해 Na⁺, K⁺ 등 양이온 성분 분석에 방해받을 수 있기 때문이다. 또한 NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻은 가장 주된 2차 오염성분이며, PM_{2.5}의 생성과 변화 및 시정에 대한 연구에서도 가장 중요하기 때문에 이들에 대한 정확도와 정밀도의 확보가 가장 중요한 관건이므로, 이번 연구에서도 이 세 가지 성분에 대해서만 비교 평가하였다. 그림 6은 두 방법으로 얻은 세 성분에 대한 시간변동 (time series)을 도시한 것이다. NH₄⁺와 SO₄²⁻에 대한 두 결과 사이의 회귀식의 기울기는 각각 0.89, 1.20이고, r²은 각각 0.64, 0.65이었다. 그림

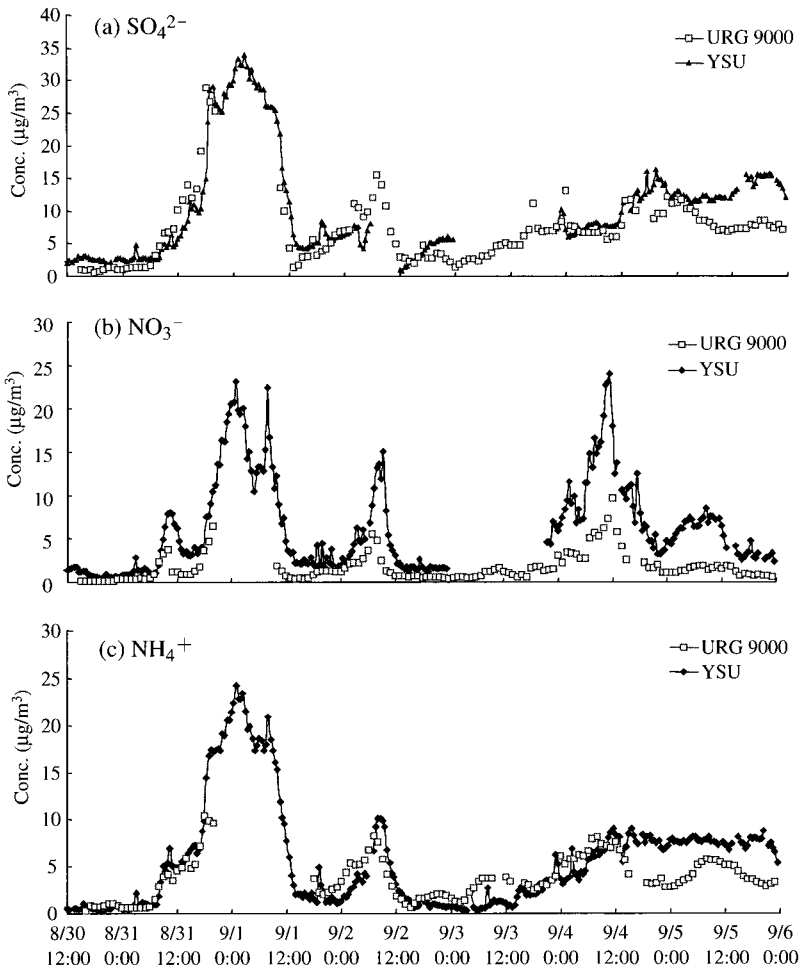


Fig. 6. Time series traces of PM_{2.5} (a) sulfate, (b) nitrate, and (c) ammonium analyzed by URG series 9000 system and self-developed MTDS-LTPI-IC system at Yonsei University campus from 31 August to 6 September.

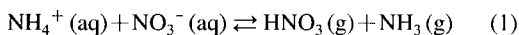
에서 볼 수 있는 것처럼 NH₄⁺와 SO₄²⁻은 두 방법으로 얻은 결과가 비슷한 수준에서 같은 추세로 변동하고 있어 잘 일치함을 보여준다. NO₃⁻에 대한 회귀선은 기울기 0.45, r²=0.79이었는데, 그림 6에서 알 수 있듯이 변동은 매우 유사하였으나, MTDS-LTPI-IC시스템으로 얻은 결과가 URG 9000 AIM의 결과에 비해 두 배 정도 높았다. 이는 두 결과 사이에 계통오차가 있음을 나타낸다. 이러한 계통오차의 원인을 밝히는 것은 어느 결과가 참값에 가까운지를 판단하는데 필수적이지만, 표준기준물질이 없기 때문에 평가에 어려움이 있다. Atlanta Supersite의 비교연구

에서도 SO₄²⁻에 비해 NO₃⁻가 방법에 따라 더 큰 차이가 나타난 바 있으며, 근본적인 원인은 황산염은 비휘발성이고 안정하지만 질산염은 휘발성이 크고 상대적으로 반응성이 큰 데서 비롯된 것으로 이해된다.

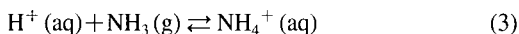
시료채취 과정에서 차이를 유발할 가능성이 있는 과정을 알기 위해서는 두 방법의 차이를 이해하는 것이 필요하다. URG 9000 AIM에서는 가스 성분 물질의 제거에 디뉴더를 사용하고, 입자의 성장을 위해 고온의 수증기를 가한다. 수증기를 가한 뜨거운 공기가 나선형의 파이프를 관(내경: 3 mm, 외경: 4.5 mm)

을 통과하면서 관성충돌에 의해 입자가 포집된다. 한편, 나선형 관 내부의 온도는 상온을 유지할 수 있도록 기기 내부에 팬을 장착하여 열이 분산시켜 수분의 응축이 일어나 입자의 포집을 촉진한다. 그런데 팬에 의해 열이 분산된다고 하여도 나선형관 가까이에 수증기를 만드는 열선이 있어 열분산에 의한 냉각의 효과에 대한 의심이 있을 뿐 아니라, 효율적으로 열분산을 시킬 수 있다고 하여도 상온까지만 냉각이 가능하기 때문에 온도가 높은 여름철에는 휘발성 성분의 손실 가능성을 완전히 배제하기는 어렵다.

특히 나선형관을 통해 시료를 포집한 응축액이 180 $\mu\text{L}/\text{min}$ 의 속도로 천천히 흐르고, 그 위에 공기가 선속도 $42.4 \times 10^3 \text{ cm}/\text{min}$ (유량 3 L/min)의 빠른 속도로 흐르고 있기 때문에 공기와 흡수액의 경계면에서 휘발성 성분의 손실에 대한 개연성은 적지 않다. 만약 펌프의 특성상 공기의 흐름이 일정하지 못하고 교란(fluctuation)이 있으면 응축액과 공기의 경계면에서는 마치 물결이 이는 것과 같은 현상이 생겨 휘발은 더 심해질 것이다. NO_3^- 의 손실의 원인이 될 수 있는 반응은 아래와 같이 응축액 안에 녹아있는 NH_4^+ 나 H^+ 이온이 NO_3^- 와 반응해 질산으로 휘발되는 것이다.



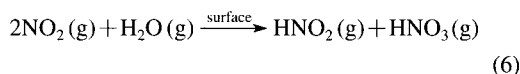
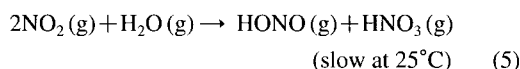
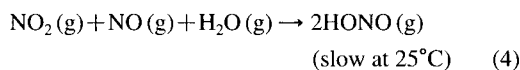
반응(1)을 통해서 NO_3^- 의 손실과 함께 NH_4^+ 의 손실도 일어날 수 있지만, 대기 입자가 산성이면 아래와 같은 반응에 의해 NH_4^+ 는 다시 수용액상에 흡수되어 보존될 수 있다.



