

## 포천지역에서 측정된 PM<sub>10</sub>중 2차 생성입자에 관한 연구

박 태 술

대진대학교 공과대학 환경공학과

### The Study on Secondary Pollutants of PM<sub>10</sub> in Pocheon

Tae-Sool Park

*Dept. of Environmental Engineering in DaeJin University*

#### Abstract

The purpose of the study was characteristics of secondary pollutants of PM<sub>10</sub> collected in pocheon between August 2002 and June 2003.

The ambient concentrations of PM<sub>10</sub> mass, 9 water-soluble anions and cations, and 13 bulk composition trace elements were determined from filter samples collected by PM<sub>10</sub> high volume air sampler(UV-15H, Graseby-Andersen Co., USA).

During this period average PM<sub>10</sub> mass concentration was 83.8 $\mu$ g/m<sup>3</sup>(49.8 $\mu$ g/m<sup>3</sup>~111.6 $\mu$ g/m<sup>3</sup>) in Pocheon.

Mechanism for transformation of secondary pollutants by soluble ion components is divided into two categories: NaNO<sub>3</sub> type by the reaction of sea salt and HNO<sub>3</sub> in the atmosphere, and nitrate salt or phosphate salt type such as (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NaSO<sub>4</sub>, and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>).

Keywords : secondary pollutants, sea salt

#### I. 서론

대기중 PM의 물리·화학적 특성은 발생원의 종류에 따라 큰 차이가 있으며, 발생원에서 직접 배출된 1차 생성입자와 가스상 물질이 물리·화학적 반응에 의하여 성장되거나 생성·변환되어 1차 생성입자와는 전혀 다른 2차 생성입자로 황산염, 질산염 및 유기물질 등이 있다.<sup>1,2)</sup>

대기중 입자상물질의 생성 및 변환기전(conv-ersion mechanism)은 가스상물질이 상(phase) 변화하여 액상 및 고체상의 입자를 생성하는 균일핵(homogeneous nucleation) 형성과 미세입자에 가

스상 물질이 응축(condensation)하여 생성되는 비균일핵(heterogeneous nucleation)형성이 있다.<sup>3)</sup>

2차 생성미세입자는 균일반응과 불균일반응으로 대별하여 설명할 수 있으며, 2차 생성입자는 화학반응이나 흡수, 흡착반응 등을 포함한 복잡한 반응과정으로 생성되므로 구성성분이 다양하고 변환되기 쉽다.

가스상 균일반응에 의한 2차 생성입자는 주로 산화반응에 의한 광화학반응에 의존한다.<sup>1)</sup>

균일 반응에서 생성된 여기상태의 SO<sub>2</sub>\*의 일부는 공기중의 산소원자와 반응하여 SO<sub>3</sub>로 되고 이는 수분을 흡수하여 황산분자가 되며, 이 황산분자

는 다른 황산분자나 물분자와 응결하여 입자가 된다. 보통  $\text{SO}_2$ 의 광화학 산화반응은 간접적인 광화학반응에 의해 주도하는 것으로 알려져 있으며,<sup>4)</sup> 황산 미스트(mist)와  $\text{SO}_3$ 의 생성은  $\text{SO}_2$ 의 농도에 비례하는 것으로 알려져 있다.<sup>5)</sup>

대기중  $\text{SO}_2$  등과 같은 가스상 오염물질은 1차 광화학반응에 의해 생성된 물질이 매우 복잡한 2차 반응을 일으키므로 이를 규명하는 것은 쉽지 않으며,  $\text{SO}_2$ 의 황산염입자로의 변환은  $\cdot\text{OH}$  및  $\text{HO}_2$  등과 같은 자유 라디칼(free radicals)이 가장 중요한 역할을 한다.<sup>6)</sup>

보통 대기중의 황산은 고체표면(지표면)에 흡착되는  $\text{SO}_2$ 의 반응에 의해 약 1/3을 차지하고 있는 것으로 보고되고 있으며,<sup>7)</sup> 고체입자의 표면에서  $\text{SO}_2$ 의 산화는 탄소(C) 입자, 비산재(fly ash), 먼지,  $\text{MgO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  등에 대한 연구가 보고되고 있다.<sup>8,9)</sup> 이중 탄소입자와  $\text{SO}_2$ 의 산화반응 속도는 상대습도가 증가함에 따라 입자표면에 액막을 형성하고, 액막 내에서  $\text{SO}_2$ 의 산화반응은 촉진되는 것으로 보고되고 있다(Junge C. E, 1972).<sup>10)</sup>

Baldwin (1982)은  $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 분진농도를 갖는 곳에서 분진표면과 반응하여 소실되는  $\text{SO}_2$ 의 양도 약 1% / hr 이상인 것으로 발표하였다.

이에 대한 검토 방법으로 본 연구에서는 화학성분의 분석자료와 기상자료를 토대로 포천지역의  $\text{PM}_{10}$  및 화학성분의 농도특성을 살펴보고 이에 대한 기상학적 영향을 오염장미로써 고찰하였다. 또한, 2차 생성입자의 화학적 특성을 고찰하기 위하여  $\text{PM}_{10}$ 중 수용성 이온성분을 중심으로 화학적 결합형태를 다각적으로 조사하여 2차 오염물질의 발생가능성을 조사하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 조사대상지점의 현황

본 연구의 시료채취는 2002년 8월부터 2003년 6월까지 약 1년 동안 경기도 포천시 선단동 대진대학교 공과대학 가동 5층 옥상을 대상지역으로 선정하였다.

측정지점인 이공대학 가동 옥상은 지상으로 부터 약 15m, 해발고도 약 250m 지점으로 측정지점의 북서방향으로 해발 737m의 왕방산이 바로 접해있고, 동남쪽 방향 약 3km 떨어진 거리에 왕복 4차선의 43번 국도가 남-북으로 이어지고 있다. 43번 국도는 매년 교통량의 증가와 상습적인 차량지체 현상으로 특히, 도로변 지역의 이동배출원에 관련된 대기오염의 영향이 갈수록 심화되고 있다.

### 2. 시료채취 방법

대기중 시료채취는  $\text{PM}_{10}$  ( $10\mu\text{m}$ 이하 분진)을 대상으로 수행하였으며, 월 4회를 기준으로 매회 시료채취 시간은 24시간(1일) 동안 채취하는 것을 원칙으로 하였다. 시료채취는  $\text{PM}_{10}$  High Volume Air Sampler (Model Sauv-15H, Graseby Andersen Co., U.S.A)를 이용한 여지채취법(filter collection method)에 의해 실시되었다.

본 연구에 사용된 장비는 먼지부하, 대기압 및 대기온도 변화로 인하여 발생하는 유속변화의 영향을 고려하여 보정 하였다. 즉, 유속이 95% 이상의 압력 차에 의한 에너지손실이 발생하였을 때 공기역학적직경에 의해 설계된  $1.13 \text{ acture m}^3/\text{min}$  ( $40 \text{ ft}^3/\text{min}$ )의 일정한 유속을 유지하기 위해 제어장치를 부착하였다.

