

테플론 여과지를 이용한 미세입자 무기이온 성분 측정에서의 오차 정량

Quantification of Sampling Artifacts in PM_{2.5} Inorganic Ion Species using Teflon Filter

김 정 연 · 김 용 표*
이화여자대학교 환경공학과

(2006년 10월 30일 접수, 2007년 1월 19일 채택)

Jung Youn Kim and Yong Pyo Kim*

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

(Received 30 October 2006, accepted 19 January 2007)

Abstract

Artifacts due to inter-particle and gas-particle interactions during PM_{2.5} sampling were quantified by comparing the measurement results between the annular denuder-filterpack system and the filterpack system without denuder. Measurements were carried in Seoul for 10 days in each season; Nov. 2004, Jan. 2005, Mar. 2005, and Jul. 2005, respectively. In each day, two 12-h samples were obtained. The concentrations of nitrate and chloride showed seasonal variations mainly due to the availability of ammonium to neutralize nitrate or chloride. Nitrates and chloride losses were prominent in summer. Since most of ammonia was used to neutralize sulfuric acid and formed ammonium sulfate in summer, nitrate and chloride could not exist in particles and ammonium loss was smaller than other seasons.

Key words : Sampling artifacts, PM_{2.5}, Inorganic ions, Teflon filter, Denuder

1. 서 론

대기 중 미세입자(PM_{2.5})는 높은 산란 효율과 긴 체류 시간으로 시정에 악영향을 미치고, 조대입자에 비해 더 큰 인체 위해성을 갖는다고 알려져 있다. 이러한 미세입자의 효율적인 저감을 위해서는 성분 분석에 기초한 발생원과 생성 과정에 대한 정확한 정

보가 제공되어야 한다. 현재 미세입자 조성을 파악하기 위해 가장 많이 쓰이는 방법은 여과지에 입자를 채취한 다음 추출 과정을 거쳐 화학 분석을 하는 것이다. 그러나 여과지를 이용한 측정법은 시료를 채취하는 동안 발생하는 기체와 입자들 사이의 간섭 현상으로 인해 실제 대기 중의 입자 조성을 그대로 반영하지 못할 수 있다(Yu *et al.*, 2006; Appel *et al.*, 1984). 이를 채취오차(sampling artifact)라 한다.

그때그때의 온도나 습도, 입자 조성에 따라 휘발이나 응축이 자유로운 NH₄⁺, NO₃⁻, Cl⁻ 과 같은 성분들

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-3277-2832, E-mail : yong@ewha.ac.kr

Table 1. Artifact reactions and configuration of ADS (Annular Denuder System).

Inter-particle interactions		Filterpack	
1	$NH_4^+ + Cl^- \leftrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$	3rd Quartz filter	NH_4^+
2	$NH_4^+ + NO_3^- \leftrightarrow NH_3(g) + HNO_3(g)$	2nd Nylon filter	Cl^-, NO_3^-
3	$H^+ + Cl^- \leftrightarrow HCl(g)$	1st Teflon filter	$SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-NH_4^+, K^+, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}$
4	$H^+ + NO_3^- \leftrightarrow HNO_3(g)$		
Gas-particle interactions		Denuder	
5	$H^+ + NH_3(g) \leftrightarrow NH_4^+$	3rd Denuder	NH_3
6	$S(IV)(g) + H_2O \leftrightarrow S(IV)(aq) + H^+$	2nd Denuder	SO_2, HNO_2, HNO_3, HCl
7	$Cl^- + HNO_3(g) \leftrightarrow NO_3^- + HCl(g)$	1st Denuder	SO_2, HNO_2, HNO_3, HCl

이 측정 오차를 유발하기 쉬운 물질들인데, 이들이 여과지 상에서 측정 오차를 일으키는 기작은 채취된 입자들 사이에서 일어나는 반응 (inter-particle interaction), 채취된 입자와 대기 사이에서 일어나는 반응 (gas-particle interaction) 그리고 반휘발성 물질들의 휘발을 들 수 있다. 이러한 반응들이 양의 또는 음의 오차를 일으켜 질산암모늄과 같은 반휘발성 물질의 정량에 문제가 발생한다.