실사 SO_4^{2-} , NO_3^- 등이 완전히 중화되어 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ 형태로 존재하여 NH_4^+ 와 NO_3^- 가 같은 당량만큼 휘발된다고 하여도, 질량농도의 감소는 당량이 큰 NO_3^- 에서 더 크게 나타나므로, 이번 연구의 결과처럼 전반적으로 NO_3^- 의 손실은 크지만 NH_4^+ 의 손실은 미미할 수 있다.

한편, YSU MTDS-LTPI-IC 시스템이 NO_3^- 에 대한 양의 오차를 보일 가능성을 생각해 볼 수도 있다. NO_3^- 에 대한 양의 오차를 일으킬 수 있는 가능한 과정은 NO와 NO_2 에 의한 방해이다. NO와 NO_2 는

Henry 상수가 각각 1.93×10^{-3} , $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}/\text{atm}$ 으로 상당히 커서 물에 거의 녹지 않기 때문에 디뉴더나 확산스크리버 등의 기체상 물질 제거시스템에서 제거되지 않는다. 만약 유입된 기체에 NO와 NO_2 가 남아있으면 아래와 같은 반응을 통해 입자상 NO_3^- 가 생성될 수 있다.



그러나, 반응(4)와(5)는 40°C 에서는 매우 느리게 진행되므로 NO_3^- 생성에 거의 기여하지 못한다. 반면 불균일반응인(3)의 과정은 적절한 표면이 제공되면 중요하게 작용할 수 있는데, YSU MTDS-LTPI-IC 시스템에서 공기와 접하는 표면은 MTDS의 Gore tex 멤브란 뿐이기 때문에 이 역시 크게 작용할 것으로 보이지 않는다(Simon and Dasgupta, 1995a). 반응(4)와(5) 중 어느것이라도 NO_3^- 의 생성에 기여했다면 두 측정값의 차이는 대기 중 NO_x 의 농도가 커질수록 커져야 한다(Weber *et al.*, 2003), 그러나, 이번 결과에서 두 측정값의 차이는 대기 중 NO_x 의 농도와 아무런 상관성도 보이지 않았다. 실제 Simon and Dasgupta (1995a)도 NO와 NO_2 의 농도를 각각 0~250, 0~80 ppbv까지 변화시키면서 생성된 NO_3^- 를 측정하여 그 양이 매우 미미함을 밝힌바 있다. 따라서 현재로써는 YSU MTDS-LTPI-IC 시스템의 측정값에서 NO_x 의 영향으로 인한 양의 오차에 대한 개연성보다 URG 9000 AIM시스템에서 휘발에 의한 NO_3^- 손실의 개연성이 더 높다고 생각되지만, 정확한 평가와 증명은 여전히 남아있는 과제이다.

3. 2 서울 대기 중 입자상 물질의 화학적 특성

3. 2. 1 $\text{PM}_{2.5}$ 의 조성과 특징

2003년 4월부터 2004년 1월까지 서울 대기의 $\text{PM}_{2.5}$ 중 이온성분을 분석한 농도에 대한 통계값을 표 2에 요약하였다. 질량농도를 기준으로 하면 이온성분 중 가장 많은 것은 SO_4^{2-} 이고 NO_3^- , NH_4^+ 가

그 다음으로 많았다. 이 연구에서 사용한 연속측정법에서는 PM_{2.5}의 총질량을 측정하지 않았으나 지난 1996~1997년 서울에서 진행된 연구에서 서울의 PM_{2.5}의 총 질량이 평균 56.9 μg/m³이었던 것을 고려하면 (Lee *et al.*, 1999), 이온성분은 전체 PM_{2.5}에 적어도 40% 이상 기여하고 있는 것으로 보인다. 이는 2003년 미국 북동지역과 남부 캘리포니아의 도시 지역에서 NO₃⁻와 SO₄²⁻가 질량 기준으로 PM_{2.5}의 50% 이상을 차지했던 것과 일치하는 결과이다 (US EPA, 2004)

한편, 측정 기간 중 2003년 5월 20일~24일, 9월 14일~18일 오전, 12월 22일~25일 오전 총 3회에 걸쳐 총이온 농도가 100 μg/m³ 이상으로 매우 높았다. 이와 같은 이례적으로 높은 에피소드기간 약 12

일간의 데이터를 제외하고 평균값을 계산하면, 표 2 맨 밑줄에 있는 것처럼 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 농도는 각각 21, 15, 11%씩 감소하는 등 총이온 농도가 12%나 줄어든다. 이로써 입자상 물질의 평균 농도가 몇몇의 피크값에 의해 크게 좌우될 수 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 절대값이 큰 수에 민감한 평균의 정의에서 비롯된 것이며, 대기 중 입자상 성분의 농도와 같이 농도의 변동 폭이 크고, 특히 우리나라와 같이 이례적인 고농도를 보이는 경우가 빈번하게 발생하는 지역에서는 평균값이 전체 측정값들을 대표하기에 적절하지 않음을 시사한다. 변동폭이 매우 큰 측정값들의 대표값으로는 평균보다 중간값이 더 적절할 수 있다. 표 2에 나타난 것처럼 전체 6,200회의 측정에 대한 중간값은 평균값에 비해 상당히 낮

Table 2. Descriptive statistics of major ions in PM_{2.5} at Seoul measured from April 2003 to January 2004.

| | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ |
|----------|----------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| | (μg/m ³) | | | | | | | | |
| Average | 0.96 | 2.11 | 7.66 | 12.63 | 0.16 | 4.31 | 0.28 | 0.07 | 0.27 |
| Median | 0.60 | 1.73 | 4.40 | 9.30 | 0.11 | 2.49 | 0.14 | 0.05 | 0.16 |
| Max. | 9.12 | 14.62 | 67.24 | 69.54 | 2.81 | 35.25 | 3.51 | 0.74 | 7.19 |
| Min. | 0.01 | 0.03 | 0.05 | 0.08 | 0.01 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.01 |
| Stdev. | 1.16 | 1.66 | 8.70 | 11.38 | 0.18 | 4.65 | 0.38 | 0.07 | 0.34 |
| Average* | 0.84 | 1.88 | 6.50 | 9.96 | 0.15 | 3.83 | 0.22 | 0.07 | 0.27 |

* Average calculated after the exclusion of the 3 highly polluted episodes.

Table 3. Bulk chemical composition of PM_{2.5} collected in different areas around the world.

| Site | Period | Reference | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | PM _{2.5} mass |
|------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------------|
| | | | (μg/m ³) | | | | | | | | | |
| Seoul | 2000.3~2004.1 (This study) | Average | 0.96 | 2.11 | 7.66 | 12.63 | 0.16 | 4.31 | 0.28 | 0.07 | 0.27 | nd |
| | | Median | 0.84 | 1.88 | 6.50 | 9.96 | 0.15 | 3.83 | 0.22 | 0.07 | 0.27 | nd |
| Seoul | 1996.10~1997.9 | Lee <i>et al.</i> (1999) | | 5.97 | 8.7 | | 4.19 | | | | | 56.9 |
| Kosan | 1996.3~1997.12 | Lee <i>et al.</i> (2002) | | 0.67 | 5.13 | | 1.48 | | | | | 16.6 |
| Kangwha | 1996.3~1998.12 | " | | 3.35 | 5.98 | | 3.61 | | | | | 29.1 |
| Fukuoka | 1997.1/1997.12 | Shimohara <i>et al.</i> | 3.34 | 6.00 | 6.40 ^a | 1.09 | 4.60 | 0.35 | | | 0.03 | nd |
| Goto | (37days) | (2001) | 2.38 | 1.60 | 4.20 ^a | 1.83 | 1.30 | 0.25 | | | 0.17 | nd |
| Beijing | 1999~2000 | Sun <i>et al.</i> (2004) | 1.87 | 12.90 | 18.30 | | 10.38 | 1.31 | 0.24 ^b | 0.99 ^b | | nd |
| Nanjing | 2001.2~2001.12 | Wang <i>et al.</i> (2003) | 0.87 | 4.50 | 13.00 | 0.99 | 5.80 | 1.90 | 0.30 | 0.50 | | 180.0~423.0 |
| Quingdao | 1997~2000 | Hu <i>et al.</i> (2002) | 1.08 | 7.46 | 16.34 | 2.34 | 9.49 | 3.29 | 0.14 | 1.72 | | 49.9 |
| Western US | 2003.1~2003.12 | US EPA (2004) | | 0.2~1.7 | 0.4~1.2 | 0.03~0.57 | 0.2~0.8 | 0.02~0.08 | 0.01~0.06 | 0.01~0.06 | 0.06~0.51 | 6.0~14.0 |
| Eastern US | 2003.1~2003.12 | " | | 0.3~2.7 | 3.6~5.4 | 0.09~1.34 | 1.2~2.1 | 0.04~0.16 | 0.02~0.34 | 0.02~0.72 | 0.08~0.72 | 13.0~18.0 |