### 3. 실험방법 및 시료분석 항목

시료의 분석항목으로는 수용성 및 비 수용성 이온성분 9종을 대상으로 하였다. 분석기기로는  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  및  $\text{SO}_4^{2-}$ 를 포함한 4종의 수용성 음이온성분에 대해서는 IC(DX-500, Dionex)를 이용하였고,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  및  $\text{NH}_4^+$ 를 비롯한 5종의 수용성 양이온성분에 대해서는 (AAS-680, Shimadzu)를 이용하였고, 별도로  $\text{NH}_4^+$ 는 인도페놀법에 의한 UV/VIS (UV-160A, Shimadzu)로 분석하였다. 시료분석에 이용되는 검량선용 표준용액으로는 1000 ppm ( $\approx 1 \text{ mg}/\text{mL}$ )의 수용액 표준물질을 혼합 조제 하였고, 검출한계는 표준물질농도의 3배(3 $\sigma$ ) 이상으로 하였다. Table 1은 분석기기에 따른 조건 및 이온성분의 분석항목을 나타낸 것이다.

Table 1. Operating conditions of instruments for analyzing chemical species.

Instruments	Models	Operating Condition	Species
AAS	AAS-680 (Shimadzu)	· Air + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>
I.C	DX-500 (Dionex)	· Eluent : 1.5mL/min 2mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +0.75mM NaHCO <sub>3</sub> · Column : IC-Pak A · Sample injection : 50μl	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
UV/VIS	UV-160A (Shimadzu)	· Indophenol blue · Abs : about.640nm	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

### III. 결과 및 고찰

#### 1. PM<sub>10</sub> 및 화학성분의 농도

Table 2는 수용성음이온 및 양이온과 비 수용성 금속이온으로 분류하여 각 구성성분들의 농도합을 대기중의 농도(μg/m<sup>3</sup>-air)로 나타내었으며, 분류 항목 중 비 수용성 금속이온은 금속이온의 총 농도에서 수용성 이온성분의 농도를 뺀 것으로 K, Na, Ca 및 Mg를 대상으로 한 것이다.

Table 2에서 보는 바와 같이 대기중의 PM<sub>10</sub> 평균농도는 86.1μg/m<sup>3</sup> 이고, 수용성 음이온성분 5종의 농도 합은 16.47μg/m<sup>3</sup>으로 먼지 무게비로 환산하였을 때 PM<sub>10</sub>의 19% (w/w)를 차지하는 것으로 측정되었다. 또한, 수용성 양이온과 비 수용성 양이온의 농도는 각각 6.80μg/m<sup>3</sup> 및 12.9μg/m<sup>3</sup>으로 PM<sub>10</sub>중의 농도 분포는 각각 8%(w/w) 및 15%(w/w)를 차지하는 것으로 나타났다.

Table 2. The composition of chemical species in air and PM<sub>10</sub>.

	PM <sub>10</sub>	Water-Soluble		Insoluble
		F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	*K, *Na, *Ca, *Mg
Avg. μg/m <sup>3</sup>	86.10	16.47	6.80	12.92
Min. μg/m <sup>3</sup>	49.79	7.72	3.68	1.43
Max. μg/m <sup>3</sup>	121.81	32.91	11.69	36.00
S.D	16.69	5.73	2.17	7.06

#### 2. PM<sub>10</sub> 및 화학성분의

##### 오염장미(pollution rose)

앞에서 언급한 바와 같이, 기상요소는 대기오염 물질의 화학반응과 이동과 확산 등에 크게 관련되는데 온도, 습도, 강수량, 일사량, 풍속 등은 수치적으로 해석할 수 있다.

그러나 오염물질의 수평방향 이동에 관련되는 풍향은 방향성을 가지고 있는 벡터 량으로 수치적인 해석이 불가능하므로 오염물질의 거동에 관련되는 풍향과 오염물질과의 관계를 오염장미로써 종종 나타내고 있다 (김병화 등, 2000; Richard W. Boubel and Fox, 1994).

이러한 오염장미 (pollution rose)를 나타내기 위해서는 가능한 많은 자료수가 요구되기 때문에 자료가 충분하지 못한 경우에는 오염장미를 해석하는데 많은 제한점이 있을 수 있다.

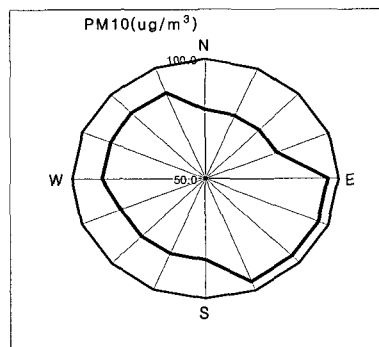


Fig. 1. A pollution rose for PM<sub>10</sub> during the whole study periods in pocheon (Aug. 2002 to Jun. 2003).

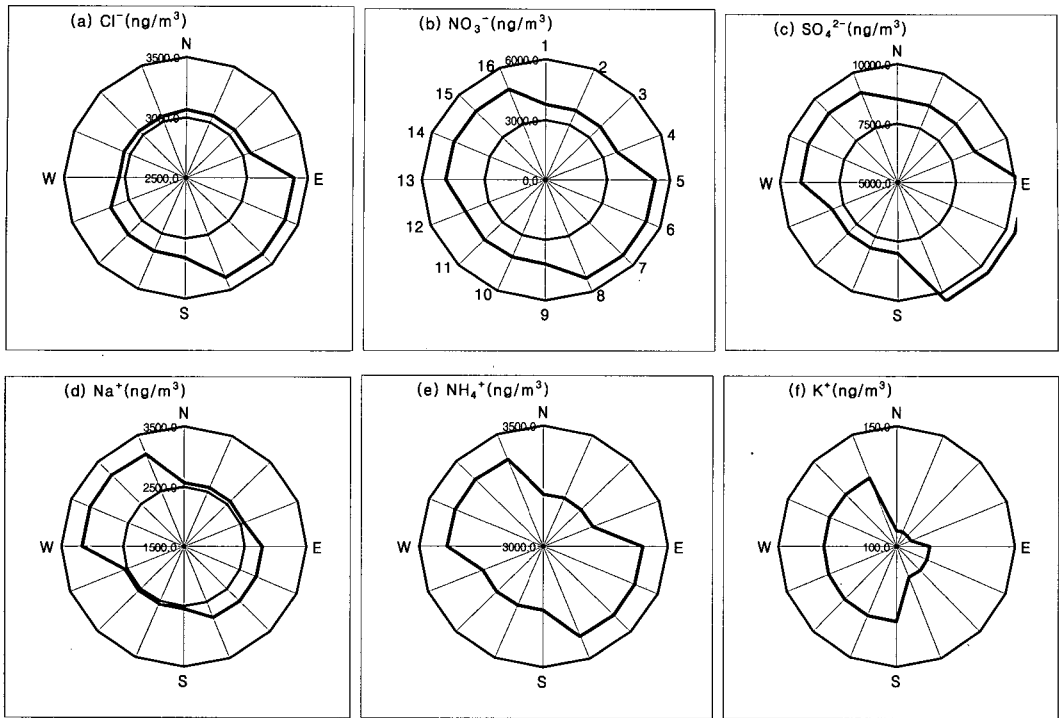


Fig. 2. Pollution roses for ions in Pocheon.