채취오차 가운데 양의 오차 (positive artifacts)는 암모니아나 산성 기체가 여과지나 여과지에 채취된 입자에 흡수되는 것으로, 이들 기체와 반응성이 없는 적절한 여과지를 선택하거나 여과지 전단에 디누더 (denuder)를 사용하여 기체상 물질들을 제거함으로써 오차를 줄일 수 있다. 디누더는 대기가 층류 (laminar flow)의 상태로 통과할 수 있도록 설계된 긴 관으로 기체 성분과 반응할 수 있도록 디누더 내부를 화학적으로 코팅해 기체 성분만을 선택적으로 제거하고, 입자 성분은 후단에 장착한 여과지에 채취된다 (Brauer *et al.*, 1989). 음의 오차 (negative artifacts)는 채취된 입자들 사이의 여러가지 반응을 통해 입자상의 물질이 기체상으로 휘발한 결과로, 여과지 뒤쪽에 휘발한 기체와 반응할 수 있는 성분의 용액으로 함침한 여과지나 디누더를 장착해 보정할 수 있다. 여과지에 입자를 채취할 경우 발생하는 입자간, 기체-입자간의 주요 반응들을 표 1에 보였다.

외국에서는 서로 다른 여과지 종류와 측정 장비 사용에 따른 측정 오차를 파악하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 이는 미국과 유럽, 홍콩 등 일부 지역에서의 연구 결과이므로 지역의 오염원 특성과 대기 조건에 따라 실제로는 상이한 오차 특

성이 나타날 수도 있다. 미세입자 질량 농도가 기준을 초과하는 오염된 대기에서 질산암모늄의 농도가 특히 높게 나타나는 유럽에서는 반휘발성의 질산암모늄과 염화암모늄의 실제 대기 농도를 정확히 파악하지 못하는 것이 큰 문제로 대두됐다 (ten Brink, 2004). 그래서 여과지 종류별로 발생할 수 있는 반휘발성 물질들의 오차를 비교함으로써 유럽의 기후 조건에 적합한 측정 도구를 확립하기 위한 대대적인 측정 캠페인인 INTERCOMP을 연속적으로 실시하고 있다 (Schaap *et al.*, 2004).

여과지에 입자를 채취하는 방법은 앞서 설명한 여러 측정 오차를 포함할 수 있음에도 불구하고 적은 비용과 간편한 조작법으로 인해 널리 쓰이고 있다. 미세입자 측정 오차를 최소화할 수 있는 측정 매체 및 실시간 측정 장치 등이 계속 개발되고 있지만 비용이 많이 들고, 조작이 까다로워 일상적인 입자 측정에 사용하기 어려운 것이 현실이다. 디누더의 경우도 조작이 까다로울 뿐 아니라 세척 및 전처리, 추출 과정에 소요되는 시간과 노동이 상당하다. 그러므로 기존의 여과지를 이용한 미세입자 측정 방법은 앞으로도 계속 사용될 수 밖에 없다. 이런 경우, 측정 조건에 따라 입자 성분별로 어느 정도의 오차를 포함하게 되는지를 정확히 알고 측정 결과를 사용하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 2004년과 2005년에 걸쳐 서울에서 측정된 계절별 미세입자 측정 자료를 이용해 테플론 필터 한 장만을 이용해 미세입자를 측정할 경우 발생할 수 있는 측정 오차를 제시하고, 계절별, 주야간 별로 나타나는 오차 특성과 그 원인을 살펴보고자 한다.