^a: non-seasalt SO₄²⁻, ^b: PM₁₀, nd: not determined

았다. 입자상 성분 농도의 중간값이 평균값보다 항상 낮은 것은 아니다. 미국의 경우처럼 전체적으로 입자상 성분의 농도가 낮아 대다수 측정값이 바탕 농도 근처에서 움직이는 경우에는 중간값이 평균보다 오히려 높다 (US EPA, 2004). 따라서 PM_{2.5}의 평균적 조성을 논할 때나 다른 지역과 비교할 때 평균값이 가지는 한계를 고려해야 한다.

대표값으로서 평균이 가지는 한계에도 불구하고, 대부분의 보고된 자료가 평균 위주이기 때문에 타지역과의 비교를 위해 국내외 다른 지역의 평균 농도를 표 3에 나타내었다. 지난 1996년 10월부터 1년여 동안 서울의 건국대에서 측정된 결과와 비교하면, 이번 연구에서 관측된 SO₄²⁻, NO₃⁻ 등은 다소 높아진 것이다 (Lee *et al.*, 1999). 서울의 PM_{2.5}는 배경지역인 제주도 고산과 덕적도에 비해 3~4배 이상 높은 것으로 보이는데, NO₃⁻의 농도는 거의 10여배 정도로 큰 차이를 보였지만, SO₄²⁻의 경우에는 2배 정도로 상대적으로 차이가 적었다. 국내 청정지역에서 이루어진 연구들은 한반도 입자상 SO₄²⁻의 배경농도는 약 5 µg/m³ 내외, NO₃⁻의 배경 농도는 1 µg/m³ 이하라는 데 일치한다 (김영성 등, 2003; Lee *et al.*, 2001; 문길주 등, 1999). 국내 배경지역의 SO₄²⁻의 농도는 유럽의 EMEP (European Monitoring & Evaluation Program)의 모든 측정소보다 적어도 3~5배 이상의 상당히 높은 값이다 (Putaud *et al.*, 2004). 이처럼 한반도에서 SO₄²⁻의 배경농도가 높은 것은 서울의 황산화물 중 상당부분은 국지적 오염원이 아닌 광범위한 지역적 오염원 (regional source)의 영향일 수 있음을 암시한다.

일본과 중국의 관측값과 비교해보면 서울 지역의 특징을 더 잘 알 수 있다. 일본의 원거리 도시지역인 Goto의 평균 농도는 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻의 평균농도가 각각 4.2, 1.60 µg/m³으로 국내 배경지역과 같이 nss-SO₄²⁻은 상당히 높은 수준이지만 NO₃⁻은 낮았다. 반면 도시지역인 Fukuoka에서는 NO₃⁻와 SO₄²⁻가 모두 6.0 µg/m³ 이상이었다. 중국 내 청정지역에서 PM_{2.5}나 PM₁₀을 측정된 결과는 거의 없기 때문에 중국의 배경농도를 가늠하기는 어렵지만, 도시지역에서 2000년 이후 상당히 많은 측정결과들이 발표되고 있다. 일례로 중국 북동지역에 위치한 Beijing의 경우 NO₃⁻와 SO₄²⁻를 포함한 모든 PM_{2.5} 성분은 서울보다 1.3~2배 이상으로 상당히 높은 수준이었고, 남동지

역 도시인 Qingdao와 Nanjing의 경우 대부분의 주요 입자상 성분의 농도는 서울보다 월등히 높았으나 NO₃⁻는 오히려 서울보다 낮았다 (Sun *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2003; Yao *et al.*, 2002; Hu *et al.*, 2002). 따라서 동북아지역에서 중국→한국→일본으로 가면서 입자상 성분의 농도는 줄어들고, 오염성분도 SO₄²⁻ 위주에서 NO₃⁻ 위주로 변화하는 것으로 이해된다. 이는 중국이 SO₄²⁻의 커다란 오염원이며 동북아지역 전반적으로 입자상 SO₄²⁻를 높이는 데 기여하고 있음을 나타낸다.

다른 대륙과 비교해 보면, 우선 미국의 PM_{2.5} 구성 성분의 농도는 우리나라를 비롯한 동북아 지역에 비해 1/2 혹은 1/3 이하로 현저히 낮았다. 한편 북미 동부지역과 서부지역의 PM_{2.5}는 매우 다른 특징을 보였는데, 핵심공업지역이 몰려있는 북동지역은 NO₃⁻에 비해 SO₄²⁻의 농도가 훨씬 높아 황산화물이 주도적인 반면, 3차 산업위주의 도시가 발달한 서부지역의 SO₄²⁻의 농도는 매우 낮는데 비해 NO₃⁻의 농도가 오히려 높아 질소산화물이 주도하는 경향을 보였다. 유럽에서는 지역에 따라 PM_{2.5}에 대한 NO₃⁻와 SO₄²⁻의 기여도가 다른데, 예를 들어 독일의 Melpitz, 네델란드의 Bilthoven과 Deume 등은 NO₃⁻의 농도가 더 높고 남부유럽에 위치한 스페인의 MLois에서는 SO₄²⁻의 농도가 더 높지만, 절대농도는 이번 서울의 측정결과나 국내 다른 측정결과보다 매우 낮은 수준이다 (Alastuey *et al.*, 2004; Putaud *et al.*, 2004; Wierrecht *et al.*, 2004; Hoek *et al.*, 1996). 따라서 서울의 PM_{2.5}는 북미나 유럽 등 다른 지역에 비해 월등히 높은 수준이고, 여전히 황산화물이 주도적인 것으로 이해할 수 있다.

이러한 현상은 80년대 이후 국내에서 황산화물의 배출을 억제하여, 대기 중 SO₂의 농도가 급격히 감소한 점을 고려하면 이해하기 어렵다. 실제 2002년 서울대기 중 SO₂의 농도는 평균 5 ppb 내외로 북미, 유럽, 일본의 도시지역에 비교할 만한 수준이다. 반면, 서울을 비롯한 수도권지역에서는 규제강화나 배출저감기술의 발전에도 불구하고 자동차의 큰 증가로 인해 NO_x의 농도는 감소하지 않고 오히려 다소 증가하는 추세를 보여 2002년 서울시 NO_x의 평균농도가 36 ppb로 SO₂보다 7배나 높았다. 이렇게 국내 오염물질 배출의 구조가 변하고 결과적으로 입자상 오염성분의 전구체 (precursor)인 기체상 오염물질의

조성이 변했음에도 불구하고 여전히 PM_{2.5}에서 황산 화물이 지배적으로 높다는 사실은 이후 국내 정책의 수립과 시행에 시사하는 바가 있다. 실제로 이번 측정에서 전체 관측자료 중 20% 정도는 NO₃⁻가 SO₄²⁻보다 높았고, NO₃⁻의 농도가 90년대 서울에서 측정된 결과보다 상당히 높아진 점으로 미루어, PM_{2.5}에 대한 질소산화물의 기여도가 점점 중요해지고 있는 것으로 생각된다. 따라서 서울에서는 대기 입자상 오염물질의 양을 줄이기 위해서는 자동차에서 기인하는 질소산화물의 배출을 줄이는 것이 도움이 될 것이다. 반면, SO₄²⁻는 동북아 전반의 배경농도 자체가 높은 점으로 미루어 국내에서 배출하는 오염물질의 양을 줄여도 그 농도를 특정 농도 이하로 감소시키는 것은 어려울 것이다. 지금으로서는 동북아지역의 바탕농도가 어느 정도이며, 원인은 무엇인지 실태를 정확히 파악하는 것이 필요하며, 이를 토대로 동북아 전역에서 입자상오염물질을 줄이기 위해 국가간 협력을 꾀해야 할 것이다.