본 연구에서는 자료수가 많지 않은 관계로 통상 풍향을 16방위로 나타내고 있는 오염장미를 4 방위로 나누어 살펴보았다.

Fig. 1은 풍향별 PM<sub>10</sub> 농도분포를 나타낸 것으로 풍향별 PM<sub>10</sub>의 농도분포가 북서 및 남동 방향으로 높게 분포하고 있는 것은 측정지점에서 남동쪽은 43번 국도가 위치하는 방향이며, 북서방향은 해발 737 m의 왕방산이 접해 있는 방향으로 도로 비산먼지의 영향과 평상시 왕방산에 의해 정체된 오염물질이 기류가 바뀌면서 그 영향을 주는 것으로 예측되어진다.

남동 (E~S)방향은 Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>를 비롯하여 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 및 Na<sup>+</sup>과 관련된 발생원이 존재할 것으로 예측되며, 이들 성분은 주로 가스상물질의 변환 및 2차 생성입자와 깊게 관련된 원소들로 추측된다. Fig. 12는 이온 및 주요 금속성분에 대한 풍향별 평균 농도분포로써 오염장미를 도식한 것이다.

### 3. 이온성분의 당량농도와 이온평형

대기중의 분진중 양이온과 음이온의 화학결합은

이론적으로 당량농도로써 평형을 이루게 된다. 일반적으로 빗물 등과 같은 습성물질에 있어서 몇 종의 음이온 및 양이온 성분을 통하여 총 음이온 성분과 총 양이온 성분간의 당량농도비가 거의 평형을 이루게 됨을 볼 수 있으나, 대기 분진중의 이온성분은 습성 물질과는 상당한 차이를 보일 것으로 판단된다. 이러한 이유로는 상당량의 금속성분이 금속산화물 형태로 존재하여 시료 분석시 비 수용성으로 용출되기 어려운 경우도 있지만 수용성으로 용출되어 음이온 성분과 당량농도비가 일치되지 않은 화학적 특성을 들 수 있다. 시료의 전처리 과정에서 올 수 있는 오차가 크게 작용될 수 있기 때문이다.

일반적으로 대기중의 분진중에는 음이온 성분보다는 금속 또는 양이온 성분들의 농도가 높은 것으로 알려져 있다. 토양 속에 존재하는 환원성 금속성분들은 대부분 산화물 형태로 존재하고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>11,12)</sup> 따라서, 대기 분진중 이온성분의 화학평형상태를 구체적으로 확인하기 위해서는 수용성 및 비 수용성 이온성분의 분리가 필요하며, 이를 위해 적절한 시료전처리와 다양한 분

Table 3. Equilibrium concentration of anions and cations (unit: n-equiv./m<sup>3</sup>).

Items	Elements	Sum	Average
(a) Anions	F <sup>-</sup>	343.5	5.1
	Cl <sup>-</sup>		86.0
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		73.2
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		179.2
(b) Soluble Cations	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	343.4	184.7
	K <sup>+</sup>		3.3
	Na <sup>+</sup>		125.8
	Ca <sup>+2</sup>		20.2
	Mg <sup>+2</sup>		9.5
(c) Insoluble Cations	*K	472.5	4.3
	*Na		411.7
	*Ca		32.7
	*Mg		23.9

\*:Insoluble cations

석 항목이 요구된다. 본 연구에서는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>를 포함한 4개 항목의 수용성 음이온과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>를 포함한 5개 항목의 수용성 및 비 수용성 금속이온을 대상으로 조사하였다. Table 3은 포천지역의 PM<sub>10</sub>중 이온성분의 연평균 당량농도를 나타낸 것이다.

Table 3은 PM<sub>10</sub>중 각 이온성분의 당량농도를 나타낸 것으로 측정된 음이온의 평균 당량농도 합은 343.5 nequiv./m<sup>3</sup>으로 나타났고, 수용성 양이온의 당량농도 합은 343.4 nequiv./m<sup>3</sup>으로 수용성 음이온과 수용성 양이온의 당량농도비는 1.0으로 매우 양호한 농도비를 나타내었다.

그러나 비 수용성 양이온의 평균 당량농도 합은 472.5 n-equiv./m<sup>3</sup>로 음이온과의 당량농도비가 1.4로 당량농도에 의한 화학평형관계는 기대 하기 어려웠다. 음이온과 총 양이온(수용성 양이온+ 비 수용성 양이온)간의 당량농도비에 있어서 총 양이온은 음이온의 당량농도 보다 2.38배 높은 것으로 나타났다.

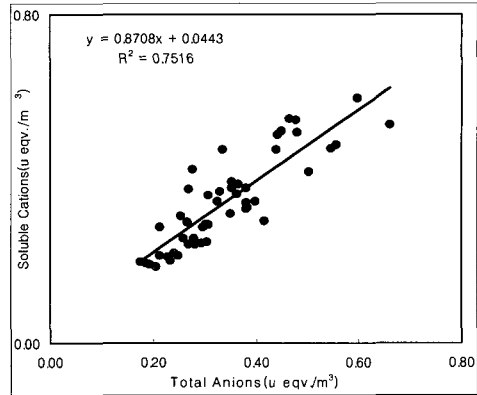
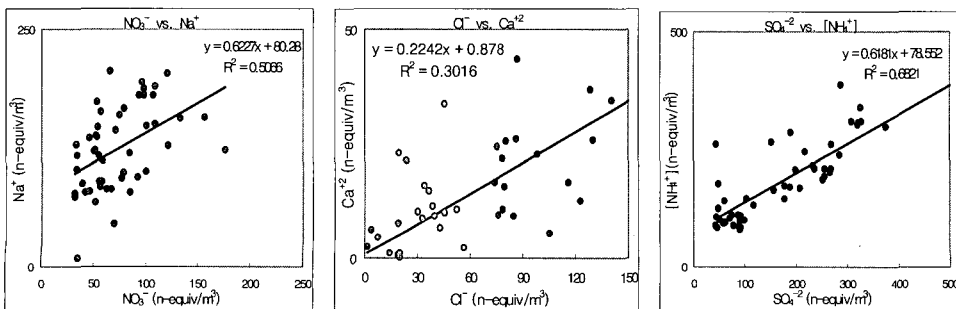


Fig. 3. A scattered plot for equilibrium concentration between sum of water-soluble anions and cations in Pocheon.