2. 측정 및 분석

시료의 채취는 서울시 성북구 하월곡동에 있는 한국과학기술연구원(KIST) L3동 3층 옥상에서 2004년 11월부터 2005년 7월까지 계절별로 이루어졌다. 측정 지점은 연구원 단지 내 중앙에 위치하고 있어서 인근의 도로 및 고가 차도 등과는 약 200m 정도 떨어져 있고, 건물의 뒤쪽은 야산으로 둘러싸여 있다. 측정기간 동안 비가 왔던 날들을 제외하고, 각 계절별로 10일간 측정이 이루어졌고, 가을철(2004년 11월 3일~2004년 11월 12일) 총 16개, 겨울철(2005년 1월 25일~2005년 2월 3일) 총 19개, 봄철(2005년 3월 18일~2005년 3월 28일) 총 21개, 여름철(2005년 7월 22일~2005년 7월 31일) 총 16개의 시료를 얻었다. 시료 채취를 일정한 간격을 두고 수행한 상시측정이 아니고, 계절별로 10일간씩 집중측정한 것이어서, 계절 대표성은 없다. 따라서 이 연구에서 계절별로 결과를 정리한 것은 계절을 대표하는 결과가 아닌 편의상 구분이다.

분리입경이 2.5 μm 인 싸이클론에 테플론 필터 한 장만을 사용한 Non-Denuder Filter System (NDF)과 이와 비교실험을 위해 3m 가량 떨어진 지점에 설치된 테플론 필터 전후에 디누더(annular denuder)와 백업필터를 장착한 Denuder Filterpack System (DF), 두 개의 실험군을 동시에 가동하였다. 계절별 특성과 함께 낮과 밤의 측정 오차 특성을 파악하기 위해 시료 채취 시간을 낮과 밤으로 구분해 주간 시료는 아침 9시부터 밤 9시까지 야간 시료는 밤 9시부터 다음날 아침 9시까지 각각 12시간 동안 채취하였다. 채취 유량은 NDF가 16.7 L/min, DF가 10 L/min이었다.

채취 및 추출 과정을 거친 기체상과 입자상의 시료는 18 M Ω 이상의 비저항을 가진 초순수(ultra pure water)로 추출하여 음이온 성분(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})은 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, Dionex 2000 i/sp)로 분석하였고, 양이온 성분(Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+)은 원자흡광광도계(Atomic Absorption Spectroscopy, Hitachi ZR8200)로 분석하였다. 암모늄 이온은 인도페놀법으로 발색시킨 후 흡광광도계(UV-Visible Spectrophotometer, Spectronic Genesys2)로 분석하였다. 표준 시료를 반복 분석하였을 때 흡광광도계로 분석한 암모늄 이온의 상대오차가 가장 높아

6.6%였고, IC를 이용한 다른 음이온들은 0~4.7%였다. 금속 성분 양이온의 상대오차는 대략 3~8%였다(김영성과 김진영, 2004). 시료의 채취 및 분석에 관련된 모든 방법과 절차는 미국 환경보호청(EPA)의 Compendium Method IO-4.2를 따랐다(USEPA, 1999).

시료의 채취 및 분석의 정확성을 검증하기 위하여 분석된 양이온과 음이온 농도의 합을 비교해 정도 관리를 수행하였다. 입자 성분 중 유기산 이온 등을 고려하여 전체 자료에서 음이온 합에 대한 양이온 합이 30% 이상 차이 나는 자료는 제외하였다(Park *et al.*, 2004). 그 결과, 총 72개의 자료 중 총 66개의 자료를 연구에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세입자 측정 오차

각 계절별 낮과 밤의 미세입자(PM_{2.5}) 무기이온 성분 농도와 기상 자료의 평균값은 표 2과 같다. 입자상의 무기이온 성분(NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})의 농도는 DF와 NDF, AMB로 구분하여 제시하였는데, DF는 Denuder Filterpack System에서 전단의 디누더로 기체 성분을 제거한 뒤 테플론 필터에 채취된 입자의 무기이온 성분 농도이다. AMB로 표시된 농도는 Denuder Filterpack System에서 테플론 필터와 백업 필터에 채취된 농도를 합한 농도로 서론에서 설명한 간섭 현상들을 최소화시킨 실제 대기 농도에 가장 근사한 값이라고 가정할 수 있다. NDF는 디누더와 백업 필터 없이 오직 테플론 필터만을 이용해 미세입자를 채취한 것으로 이 농도에는 기체-입자간의 반응, 채취된 입자들간의 반응으로 인한 입자 휘발 등 오차를 유발하는 여러 반응들이 복합적으로 일어났을 것이라 여겨지는 농도이다. 따라서, NDF에서 발생한 측정오차는 다음과 같이 계산할 수 있다(Pathak and Chan, 2005).