3.2.2 시간에 따른 입자상 오염물질의 농도, 산성도의 변화 및 고농도 사례분석

시간에 따른 PM_{2.5} 농도의 변화와 특성을 살펴보기 위해 측정 기간 중 8월 20일부터 9월 20일까지 약 한달 동안의 NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, K⁺, Ca²⁺ 농도 데이터를 그림 7에 표시하였다. 그림에서 알 수 있는 것처럼 모든 성분들의 농도가 매우 큰 폭으로 변화하여 짧은 시간에 수배에서 수십배의 증감을 나타냈다. 앞서 3.2.1에서 설명한 고오염 에피소드 중 두 번째 기간인 9월 14일부터 4일 정도는 모든 성분이 평소의 10여배 이상 이례적으로 높은 농도가 계속되었다. NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, K⁺, Ca²⁺ 등 모든 성분이 변화하는 경향은 유사하였는데, 아침 6~10시(그림 7에서 음영처리된 부분)를 전후하여 최고 농도를 보이고 점차 감소하다가 늦은 밤 이후 다시 증가하는 고유한 일변화를 보였다. 이러한 일변화는 그림에 표시하지 않는 다른 계절에도 유사하였다. 특히 PM_{2.5}를 구성하는 가장 중요한 성분인 NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻의 변동 경향은 매우 유사하였으나, NH₄⁺과 NO₃⁻은

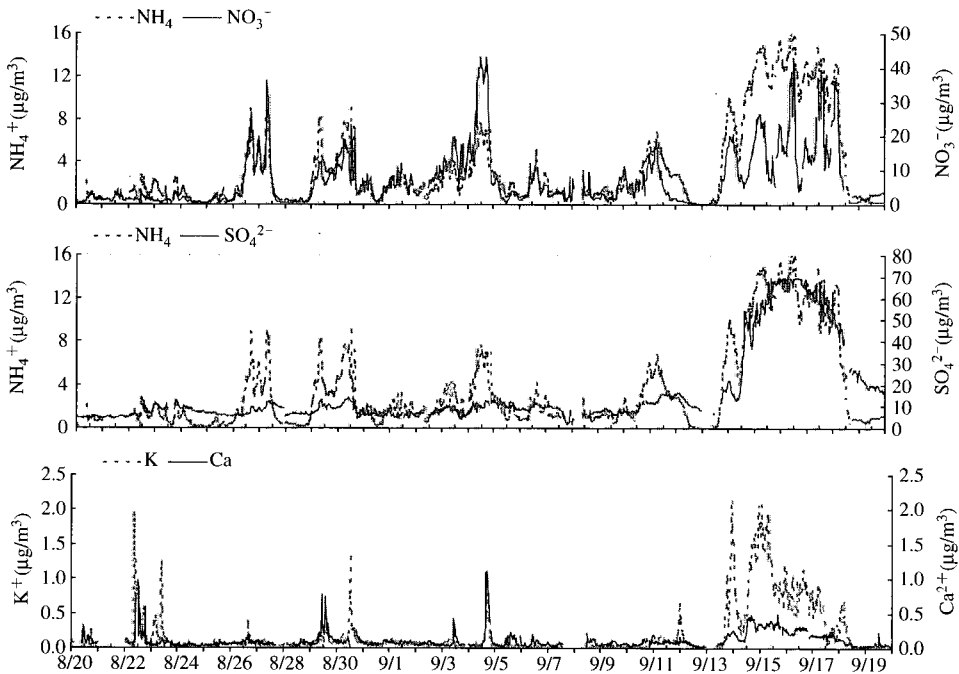


Fig. 7. Time series of the NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, Ca²⁺ and K⁺ in PM_{2.5} collected at Seoul from 19 August through 21 September.

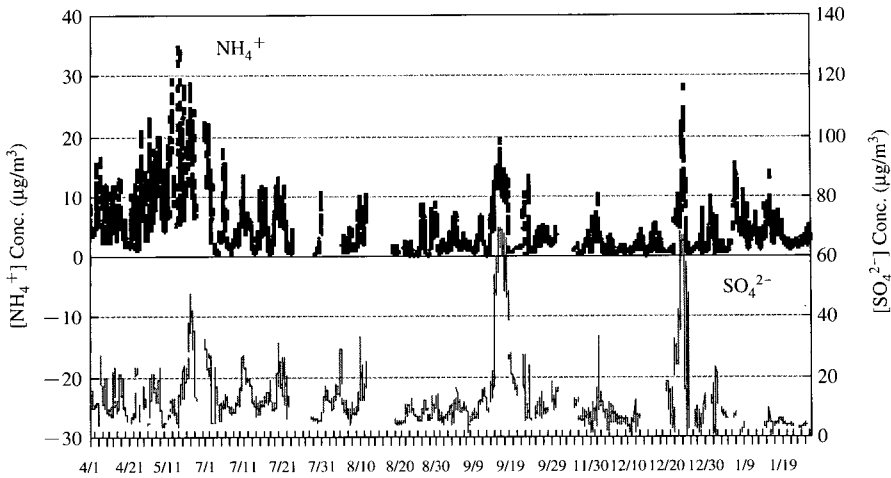
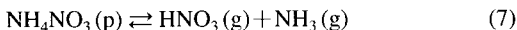


Fig. 8. Time series of the SO_4^{2-} and NH_4^+ in $PM_{2.5}$ collected at Seoul from 1 April 2003 to 25 January 2004.

뚜렷하게 큰폭으로 변화한 반면, SO_4^{2-} 는 변동 폭이 상대적으로 크지 않았다. 이러한 일변화는 밤 기간 동안 오염물질이 지표에 쌓인 데서 기인한 것으로, 기온이 낮고 상대습도가 높은 밤에 대기 오염물질이 지표 가까이 축적되다가 아침이 되어 기온이 상승하면서 혼합고(mixing ratio)도 높아지고 아울러 상대습도가 감소하면서 입자상 오염물질의 농도가 서서히 감소하는 것으로 풀이된다(Al-Horr, 2003; Weber, 2003; Weber, 2001; Ito, 1998). 물론 이 시간이 공교롭게도 아침의 출근시간과 겹치기는 하지만 주말에도 같은 경향인 것으로 미루어 출퇴근으로 인한 배출증가의 영향으로 보기는 어렵다.

NH_4^+ 과 NO_3^- 이 SO_4^{2-} 에 비해 더욱 뚜렷한 일변화를 보이는 것은 아래와 같은 기체-입자간 변환반응으로 설명할 수 있다. 아래 반응의 평형상수는 온도가 증가할수록 상대습도가 감소할수록 커지므로, 해가 뜨면서 온도가 증가하고 상대습도가 감소에 따라 기체상으로 분배되려는 경향이 커져 입자상 농도의 감소를 더욱 가속시킨 것으로 이해할 수 있다.



한편, SO_4^{2-} 는 일변화폭이 상대적으로 크지 않았고, 농도가 감소하는 경우에도 최저값이 약 $5 \mu g/m^3$ 이하로 떨어지는 경우는 매우 드물었다. 이는 3.2.1에서 서술한 한반도를 비롯한 동북아의 입자상

SO_4^{2-} 배경농도가 대략 $5 \mu g/m^3$ 정도라는 것과 일치하는 결과이다. 전반적으로 SO_4^{2-} 가 가장 높은 농도를 보였지만 8월 27~30일과 9월 3~5일 등 NO_3^- 가 더 높은 날도 있었다.