Table 3에서 보는 바와 같이 수용성 음이온과의 당량농도비가 1:1의 관계로 나타난 경우는 수용성 음이온 (a)과 수용성 양이온 (b)과의 관계에서 찾아볼 수 있다. Fig. 14는 수용성 음이온과 양이온 성분의 당량농도 합에 대한 관계를 나타낸 것으로 비교적 상관성이 높은 당량농도 비를 나타내고 있는 것으로 나타났다. 그러나 수용성 음이온성분의 당량농도 합과 비 수용성 양이온성분의 당량농도 합에 대한 농도 분포에서는 상관성이 매우 낮게 나타났다. Fig. 3은 수용성 음이온성분과 수용성 양이온 성분의 당량농도 합에 대한 농도분포를 X-Y 그래프에 나타낸 것이다.

Fig. 4는 이온성분의 당량농도에 의한 X-Y 분산 그래프를 나타낸 것으로 측정항목에 대한 총 이온성분간의 화학평형은 수용성 이온성분인 음이온의 당량농도 합과 양이온의 당량농도 합으로 잘 표현되고 있다. 대기중의 분진은 매우 다양한 발생 원인으로 부터 기인되어 있으므로 화학성분의 구성 또한 복잡하고 다양한 형태로 존재한다.



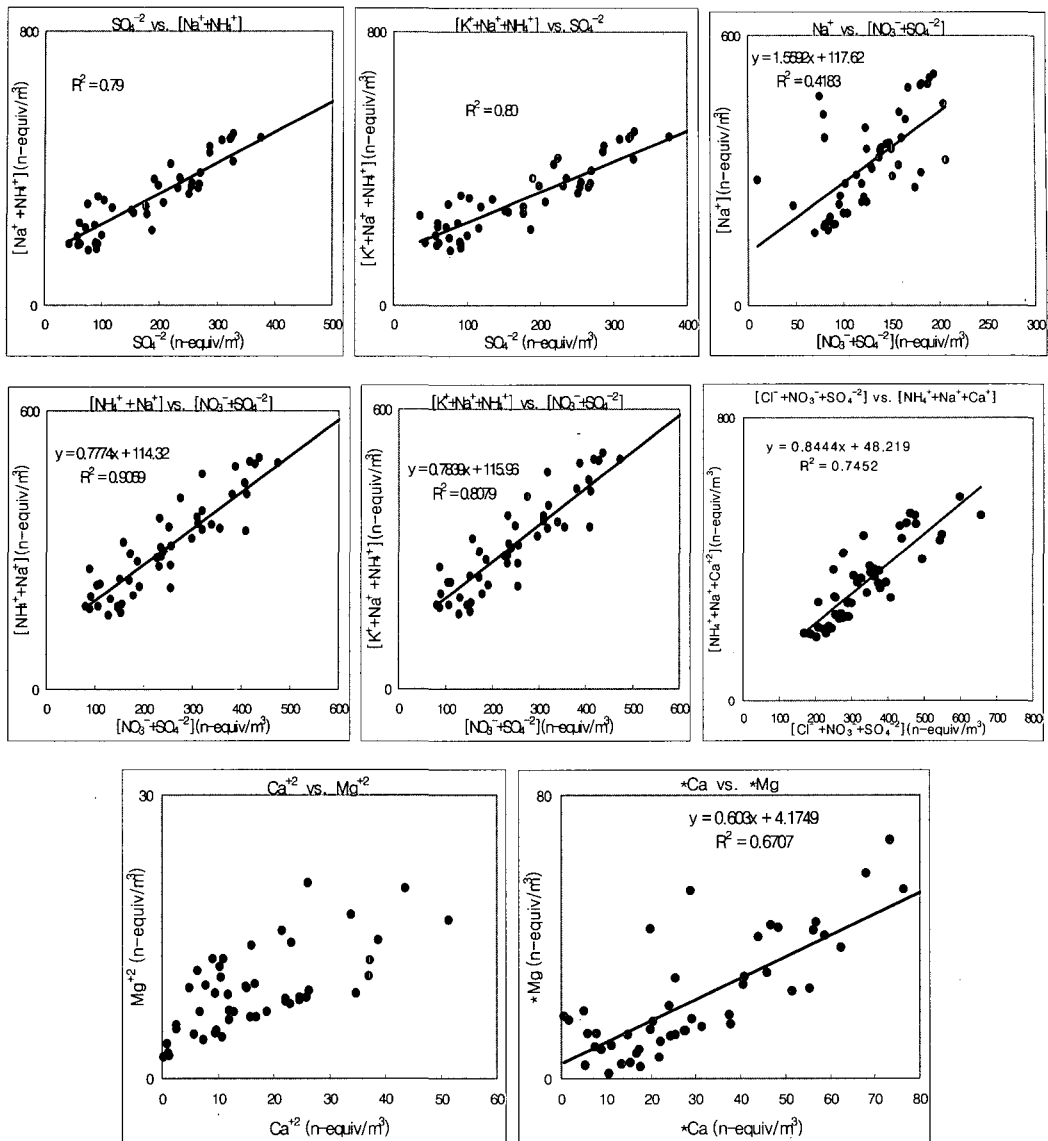


Fig. 4. A scattered plot for chemicals equilibrium.

대기중의 분진은 복잡한 물리 화학적 반응을 통하여 2차 또는 3차 생성입자로 변환되어 1차 생성입자와는 전혀 다른 형태로 존재하게 된다. 2차 생성입자의 주종은 수용성의 황산염 형태와 질산염 형태로 알려져 있으며, 이들의 생성기전은 산성가스와 염기성 입자와의 반응과 염기성 가스와 산성 입자간의 반응에 의해 생성되는 불균일 반응과 산성 및 염기성 가스의 광화학반응에 의한 생성되는

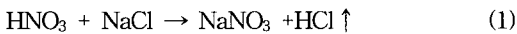
기상 균일반응 등으로 설명될 수 있다.<sup>5,13)</sup>

2차 생성입자의 근원이 되는 1차 생성입자의 대부분은 해염입자와 토양입자로 알려져 있으며, 해염입자에 의한 2차 생성입자의 화학적 특성에 관한 연구는 국내외 적으로 매우 활발하게 진행되고 있으나 이들의 발생원 추정에 관한 연구는 주로 CMB법이 소개되고 있다.