$$\text{artifact}(\%) = \frac{[A]_{\text{NDF}} - [A]_{\text{AMB}}}{[A]_{\text{AMB}}} \times 100 \quad (1)$$

2004년 11월부터 2005년 7월까지, 미세입자 측정 시에 테플론 필터에서 발생한 측정 오차를 오차의 제곱 평균(RMS, root mean square)과 측정 오차 범위(range)로 표시하여 표 3에 제시하였다. 제곱 평균을 사용한 이유는 양의 값과 음의 값이 큰 폭으로

Table 2. Seasonal and diurnal mean concentration of particulate and gaseous species in PM2.5.

		Concentrations of ionic species (standard deviation) (unit: neq m^{-3})												Ammonium richness ratio ^d	RH (%)	Temp (°C)
		NH ₄ ⁺			Cl ⁻			NO ₃ ⁻			SO ₄ ²⁻					
		DF ^a	AMB ^b	NDF ^c	DF	AMB	NDF	DF	AMB	NDF	DF	AMB	NDF			
Fall	D ^e	146(111)	242(143)	190(144)	4(3)	13(7)	5(2)	51(54)	92(67)	84(70)	134(106)	148(120)	2.66	54	13	
	N ^f	180(121)	240(145)	201(140)	19(13)	24(13)	24(15)	74(59)	81(61)	81(62)	143(116)	140(117)	2.50	71	9	
Winter	D	110(117)	150(133)	128(137)	15(18)	24(25)	23(25)	76(88)	82(94)	85(98)	93(62)	96(63)	3.59	38	-3	
	N	102(112)	129(119)	115(134)	21(30)	24(32)	24(33)	56(67)	56(68)	56(68)	97(81)	98(85)	2.45	53	-6	
Spring	D	258(145)	321(160)	330(179)	13(8)	32(10)	18(17)	122(91)	158(98)	177(121)	206(96)	241(116)	2.06	46	8	
	N	347(162)	384(166)	401(175)	27(17)	35(15)	33(19)	203(145)	210(143)	240(161)	209(54)	242(60)	2.23	69	5	
Summer	D	865(406)	945(412)	852(354)	7(6)	11(7)	2(1)	23(19)	141(69)	35(24)	1013(494)	1011(477)	0.99	63	29	
	N	816(506)	894(515)	789(473)	7(5)	18(9)	6(3)	102(108)	196(149)	115(121)	899(536)	870(519)	1.05	79	26	

^aDF: Teflon filter concentrations in Denuder Filterpack System

^bAMB: Ambient concentrations, Teflon filter; +backup filter in DF

^cNDF: Non-Denuder Filter system

^dAmmonium richness ratio = $[\text{NH}_4^+]/(2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] - [\text{K}^+] - 2[\text{Ca}^{2+}])$

^eD: Day; ^fN: Night

Table 3. Sampling artifact^a of NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ in NDF.

		NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Fall	RMS ^b	34	65	19	15
DAY	Range	-53~-10	-74~-28	-34~7	-3~40
Fall	RMS	25	30	13	12
NIGHT	Range	-43~-5	-46~39	-28~19	-29~17
Winter	RMS	32	18	9	9
DAY	Range	-52~0	-33~2	-1~15	-8~17
Winter	RMS	34	37	13	10
NIGHT	Range	-49~7	-53~69	-19~19	-24~11
Spring	RMS	17	58	16	17
DAY	Range	-49~15	-83~7	-35~24	6~31
Spring	RMS	11	43	15	16
NIGHT	Range	-17~16	-79~84	10~21	10~22
Summer	RMS	12	82	76	5
DAY	Range	-22~6	-95~-33	-95~-47	-6~12
Summer	RMS	14	66	56	4
NIGHT	Range	-20~-6	-81~-42	-83~-11	-6~1

$$^a \text{artifact (\%)} = \frac{[A]_{\text{NDF}} - [A]_{\text{AMB}}}{[A]_{\text{AMB}}} \times 100, \quad ^b \text{RMS (\%)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n a_i^2}{n}}$$

바뀌는 측정오차의 경우, 단순히 산술 평균한 값만으로 자료를 해석하는 것에 큰 무리가 따르기 때문이다. Pathak and Chan (2005)이 홍콩의 도심 지역에서 관측한 결과는 각 이온 성분 별로 양의 또는 음의 오차만 나타나는데 비해 본 연구 결과는 이온 성분 별로 양과 음의 오차가 동시에 나타났고, 오차의 범위도 더 컸다.