그림 8은 $PM_{2.5}$ 의 계절에 따른 변화를 파악하기 위해 전체 측정기간에 대한 농도 변화를 나타낸 것인데, 복잡함을 피하기 위해 대표적으로 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 만 도시하였다. 두 성분 모두 봄철이 다른 계절에 비해 대체로 높은 농도를 보였고 이러한 경향은 다른 성분에서도 같이 나타났다. 봄철의 고농도는 대륙으로부터 유입되는 황사도 상당부분 기여한 것으로 보인다. 특히 2003년 5월에는 러시아 바이칼호 근처에서 일어난 산불이 중국 북동지역으로 번져 이 지역 전체가 연무에 휩싸인 기간이 거의 한달 동안 지속되었다. 다행히 이 기간 중 산불지역을 통과한 기단이 직접적으로 서울로 유입된 경우는 많지 않았으나, 5월 20일을 이후 4~5일간 한반도 전 지역이 그 영향권에 있었다. 봄철 서울대기 중 $PM_{2.5}$ 는 이 산불의 영향을 받아 다소 증가했을 것으로 보이며, 특히 5월 20~24일 장기간 고농도가 지속된 것은 바이칼호와 중국 북동부지역 산불의 직접적인 영향인 것으로 보인다. 이권호 등(2004)은 이 기간에 산불지역으로부터 스모크 에어로솔의 유입의 가능성이 매우 크며, 특히 20~22일은 거대한 스모크 기둥(plume)이 남한지역을 전체를 덮고 있었다고 보고한

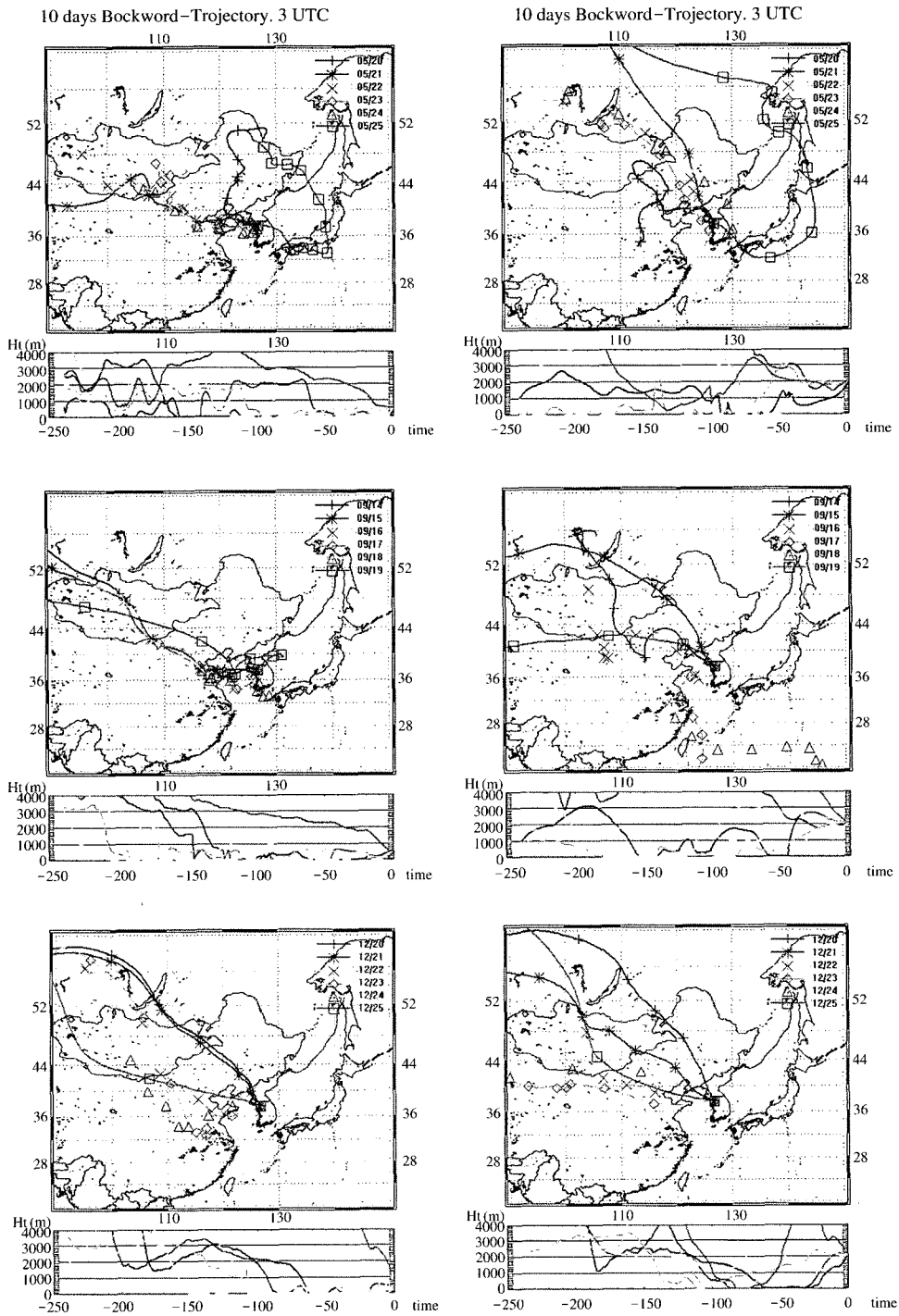


Fig. 9. 10-day back trajectories for the three high pollutant episodes. Back trajectories were calculated every three hours. HYSPLIT-4 Backward trajectory ending at Seoul (126.58 E, 37.34 N, Method: Isentropic, Height 500 m (left) and 2,000 m (right).

바 있다. 공기의 유입 경로를 확인하기 위해 미국 NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 HYSPLIT-4 (Hybrid Single-Particle Lagrangian-Integrated Trajectory) 모델을 사용하여 역 궤적 분석을 수행하였다 (Draxler and Rolph, 2003). 이 기간 동안 관측지점의 500 m와 2,000 m 두 고도에 도달한 기단 (air mass)에 대한 10 일 동안의 역 궤적 분석 결과는 그림 9와 같다. 5월 22~24일 기간 내내 바이칼호 부근과 몽골 고원, 중국 북동부 지역을 통과한 공기가 서울에 유입되었고 PM_{2.5}의 농도는 평소보다 심여배 높았다. 25일부터는 태평양과 동해로부터 이동되어온 비교적 깨끗한 공기가 유입되기 시작하면서 PM_{2.5}는 매우 급격하게 감소하는 것을 알 수 있는데, 특히 25일 정오경부터는 해양성 습한 기단의 유입으로 강수현상이 있었고, 강수로 인한 세정효과로 인해 대기 중 오염성분의 농도는 빠르게 감소한 것으로 보인다.

2003년 9월 14~18일과 12월 22~25일 등 입자상 이온농도가 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상의 고농도가 지속된 기간이 두 차례 더 있었다. 역 궤적 분석 결과 매우 흥미롭게도 이 두 기간 역시 중국의 북동지역을 통과한 기류가 서울에 유입된 것으로 나타나, 중국 북동지역으로부터 입자상 오염물질의 유입 가능성을 시사했다. 9월 14~17일 기간 동안 몽골과 중국 북동부지역을 통과한 기류가 유입되다가, 9월 18일 부터는 남태평양으로부터 이동한 깨끗한 공기가 유입되기 시작하면서 주요 이온성분의 농도가 줄어들었다. 12월 22~24일 기간에는 러시아 지역에서 남진하여 중국 북동지역을 통과한 공기가 서울에 유입되다가, 12월 25일 오후부터는 비교적 청정한 지역인 러시아 남부를 통과한 기류가 중국 북동지역으로 남하하지 않고 서진하여 내몽고차치구와 북한을 거쳐 서울로 이동되어 오면서 25일 정오 이후 평소수준으로 급격하게 감소하였다. 12월 25일에 나타난 급격한 감소는 청정 기류의 유입과 기상요인이 함께 작용한 결과로 보이는데, 이날 갑자기 기온이 영하로 떨어지고, 상대습도도 60% 이하로 감소하였으며, 초속 3 m 이상의 강한 바람도 불었다. 3차례의 고오염 에피소드에 대한 역궤적 분석 결과는 중국의 동북부 지역을 비롯한 아시아 대륙에서 이동되어온 오염성분들이 국내 대기질 악화에 중요한 영향을 주고 있음을 나타낸다.