#### 4. PM<sub>10</sub>중 이온성분간의 2차 생성입자 추정

대기중으로 직접 배출된 1차 생성입자는 가스상 물질이 물리·화학적 반응에 의하여 성장되거나 생성·변환되어 1차 생성입자와는 전혀 다른 미세한 2차 생성입자로 변환되는데 이에 관여되는 물질로는 주로 황산염, 질산염 및 유기물질 등으로 알려져 있다.<sup>45)</sup> Fig. 4에서 해염입자의 지표원소로 알려진 Na<sup>+</sup>이온과 Cl<sup>-</sup>과 상관관계에서 매우 낮은 상관계수를 취하였고, 당량농도비는 Na<sup>+</sup> 이온이 Cl<sup>-</sup> 이온에 비해 약 3배정도 높게 나타났다. 즉, NaCl의 발생원이 다른 발생원이 없이 해양으로부터 발생하는 1차 생성입자라고 가정하면 이론적으로 Na<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup>는 1 : 1의 당량농도 비를 갖을 것이다.

그러나 Na<sup>+</sup>이온과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온의 상관관계가 직선을 중심으로 비교적 양호하게 분포되어 있는 것은 해양으로부터 배출된 NaCl이 측정지점까지 이동하는 동안에 다른 입자상 물질 및 가스상물질 등에 의해 다음과 반응을 통하여 NaNO<sub>3</sub> 형태로 변환되었을 것으로 판단된다.<sup>14,15,16)</sup>

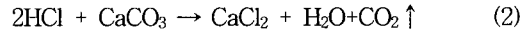


위의 반응 과정에서 NaCl중 상당량의 Cl<sup>-</sup>은 HCl 형태로 분해되어 소위 “chloride loss”가 발생되었을 것으로 사료되며, Na<sup>+</sup>이온은 1차 생성당시의 Cl<sup>-</sup>이온과 낮은 상관계수를 취하게 될 것으로 판단된다. 이러한 chloride loss 현상에 대해서는 국내외적으로 많은 연구자에 의해 밝혀지고 있는 실정이다.<sup>17,18)</sup>

포천지역과 같이 비교적 해양으로부터 멀리 떨어져 있거나 그 영향이 적은 수용체에서는 해염입자의 성분은 1차 생성 당시와 화학적 결합형태가 상당히 변형되어 나타날 것으로 보인다. 또한, 1차 생성입자의 화학적 변형은 대기중에서 뿐만 아니라 채취된 시료 여지에서도 발생하는 것으로 알려져 있다.<sup>19)</sup>

Cl<sup>-</sup>이온이 Ca<sup>+2</sup> 이온과 높은 상관성을 나타내고 있는 것은 NaCl의 해염입자가 2차 생성입자로 변환되는 과정에서 나타나는 Chloride loss 현상에 의한 생성되는 HCl가 토양성분의 CaCO<sub>3</sub> 등과의

반응에 의해 CaCl<sub>2</sub>의 형태로 변환되어 수용체에 유입된 것으로 판단되며 이러한 2차 생성입자의 반응식은 다음과 같이 나타낼수 있다.<sup>5)</sup>



즉, Na<sup>+</sup> 이온이 특별한 발생원이 없이 오로지 해양으로부터 기여 하였다고 보았을 때 Na<sup>+</sup>는 NaCl 상태로 유입될 것이다.

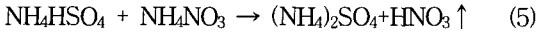
그러나 해양으로부터 1차 생성된 NaCl은 대기중에서 다양한 형태로 물리 화학적인 반응에 의해 1차 생성입자와는 전혀 다른 2차 생성입자로 변환될 것이다. 특히, 포천지역과 같이 해양으로 멀리 떨어져 있고, 이동하는 과정에서 많은 장애물들의 영향에 의해 해염입자는 원래의 화학적 구조를 잃고 Na<sup>+</sup>이온은 대기중의 HNO<sub>3</sub>와 같은 가스상 물질과의 반응에 의해 NaNO<sub>3</sub> 형태로 변환되는데 기여한 것으로 보이며 chloride loss 현상에 의해 생성된 Cl<sup>-</sup> 이온은 주로 지표 토양성분과 관련되는 CaCO<sub>3</sub> 등과의 반응에 의하여 CaCl<sub>2</sub>와 같은 형태로 변환된 것으로 추정된다.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 주로 인위적 발생원에 의해 생성되는 물질로 황산염에 비해 휘발성이 높아 대부분 미세입자군에 존재하는 것으로 알려져 있다.<sup>5,20)</sup> 포천지역의 경우 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온은 Na<sup>+</sup> 이온을 제외하고 다른 이온성분과 특별히 높은 상관성을 보이지 않았다. 이는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온이 인위적 발생원과 관련되는 미세한 2차 생성입자로 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 및 Na<sup>+</sup>등과 밀접한 상관성을 갖는 것으로 나타났다.

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 매우 높은 상관성을 가지고 직선상에 측정점이 모여있는 것을 확인할 수 있으나 직선의 기울기와 절편을 보았을 때 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 당량농도가 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 당량농도에 비해 다소 높은 것으로 나타나고 있다.

이는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>간의 화학결합에 있어서 다른 양이온이 기여되고 있는 것으로 해석 될 수 있으나 상당량은 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 형태로 존재 할수 있을 것으로 판단되며, 다음과 같은 반응식으로 설명될 수 있다.<sup>5,21)</sup>



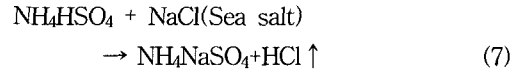


위의 반응에 의해 생성된  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 화학결합에 부족한 양이온성분의 일부는  $\text{SO}_4^{2-}$ 와 상관계수가 높은  $\text{Na}^+$ 가 기여된 형태의 화학적 구성을 가질 것으로 예측할 수 있다.

이와 같이  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  및  $\text{Na}^+$ 등이 균집을 이루고 있는 것은 대기중에서 가스상과 입자상 물질의 반응으로 설명될 수 있다. 즉,  $\text{NO}_x$  및  $\text{SO}_x$ 와 염기성 입자간의 반응과 암모니아 가스와 산성입자와의 반응에 의해 황산염 및 질산염의 형태인 2차 생성입자로 변환되는 것으로 설명될 수 있으며, 대기중으로 직접 배출된 1차 생성입자로는 해염입자 및 토양입자가 크게 기여되었을 것으로 판단된다.

그러나 수용성 이온성분은 해염, 토양성분을 비롯하여 이들 입자와 가스상에 의한 2차 생성입자에 이르기까지 매우 다양하게 분포되어 있어 수용성 이온성분의 화합물의 형태를 명확히 파악하기란 쉽지 않다. 또한, 수용성 이온성분 화합물의 존재형태는 입자의 크기에 따라 큰 차이를 갖는 것으로 보고되고 있는데  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  등은 주로 미세입자중에 분포하고 있는 2차 생성입자이며,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  등의 형태는 주로 거대입자에 존재하는 것으로 알려져 있다.<sup>22)</sup>

$\text{SO}_4^{2-}$ 와  $[\text{NH}_4^+ + \text{Na}^+]$ 의 평균 당량농도 비는 179 : 310으로  $[\text{NH}_4^+ + \text{Na}^+]$ 의 당량농도는  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 당량농도에 비해 약 1.7배 높은 것으로 나타났다. 따라서,  $\text{SO}_4^{2-}$ 는  $\text{Na}^+$  및  $\text{NH}_4^+$ 와 다양한 형태로 존재하고 있을 것으로 보이지만 화학적으로 평형관계를 이루는데 있어서는 다른 음이온성분이 관여되고 있는 것으로 나타났다. 즉,  $\text{SO}_4^{2-}$ 는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  및  $\text{NH}_4\text{NaSO}_4$ 의 형태로 변환되었을 것으로 판단되며  $\text{NH}_4\text{NaSO}_4$ 의 변환과정은 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.<sup>5)</sup>



위의 반응식에서 보는 바와 같이 2차 생성입자인  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NaSO}_4$  및  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  등에 관여되는 물질로는 대기중의 가스상 물질을 비롯하여 해염입자와  $\text{NaNO}_3$ 와 같은 다른 2차 생성입자가 반응에 기여된 것으로 판단된다.