3.2.3 PM_{2.5}의 산성도

입자의 산성도는 건강에 대한 유해성 때문에 특히 중요하게 다루어지고 있다. 미국 북동부 지역에서의 연구결과는 입자의 산성화가 매우 심각함을 시사하는데, 예를 들어 Pittsburg 6개 지점의 H⁺의 농도 41~78 neq/m³, New York 3개 지점의 농도는 500~5,000 neq/m³에 달했고, 미 북동 지역을 비행하면서 상공에서 채취한 입자의 평균 pH는 0.11±0.59로 매우 강한 산성을 나타내었다 (McCurdy *et al.*, 1999; Fereck *et al.*, 1983; Tanner *et al.*, 1981). 최근 홍콩에서 진행된 연구 결과 입자상 H⁺는 11~167 neq/m³ 이었고, 당량기준으로 PM_{2.5}의 약 16% 정도를 차지할 정도로 산성화가 심각하다는 보고도 있었다 (Pathak and Chan, 2004; Pathak *et al.*, 2003). 국내에서 입자의 산성화에 대한 연구는 매우 드물 편이지만, 김진영 등(1995)에 의해 입자상 오염성분이 상당히 산성화 될 수 있음을 보고된 바 있다. 산성 입자는 그 자체로도 인체에 해롭고, 특히 오존과 같은 반응성 기체와 함께 시너지 효과를 일으켜 기관지염, 폐기능 약화 및 폐암 등을 유발할 수 있기 때문에 공중보건의 관점에서 매우 중요하다.

입자 산성도를 평가하기 위해 흔히 SO₄²⁻와 NH₄⁺의 당량비를 고려한다 (Al-Horr *et al.*, 2003; Weber *et al.*, 2001; McCurdy *et al.*, 1999). 이는 SO₂의 산화로부터 기인한 H₂SO₄이 입자 산성화의 주된 원인이라는 것을 전제로 하는데, 오염원으로부터 발생한 SO₂가 다양한 산화과정을 통해 H₂SO₄로 되어 입자를 산성화 시키게 된다. 이후 H₂SO₄는 주로 NH₃에 의해 중화되어 NH₄HSO₄를 거쳐 (NH₄)₂SO₄로 변하면서 입자산성도는 줄어들게 된다. 따라서 SO₄²⁻/NH₄⁺ 당량비가 1.0 이하이면 H₂SO₄는 완전히 중화되어 (NH₄)₂SO₄로 존재하는 오래된 입자 (aged aerosol)임을 의미하고, 1.0~2.0이면 부분적으로 중화되어 (NH₄)₂SO₄보다는 강하고 NH₄HSO₄보다는 약한 산성임을 뜻하며, 2.0보다 크면 NH₄HSO₄보다는 강한 산성이고 H₂SO₄보다는 약한 산성이라는 것을 나타낸다. 입자산성도는 관측된 PM_{2.5}가 주로 관측지점에서 형성된 이차입자 (secondary particle)인지 이미 형성된 (pre-formed) 후 멀리서 이동해온 일차입자 (primary particle)인지 구분할 수 있게 한다. 즉, 관측지점에서 새롭게 형성된 이차입자가 주류라면 산성입자일 수 있지만, 이미 형성되어 멀리서 이동해온

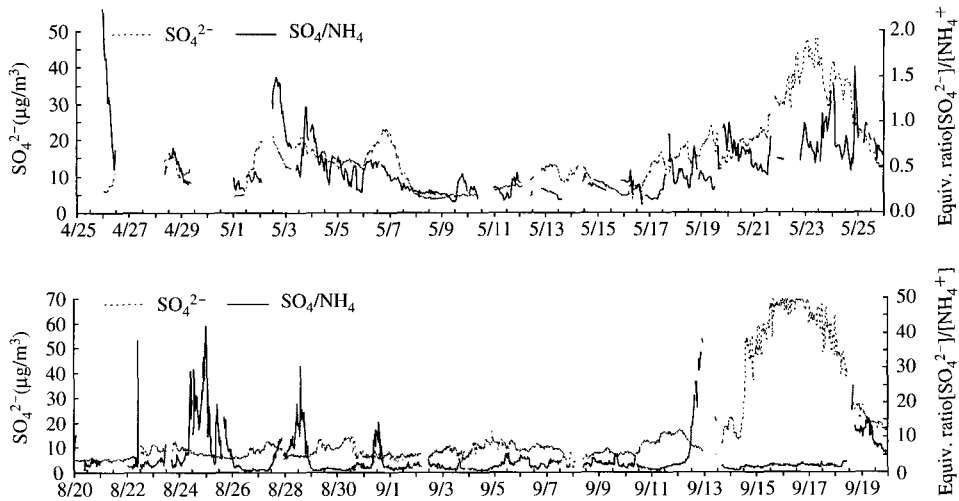


Fig. 10. Time series of the sulfate concentrations (dashed line) and sulfate to ammonium equivalent ratio (solid line).

일차입자가 주류를 이루고 있으면 오랜 시간 중화가 진행되어 거의 중화된 형태의 입자로 존재할 것이다. 서울에서의 입자 산성화에 대한 이해를 높이기 위해 연구기간 중 봄철과 여름철 각각 한 달 동안의 SO₄²⁻의 당량농도와 SO₄²⁻/NH₄⁺ 당량비를 그림 10에 나타냈다.

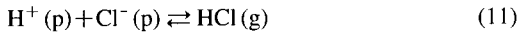
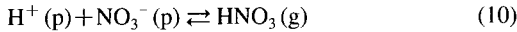
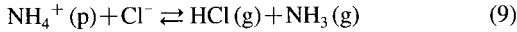
5월말 고농도 에피소드를 제외하면 봄철 SO₄²⁻의 농도가 주로 10~20 µg/m³의 값을 보이며, SO₄²⁻/NH₄⁺ 당량비는 0.2~1.5 정도의 값을 보였다. 앞서 설명한대로 봄철 SO₄²⁻의 농도는 다른 계절에 비해 높은 경향을 보였지만, 주로 중화된 (NH₄)₂SO₄와 NH₄HSO₄의 형태의 오래된 입자로 입자의 산성도는 심각하지 않은 것으로 보인다. 반면, 에피소드 기간을 제외하면 여름철 SO₄²⁻의 농도는 5~10 µg/m³로 낮았으나 SO₄²⁻/NH₄⁺ 당량비는 오히려 봄철보다 높았다. 여름철 SO₄²⁻/NH₄⁺ 당량비는 대부분 1~2 사이의 값을 보여 부분적으로 중화된 산성을 보이다가, 갑자기 급등하여 4~5 이상의 큰 값을 보인 강한 산성을 나타낸 경우도 잦았다. 특히 8월 말에는 10 이상으로 급등한 경우도 여섯 차례나 된다. 이러한 결과는 여름철에 PM_{2.5}의 농도는 낮음에도 불구하고 오존과 OH· 등을 포함한 산화제의 농도가 높기 때문에 산화반응이 활발히 진행되어 입자산성도는 더 심각할 수 있음을 나타낸다. 한편, 오염이 심했던 9월 중순에는 SO₄²⁻는 50 µg/m³ 이상으로 높았으나

SO₄²⁻/NH₄⁺ 당량비는 1.5~2.0 사이로 낮아 이들 대부분이 중화된 (NH₄)₂SO₄와 NH₄HSO₄의 형태로 존재하는 오래된 에어로솔 (aged aerosol)임을 나타내, 앞서 설명한 대로 장거리 이동된 오염물질임을 뒷받침한다.

이번 연구에서 여름철 SO₄²⁻/NH₄⁺ 당량비가 이상적으로 높은 순간은 오래 지속되지 않았던 사실로 미루어 서울의 PM_{2.5}는 순간적으로 강한 산성을 보이는 것을 알 수 있다. 미국 플로리다주의 Tampa에서 2002년 5월 2주간의 연속측정과 Atlanta Supersite에서 1999년 8월 한달 동안의 연속측정 결과에서도 SO₄²⁻/NH₄⁺의 당량비가 하루에도 수차례씩 1이하에서 8까지 매우 급격한 변동을 보였으며, 특히 SO₄²⁻/NH₄⁺ 당량비가 높은 순간은 매우 짧은 순간만 지속되었다. 이러한 사실로 미루어 PM_{2.5}의 산성도는 매우 빠르게 변화하며, 강한 산성을 띄는 것은 매우 순간적이라는 것을 알 수 있다 (Ito *et al.*, 2003; Weber *et al.*, 2001).

그런데 지금까지 입자산성도 측정에 필터를 이용하는 경우가 많다. 예를들어 미국 EPA의 IO-4는 필터에 포집한 PM_{2.5}를 10⁻⁴M 정도로 희석한 강산으로 추출하여 pH를 측정하는 방법이다 (US EPA, 1999; Ito, 1998). 잘 알려진 바와 같이 필터를 이용하는 시료 포집 방법은 기체-입자간 반응과 입자간 반응으로 인해 반응성화합물과 휘발성화합물의 변화와

손실을 초래하며 그 중 상당수는 다음과 같이 입자 산성도의 변화를 수반한다 (Pathak and Chan, 2004; Weber *et al.*, 2003; US EPA, 1999).



기체-입자간 반응은 디뉴더 등을 이용하여 반응성 기체를 제거함으로써 극복 할 수 있지만, 입자간 반응 (inter-particles reaction)은 피할 수 없다. 이 반응들의 속도와 평형상수는 열역학적인 변수 즉, 온도, 상대습도 및 다른 성분의 농도에 따라 달라지므로 이로 인한 오차의 크기와 방향을 예측하기 어렵기 때문에 기존 필터기반의 방법으로는 입자산성도를 측정하는 것은 적절하지 않을 것으로 추정된다. 따라서 반응성, 휘발성 성분과 입자산성도는 실시간 연속측정법이 기존의 필터법에 비해 대기 중 성분을 보다 정확하게 분석할 수 있는 것으로 판단된다.

4. 결론 및 요약

자동연속분석법을 대기 중 PM_{2.5}의 분석에 적용하여 2003년 4월부터 2004년 1월까지 30분~1시간 간격으로 주요이온성분의 농도를 측정하였다. 연속측정법은 기존의 필터기반의 방법에 비해 기체-입자간 반응과 입자 성분들 사이의 반응으로 인한 조성의 변화와 손실을 줄일 수 있어 보다 정확한 관측을 할 수 있으며, 특히 입자산성도나 휘발성 및 반응성 화합물의 분석에 장점을 가지고 있다. 약 7개월의 분석 기간 동안 얻은 총 6,200회 (평균 72%)의 화학조성 데이터를 통해 서울의 PM_{2.5}의 조성, 화학적 특징 및 시간에 따른 변화를 파악하였다. 서울 PM_{2.5} 중 주요 이온성분은 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, NO₂⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 등이며, 모든 성분의 농도는 짧은 시간에도 수십배 이상 큰 폭으로 변화하였다. 서울 PM_{2.5}는 평균적으로 북미나 유럽에 비해 매우 높은 수준이며 아시아 지역에서도 일본보다는 높은 수준이지만 중국에 비해서는 상당히 낮았다. 2003년 3차례의

에피소드에 의해 PM_{2.5} 중 주요이온성분의 평균 농도는 12% 정도 증가하였고, 이 기간에는 중국 북동 지역으로부터 기류의 유입이 있었기 때문에 이 지역에서 유입되는 오염성분이 서울의 대기질 악화에 상당히 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

모든 이온성분 중 SO₄²⁻의 농도가 12.6 µg/m³로 가장 높아 여전히 황산화물이 입자상 오염물질을 주도하고 있으나, NO₃⁻의 농도도 7.66 µg/m³로 높으며 전체 측정 중 약 20%는 NO₃⁻의 농도가 SO₄²⁻보다 더 높아 질소산화물도 중요한 기여를 하는 것으로 보인다. 계절별로는 봄철에 PM_{2.5} 중 주요성분의 농도가 다소 높았는데 봄철 잦은 황사의 영향이 컸던 것으로 보이며, 2003년에는 러시아 산불의 영향도 확인되었다. 하루 중에는 이른 아침에 주요 입자상 성분들이 높은 농도로 존재하였는데, 이는 밤 시간 기온의 저하와 상대습도의 증가에 따라 입자상 물질이 지표근처에 축적된 때문으로 이해된다. SO₄²⁻/NH₄⁺ 당량비가 2보다 큰 경우가 잦아서 서울의 PM_{2.5}는 입자산성도 문제가 심각한 북미 수준으로 상당히 산성화되었음을 알 수 있다. 특히 여름철에는 SO₄²⁻/NH₄⁺ 당량비의 변화가 심하고, 10 이상인 경우도 많아 산화제의 증가와 기온상승 등으로 인해 여름철 입자산성도가 더 심각함을 나타냈다.

감사의 글

본문에 사용된 역계적 분석은 READY website (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>)의 HYSPLIT-4 모델을 사용한 것이며 이를 제공한 NOAA Air Resources Laboratory (ARL)에 감사드립니다. 역계적 분석 결과의 그림 작성에 도움을 준 광주과학기술원의 이권호씨에게 감사드립니다.

참고 문헌

- 김영성, 이승복, 김진영, 배귀남, 문길주, 원재광, 윤순창 (2003) 1999년 4월부터 200년 6월까지 황해 덕적도에서 관찰된 대기오염물질 변화 특성, 한국대기환경학회지, 19(4), 647-361.
- 김진영, 김용표, 심상규, 문길주, 천만영, 김희강 (1995) 서울