암모늄염 및 황산염 형태의 2차 생성입자는 해염입자가 직접 반응에 참여하여 생성된  $\text{NH}_4\text{NaSO}_4 + \text{HCl}$ 의 형태와 해염입자가 변환되어 생성된 2차 생성입자가 반응에 참여하여 생성된  $\text{NH}_4\text{NaSO}_4 + \text{HNO}_3$ 의 형태로 설명될 수 있다.

$\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  및  $\text{Na}^+$  등은  $[\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ 와  $[\text{NH}_4^+ + \text{Na}^+]$ 의 관계에서 매우 높은 상관계수를 취하고 있으며 당량농도에 의한 화학평형관계는 252 : 310의 농도비를 나타내었다. 따라서 질산염과 황산염의 형태에  $\text{Na}^+$ 이온이 기인되어 새로운 입자를 형성하는 것으로 보이며 2가지 이상의 입자 하나의 입자를 형성하고 있는 것으로 추측할 수 있다.

그러나 이들 물질의 화학평형은 음이온 양이 부족한 불균형상태로 이러한 반응에 관여되는 물질로  $\text{Cl}^-$ 가 크게 관여되었을 것으로 판단된다.  $\text{Cl}^-$ 와  $\text{Na}^+$ 는 대표적인 해염입자 임에도 불구하고 포천지역에서는 두 이온성분간에 전혀 상관성을 나타내지 않았고,  $\text{Na}$ 는  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{Cl}^-$ 은  $\text{Ca}^{+2}$ 와 높은 상관계수를 취하였다. 즉, 해염입자는 이동하는 과정에서 많은 chloride loss 현상이 발생하게 되었을 것으로 예측되고 해염입자는 대기중의  $\text{HNO}_3$ 에 의해  $\text{NaNO}_3$ 로 변환되고 토양성분의  $\text{CaCO}_3$  및  $\text{MgCO}_3$  등에 의해  $\text{CaCl}_2$ 와 같은 형태로 변환됨에 따라  $\text{Na}$ 와  $\text{Cl}$ 은 상관관계가 높지 않았을 것으로 판단된다. 즉,  $[\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ 와  $[\text{NH}_4^+ + \text{Na}^+]$ 가 높은 상관관계를 나타내고 있으나 불균형의 당량농도비를 갖는 것은  $\text{Cl}^-$ 에 의한 것으로 판단된다.  $\text{Na}^+$ 가 해염입자 성분이라면  $\text{NaCl}$ 로 유입되었을 것이며, 수용체로 이동하는 과정에서 또는 여지내에서 반응하여 새로운 입자를 형성하고 있을 것으로 판단된다. 따라서, 포천지역 분진의 2차 생성입자는 해양입자, 대기 중 산성 및 염기성 가스와 토양성분 등의 복잡한 반응으로부터 형성된 것으로 추측된다.



[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>], [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>] 및 CaCl<sub>2</sub>를 고려하여 화학평형관계에서 이들 성분중 양이온의 당량농도 합과 음이온의 당량농도 합의 비는 거의 1:1의 당량농도 비를 갖는 것으로 계산되었으며, 측정점이 대각선상에 밀집하여 분포하는 것으로 나타났다.

Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>의 화학평형관계와 수 불용성 칼슘 (\*Ca)과 비 수용성 마그네슘 (\*Mg)의 화학평형관계에서는 모두 높은 상관관계를 가지고 있고 측정점이 직선상에 모여 있는 것을 볼 수 있다. 이들 성분은 대부분 토양성분으로 토양속의 수용성 성분과 불용성으로 존재하는 CaO 및 MgO와 같은 금속산화물형태로 기여되었을 것으로 판단된다.

이상의 결과로 보았을 때, 포천지역의 PM<sub>10</sub>중 수용성 이온성분의 상당부분이 2차 생성입자로 기인되는 것으로 판단되며 이러한 2차 입자를 생성하는 1차 입자로는 해염입자와 토양입자가 상당부분 관여된 것으로 나타났다. 즉, 해염입자의 경우 대기중의 HNO<sub>3</sub>와 반응하여 NaNO<sub>3</sub>를, 토양입자와 반응하여 CaCl<sub>2</sub>와 같은 2차 입자를 생성하는 것으로 나타났으며, 질산염과 황산염은 해염입자가 직접 관여되거나 간접적으로 관여하여 나타난 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 NH<sub>4</sub>NaSO<sub>4</sub>와 같은 2차 입자를 생성하는 것으로 나타났다. Table 4는 PM<sub>10</sub>중 수용성 이온성분의 주요 반응물과 생성물의 반응 관계

를 나타 낸 것으로 산성가스과 염기성 입자 및 암모니아 가스과 산성입자간의 반응관계를 나타낸 것이다.

Table 4에서 보는 바와 같이 황산염입자와 질산염입자가 주종을 이루고 있는 것으로 나타나고 있으며, 이와 같은 결과는 여러 연구자에 의해 연구된 바 있다.<sup>1,23)</sup> 또한, 2차 생성입자의 반응기구로써 가스상물질에 의한 균일반응과 가스상과 입자상물질간의 불 균일 반응에 관한 연구결과에 의하면 가스상 물질에 의한 균일반응에 의해 생성된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub> 및 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 등과 같은 입자상물질의 생성에 주로 알칼리성 가스(NH<sub>3</sub>)와 산성가스(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)에 의해 기여되고 있는 것으로 보고되고 있다.<sup>24)</sup> 이들 가스상물질은 토양입자, 해염입자 등과의 불균일 반응에 의해서도 이와 같은 2차 입자가 생성되는 것으로 많은 연구자에 의해 보고되고 있다.

포천지역의 경우 황산염의 형태는 주로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 Na<sup>+</sup>와 상당한 관련성을 갖는 것으로 나타났으나 질산염의 경우 Na<sup>+</sup>와는 상관성을 갖는 것으로 나타나고 있으나 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>과의 단순상관 관계에서는 상관계수가 매우 낮게 나타나고 있었다.