- 지역 입자의 수분함량 및 강산성도 예측, 한국대기보전학회지, 11(1), 69-76.
- 문길주, 김용표, 김희강, 이종범, 강창희, 홍민선, M. Hu (1999) 동북아 대기오염 장거리이동과 환경보전 협력방안에 관한 조사(IV)-대기오염물질 장거리 이동현상과 감시망 운영-, 한국과학기술연구원 보고서, 국립환경연구원.
- 이권호, 김정은, 김영준, 김 준(2004) 2003년 5월 러시아지역에서 발생한 산불로 인한 스모크 에어로졸 플룸의 영향, 한국대기환경학회지, 20(5), 603-613.
- Alastuey, A., X. Querol, S. Rodriguez, F. Plana, A. Lopez-Soler, C. Ruiz, and E. Mantilla (2004) Monitoring of atmospheric particulate matter around sources of secondary inorganic aerosol, Atmospheric Environment, 38(30), 4979-4992.
- Al-Horr, R., G. Samanta, and P. Dasgupta (2003) A continuous analyzer for soluble anionic constituents and ammonium in atmospheric particulate matter, Environmental Science and Technology, 37(24), 5711-5720.
- Boring, C.B., R. Al-Horr, Z. Genfa, and P.K. Dasgupta (2002) Field measurement of acid gases and soluble anions in atmospheric particulate matter using a parallel plate wet denuder and alternating filter-based automated analysis system, Analytical Chemistry, 74(6), 1256-1268.
- Chang, I.H., C.G. Lee, and D.S. Lee (2003) Development of an automated method for simultaneous determination of low molecular weight aliphatic amines and ammonia in ambient air by diffusion scrubber coupled to ion chromatography, Analytical Chemistry, 75(22), 6141-6146.
- Charlson, R.J., S.E. Schwartz, J.M. Hales, R.D. Cess, Jr, J.A. Coakley, J.E. Hansen, and D.J. Hofmann (1992) Climate forcing by anthropogenic aerosols. science 255, 423-430.
- Draxler, R.R. and G.D. Rolph (2003) HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Fereck, R.J., A.L. Lazrus, P.L. Haagenson, and J. Winchester (1983) Strong and weak acidity of aerosols collected over the Northeastern United States, Environmental Science Technology, 17(6), 315-324.
- Harrison, R.M. and J. Yin (2000) Particulate matter in the atmosphere: Which particle properties are important for its effects on health?, The Science of the Total Environment, 249, 85-101.
- Hinds, W.C. (1999) Aerosol Technology-Properties, Behavior, and Measurement of The Airborne Particles, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 153 pp.
- Hoek G., M.G. Mennen, G.A. Allen, P. Hofschreuder, and T.V. Meulen (1996) Concentrations of acidic air pollutants in the Netherlands, Atmospheric Environment, 30(18), 3141-3150.
- Hu, M., L.Y. He, Y.H. Zhang, M. Wang, Y.P. Kim, and K.C. Moon (2002) Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao, China, Atmospheric Environment, 36(38), 5853-5859.
- Ito, K., Coleman C.C., H.K. Chung, K. Simon, P.Z. Genfa, and P.K. Dasgupta (1998) A continuous monitoring system for strong acidity in aerosols, Analytical Chemistry, 70(14), 2839-2847.
- Khlystov, A., G.P. Wyers, and J. Stanina (1995) The steam-jet aerosol collector, Atmospheric Environment, 29(17), 2229-2234.
- Lee, H.S., C.M. Kang, B.W. Kang, and H.K. Kim (1999) Seasonal variation of acidic air pollutants in Seoul, South Korea, Atmospheric Environment, 33(19), 3143-3152.
- 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(4), 635-643.
- Loflund, M., A. Kasper-Giebl, W. Tschewenka, M. Schmid, H. Giebl, R. Hitznerberger, G. Reischl, and H. Puxbaum (2001) The performance of a gas and aerosol monitoring system (GAMS) for the determination of acidic water soluble organic and inorganic gases and ammonia as well as related particles from the atmosphere, Atmospheric Environment, 35(16), 2861-2869.
- McCurdy, T., M.P. Zelenka, P.M. Lawrence, R.M. Houston, and R. Burton (1999) Acid aerosols in the Pittsburgh Metropolitan area, Atmospheric Environment, 33(30), 5133-5145.
- Pathak, R.K. and C.K. Chan (2004) Inter-particle and gas-particle interactions in sampling artifacts of PM_{2.5} in filter-based samplers, Atmospheric Environment, 39(9), 1597-1607.
- Pathak, R.K., X. Yao, A.K.H. Lau, and C.K. Chan (2003) Acidity and concentrations of ionic species of PM_{2.5} in Hong Kong, Atmospheric Environment,

- 37(8), 1113-1124.
- Pope, A.C. (2000) Review: Epidemiological basis for particulate air pollution health standards, *Aerosol science and Technology*, 32(1), 4-14.
- Putaud, J.P., F. Raes, R.V. Dingenen, E. Brüggemann, M.C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, C. Hüglin, P. Laj, G. Lorbeer, and W. Maenhaut, *et al.* (2004) A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment*, 38(16), 2579-2595.
- Samanta, G., C.B. Boring, and P.K. Dasgupta (2001) Continuous Automated Measurement of Hexavalent Chromium in Airborne Particulate Matter, *Analytical Chemistry*, 73(9), 2034-2040.
- Simon, P.K. and P.K. Dasgupta (1995a) Continuous automated measurement of the soluble fraction of atmospheric particulate matter, *Analytical Chemistry*, 67(1), 71-78.
- Simon, P.K. and P.K. Dasgupta (1995b) Continuous automated measurement of gaseous nitrous and nitric acids and particulate nitrite and nitrate, *Environmental Science and Technology*, 29(6), 1534-1541.
- Small, H. (1989) *Ion Chromatography*, Pleum Press, New York, U.S.A., 145 pp.
- Stolzenburg, M.R. and S.V. Hering (2000) Method for the automated measurement of fine particle nitrate in the atmosphere, *Environmental Science and Technology*, 34(5), 907-914.
- Sun, Y., G. Zhuang, Y. Wang, L. Han, J. Guo, M. Dan, W. Zhang, Z. Wang, and Z. Hao (2004) The air-borne particle pollution in Beijing-concentration, composition, distribution and sources, *Atmospheric Environment*, 38(35), 5991-6004.
- Suzumura, M., H. Kokubun, and N. Arata (2004) Distribution and characteristics of suspended particulate matter in a heavy eutrophic estuary, Tokyo Bay, Japan. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 496-503.
- Shimohara, T., O. Oshi, A. Utsunomiyu, H. Mukai, S. Hatakeyama, E.S. Jang, I. Uno, and K. Murano (2001) Characterization of atmospheric air pollutants at two sites in northern Kyushu, Japan-chemical form, and chemical reaction, *Atmospheric Environment*, 35(4), 667-681.
- Tanner, R.L., B.P. Leaderer, and J.D. Spengler (1981) Acidity of atmospheric aerosols, *Environmental Science and Technology*, 15(10), 1150-1153.
- US EPA (1999) Determination of Reactive Acidic Gases and Basic Gases and Strong Acidity of Atmospheric Fine Particles in Ambient Air Using Annular Denuder Technology: Overview, Rep. # EPA-625/R-96/010a, US EPA, OH, U.S.A., 26-29pp.
- US EPA (2004) The Particle Pollution Report: Current Understanding of Air Quality and Emission through 2003. Rep.# EPA-454-R-002, US EPA, North Carolina, U.S.A., 23-27pp.
- Wang, G.H., Y. Yu, S. Gao, J. Feng, S. Gao, and L. Wang (2003) Chemical characterization of water-soluble components of PM₁₀ and PM_{2.5} atmospheric aerosols in five locations of Nanjing, China, *Atmospheric Environment*, 37(21), 2893-2902.
- Watson, J.G., J.C. Chow, H. Moosmüller, M. Green, N. Frank, and M. Pitchford (1998) Guidance for using continuous monitors in PM_{2.5} monitoring networks. # EPA-454/R-98-012, US EPA, U.S.A., 1-3pp.
- Weber, R.J., D. Orsini, Y. Daun, Y.N. Lee, P.J. Klotz, and F. Brechtel (2001) A particle-into-liquid collector for rapid measurement of aerosol bulk chemical composition, *Aerosol Science and Technology*, 35(4), 718-727.
- Weber, R., Y. Orsini, Duan, K. Baumann, C.S. Kiang, W. Chameides, Y.N. Lee, F. Brechtel, P. Klotz, P. Jongejan, H. ten Brink, J. Slanina, C.B. Boring, Z. Genfa, P. Dasgupta, S. Hering, M. Stolzenburg, D.D. Dutcher, E. Edgerton, B. Hartsell, P. Solomon, and R. Tanner (2003) Intercomparison of near real time monitors of PM_{2.5} nitrate and sulfate at the U.S. Environmental Protection Agency Atlanta Super-site, *Journal of Geophysical Research*, 108 (D7), 8421-8434.
- Wieprecht, W., K. Acker, K. Müller, G. Spindler, E. Brüggemann, W. Maenhaut, X. Chi, R. Hitznerberger, H. Bauer, and H. Brink (2004) INTERCOMP2000: ionic constitution and comparison of filter and impactor, *Atmospheric Environment*, 38(38), 6477-6486.
- Yao, X., C.K. Chan, M. Fang, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa, K. He, and B. Ye (2002) The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 36(26), 4223-4234.