입자상 물질의 주요 발생원인 해염입자는 대부분 NaCl로 구성되어 있으며 중량비는 약 86%를

Table 4. The products of secondary particles and probable reactions between gases and particles for water-soluble ions.

Species	(R <sup>2</sup> )	Reactor	Products
Cl <sup>-</sup> -Ca <sup>2+</sup>	(0.62)	NaCl + CaCO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub> + NaCO <sub>3</sub>
Na <sup>+</sup> -NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(0.50)	NaCl + HNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub> + HCl ↑
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(0.87)	i) NH <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> ii) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> iii)NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> + NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2HNO <sub>3</sub> ↑ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> ↑
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Na <sup>+</sup> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(0.87)	i)NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> + NaNO <sub>3</sub> ii)NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> + NaCl	NH <sub>4</sub> NaSO <sub>4</sub> +HNO <sub>3</sub> ↑ NH <sub>4</sub> NaSO <sub>4</sub> +HCl ↑
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Na <sup>+</sup> -NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(0.90)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +NH <sub>3</sub> +HNO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 2NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Na <sup>+</sup> -Ca <sup>2+</sup> -Cl <sup>-</sup> -NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(0.87)	3NaCl, CaCO <sub>3</sub> , 2HNO <sub>3</sub> 3NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , 4NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> NaNO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2NH <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub> 3(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2NH <sub>4</sub> NaSO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 2NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , 2HCl ↑, 2HNO <sub>3</sub> ↑

차지하는 것으로 보고되고 있다. 대기중의 HNO<sub>3</sub>가 대표적인 해염입자의 지표원소인 NaCl과의 반응에 의하여 NaNO<sub>3</sub> 형태로 변환되는 것으로 실험을 통하여 입증되고 있으며,<sup>14)</sup> 대기중의 HNO<sub>3</sub>가 NaCl외에 MgCl<sub>2</sub> 및 CaCl<sub>2</sub> 등과의 반응에 의해 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 같은 2차 입자를 생성하는 것으로 알려져 있으나 포천지역의 경우 해염입자에 의한 2차 입자로 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>는 생성되기 어려운 것으로 나타났다.

이밖에 대기중의 SO<sub>2(g)</sub>는 해염입자 (NaCl, MgCl<sub>2</sub>)와의 반응에 의해 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 MgSO<sub>4</sub>와 같은 2차 입자를 생성하는 것으로 알려져 있으나 포천지역의 경우 MgSO<sub>4</sub>의 생성은 잘 나타나지 않는 것으로 조사되었다. 또한, 대기중의 분진중 가장 큰 발생원으로 알려진 토양입자는 해염입자와 같이 SO<sub>2(g)</sub> 및 HNO<sub>3</sub> 등과의 반응에 의하여 CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 등을 생성하는 것으로 알려져 있으나, 포천지역의 경우에는 이들의 생성물을 명확히 파악하기 어려웠다. 그러나, 토양성분의 원소로 추정되는 수용성 이온성분인 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup> 및 비 수용성 이온성분인 \*Ca와 \*Mg간에 갖는 상관성을 살펴보았을 때 이들은 높은 상관계수를 취하는 것으로 나타났고 이들 불용성 물질의 대부분은 금속산화물 형태로 존재하는 것으로 보았을 때 Ca 및 Mg와 관련된 이온성분은 주로 토양으로부터 크게 기여되는 것으로 추측된다.

### 5. 인자분석에 의한 발생원의 정성적 추정

오염원의 기여율을 추정하는 방법으로 이용되는 다변량 해석법의 하나인 인자분석 (factor analysis)은 발생원의 정량적 추정에는 한계가 있으나 발생원의 정성적 추정이 가능한 통계적 기법이라 할 수 있다. 인자분석 방법으로 인자축을 Kazer (1958)에 의한 직교회전 (orthogonal rotation)하는 Varimax 방법에 의하여 해석하였다. 또한, 해석에 요구되는 최적의 인자 수를 결정하기 위하여 공통도와 누적기여도 등을 고려하여 고유치 (eigenvalue)는 1.0이상, 누적기여도 70% 이상에서 인자 수를 결정하였다.

황인조 등<sup>23)</sup>은 변수의 선정에서 기상인자로 온도, 습도 및 풍속을 도입하여 인자분석을 수행하였으나 이들 기상인자와 화학성분간에 의미 있는 인자는 도출되지 않았다. 그러나 다중회귀분석을 수행한 결과 온도 및 습도는 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> 및 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>에 대해 어느 정도 기여도를 갖는 것으로 조사된 바 있다. Table 5는 포천지역에서 측정된 PM<sub>10</sub>중 주로 2차 생성입자와 관련된 수용성 이온성분과 일부 비 수용성 금속성분을 변수로 하여 나타난 인자분석 결과이다.

Table 5에서 보는 바와 같이 Varimax 회전법에 의한 인자부하량을 산출한 결과 고유치 (eigenvalue)가 1.0 이상인 인자는 4개로 추출되었고 이에 대한 누적 기여율은 78.2%로 나타났다.

각 인자가 설명하는 변수를 살펴보면 제 1인자는 Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup> 및 Mg<sup>2+</sup>로 나타났으며, 이들 인자가 갖는 기여율은 29%로 매우 높게 나타났다. 이들 원소는 수용성 이온성분으로 해염입자와 토양성분의 원소가 직접 또는 2차 생성입자로 변환되어 기여되었을 것으로 판단된다.

제 2인자가 갖는 기여율은 24%로 주요 변수는

Table 5. Varimax rotated factor loadings of Principal Components analysis in PM<sub>10</sub>.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Ca <sup>2+</sup>	0.9446	0.0871	-0.1381	0.0244
Cl <sup>-</sup>	0.9161	0.1356	-0.0910	0.0881
K <sup>+</sup>	0.8029	-0.1277	0.3388	0.2100
Mg <sup>2+</sup>	0.6946	-0.1615	0.3181	-0.0271
*Ca	-0.1422	0.8903	-0.0564	0.1311
*Mg	0.1918	0.8833	-0.2440	0.1465
*Na	-0.0349	-0.5025	0.0632	0.1520
Na <sup>+</sup>	0.0456	0.0015	0.8473	0.1100
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.0199	-0.1983	0.7190	0.1395
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.1222	-0.1797	0.6513	0.6258
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.1281	0.3173	0.2081	0.8149
F <sup>-</sup>	-0.1831	-0.0445	-0.1656	-0.0063
*K	0.1263	0.3233	0.0810	0.0442
Eigenvalue	3.78	3.11	2.08	1.17
Cummulative	0.291	0.5313	0.6919	0.7821

\* : Insoluble Metals

\*Ca, \*Mg, \*Na가 추출되었다. 이들 원소는 비 수용성 금속원소로 대기중에는 금속산화물 형태로 존재할 것으로 예측된다. 토양성분의 지표원소는 Si, Al, Fe 외에 Ca, K, Mg 및 Na가 큰 비중을 차지하고 있는 것으로 조사되고 있으며, 이들 원소 중 Si, Al 및 Fe는 대부분 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형태로 토양 속에 존재하는 비 수용성 물질로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 그러나, 이들 원소와는 달리 토양 속에 존재하는 Ca, Mg, Na 및 K는 비교적 이온화 경향이 커서 수용성과 불용성이 혼재하여 존재하고, 제 2인자로 추출된 비 수용성의 \*Ca, \*Mg 및 \*Na는 자연계에서 보통 CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, 및 Na<sub>2</sub>O의 형태로 존재하는 것으로 보고되고 있다.<sup>1)</sup>

제 3인자가 갖는 기여율은 16%로 나타났으며, 주요 변수는 Na<sup>+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 추출되었다. 앞에서 언급한 바와 같이 이들 두 원소는 해염입자와 질산가스에 의한 2차 생성입자로 추측된다.

제 4인자가 갖는 기여율은 9%로 주요 변수는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>로 나타났으며, 이들 두 성분 또한 대표적인 2차 생성입자로 알려져 있다.

앞에서 언급한바와 같이 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 높은 상관계수를 취하는 것으로 나타났다. 당량농도비는 1 : 1.5로 이들은 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>의 형태로 기여되는 것으로 판단된다. 또한, Na<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 남서풍에서 높은 농도분포를 하고 있는 것을 고려할 때 이들 성분들은 서로 관련성이 높은 발생원으로부터 기여되는 것으로 추측된다.

#### IV. 결 론

포천지역에서 측정된 PM<sub>10</sub>의 이온성분이 2차 생성입자로 변환되는 형태를 조사하기위하여 이온성분에 대한 화학평형관계 및 인자분석의 결과 크게 토양성분관련, 질산과 해염입자 및 황산이온과 암모늄이온과의 관계로 설명 될 수 있었다.

2차 생성입자로 변환되는 물질로는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 Na<sup>+</sup> 등은 상관계수, 당량농도간의 화학평형관계 및 주성분분석의 결과 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, 및 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등의 질산염 및 황산염 형태로 변환되는 것으로 추정되었다.

해염입자의 지표원소라 할 수 있는 Cl<sup>-</sup>는 CaCl<sub>2</sub>

형태로 기여되는 영향이 가장 높은 것으로 나타났다. 해염입자와 관련된 NaCl 형태의 기여도가 낮은 것은 겨울철 재설용 염화칼슘의 영향이 나타나고 있는 것으로 추정되었다.

#### 참 고 문 헌

1. Stelson, A.W. and J.H Seinfeld, Chemical Mass Account of urban aerosol, Env. Sci. Tech., 15, 1981.
2. Junge, C. E, The cycle of atmospheric gases-Natural and Man made, Quart, J.R. Met. Soc., vol.98, p 711~729, 1972.
3. Smith, I.W.M. and R. Zellner, Measurements of Reactions of OH Resonance Absorption, part 2, 1973.
4. 한진석, 대기중 불균일 반응에 의한 황산염입자의 생성과 변환, 서울시립대학교 박사학위 논문, 1997.
5. Baldwin, A.C., Heterogeneous Reactions of sulfur dioxide with carbonaceous particles, International Journal of Chemical kinetics, 14, 269~277, 1989.
6. Friedlander, S.K, Chemical elements balances and identification of air pollution sources, Environ. Sci & Technol., 7, p 235~241, 1973.
7. Barbara, J. Finlayson-Pitts, James N. Pitts JR., Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques, John Willey & Sons, Printed in the United States of America, 1986.
8. Hidy, G.M. and S.K. Friedlander, The nature of the Los Angeles aerosol, Proceedings of the 2nd International Clean Air Congress, Academic Press, New York, p 391~404, 1970.
9. Mccurry, P.H. and Wilson J.C., Droplet phase (heterogeneous) and gas phase (homogeneous) contributions to secondary ambient aerosol formation as function of relative humidity, J. Geophys. Res., 88C, p 5101, 1983.
10. Junge, C. E, The cycle of atmospheric gas-

- es-Natural and Man made, Quart, J.R. Met. Soc., vol.98, p 711~729, 1972.
11. Stern, A.C., Air Pollution, N.Y., Academic Press Inc., I, II, 1977.
  12. Mason, B., Principles of Geochemistry, Wiley, Chichester, UK, 1966.
  13. Ibusuki, T., and Barness H.M., Maganese (II) catalyzed sulfur dioxide oxidation in aqueous solution at Environmental concentrations, Atmospheric Environment, 18, p 145~151, 1984.
  14. Mamane, Y. and Mehler M., On the nature of nitrate particles in a costal urban Area, Atmos. Environ., 21, p 1989~1994, 1987.
  15. Mamane, Y. and Gottlieb J., The study of Heterogeneous Reactions of Carbonaceous particles with and nitrogen oxides using a single particle Approach, J. Aerosol Sci., 20(5), p 575~584, 1989.
  16. 玉置元則, 平木降年, 梅田弘志, 大氣中における  $\text{NO}_{2(g)}$ - $\text{NaCl}$ - $\text{H}_2\text{O}_{(g,l)}$  界による  $\text{NOCl}$ 生成メカスム, 日本化学會 第37 春季年會, p 304, 1987.
  17. Keene, W.C., A.A.P. Pszenny, D.J. Jaco, R.A. Duce, J.N. Galloway, J.J. Schultz-Tokos, H. Sievering and J.F. Boatman, The geochemical cycling of reactive chlorine through the marine troposphere, Global Biochem. Cycles, 4, p 407~430, 1990.
  18. 최민규, 여현구, 임종익, 조기철, 김희강, 강화에서 PM2.5 특성, 한국대기환경학회지, 16(6), p 573~583, 2000.
  19. 김용표, 해염성분에 의한 에어로솔 물성변화 모사 연구, 한국대기환경학회지, 16(2), p 113~120, 2000.
  20. Richard, A. Dobbins, Atmospheric Motion and Air Pollution, John Willey & Sons, p 159~195, 1979.
  21. 천만영, 이영재, 김희강, 서울시 부유분진중 질산암모늄 농도, 한국대기보전학회지, 10(2), p 130~136, 1994.
  22. Bassett, M.E., and J.H. Seinfeld, Atmospheric Equilibrium Model of sulfate and nitrate Aerosols-II, Atmospheric Environment, 18, 1983.
  23. 황인조, 김동술, Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1), p 11~23, 1998.
  24. Bassett, M.E., and J.H. Seinfeld, Atmospheric Equilibrium Model of sulfate and nitrate Aerosols-II, Atmospheric Environment, 18, 1983.
  25. Mamane, Y. and Mehler M., On the nature of nitrate particles in a costal urban Area, Atmos. Environ., 21, p 1989~1994, 1987.