서로 다른 장치에서 나온 결과를 비교하는 데에는 두 장치간의 결과 차이가 실험 오차(채취, 분석과 관련된 오차)에 의한 것이 아니라는 검증이 필요하다. 그림 1에서 보듯 비휘발성 황산염 농도가 DF와 NDF 측정에서 통계적으로 같은 것으로 보아 ($Y = 0.97X + 0.84$ ($r^2 = 0.99$)), 두 방법 사이의 차이는 크지 않은 것으로 보인다.

3.2 계절별 측정 오차 특성

위의 계산 결과를 토대로 입자 내 각 이온 성분들의 측정 오차 발생 경향을 파악하기 위해 계절별로 낮과 밤의 측정 오차 분포를 그림 2에 보였다. 계절마다 서로 다른 오차 특성을 나타내는 것을 볼 수 있다. 가장 두드러진 계절 특성은 여름에 나타났다.

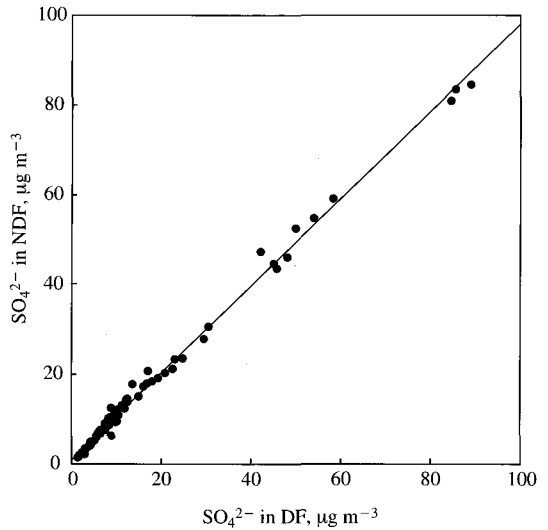


Fig. 1. Scattergram of the sulfate concentration between DF and NDF sampler.

여름에 채취된 Cl⁻과 NO₃⁻에서 음의 오차가 가장 크게 발생했는데, 반휘발성 물질이 쉽게 휘발할 수 있는 여름철의 높은 온도를 가장 첫 번째 원인으로 꼽을 수 있다.

일반적으로 온도가 높고, 습도가 낮을 때 입자 내의 NO₃⁻은 암모늄 이온과 함께 질산암모늄의 형태로 휘발(표 1의 2번 반응)하는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구의 여름 측정 결과에서는 NO₃⁻와 Cl⁻은 휘발로 인해 높은 음의 오차를 보였지만 암모늄 이온의 경우 가을, 겨울에 비해 오히려 작은 음의 오차를 나타냈다. 이것은 Cl⁻과 NO₃⁻가 표 1의 1, 2번 반응처럼 암모늄 이온과 함께 휘발하지 않고, 수소이온과 반응해 질산과 염산의 형태로 휘발(3, 4번 반응)했음을 의미한다. 이러한 현상을 설명하기 위해 측정된 미세입자 내 이온 성분들이 어떻게 결합하고 있는지를 좀 더 상세히 살펴볼 필요가 있다.

입자상의 암모늄 이온은 일차적으로 SO₄²⁻와 결합하고 여분이 있을 경우만 NO₃⁻, Cl⁻와 같은 다른 음이온들과 결합한다. SO₄²⁻와 암모늄염이 가장 안정하게 결합한 형태가 (NH₄)₂SO₄이므로 당량비로써 암모늄염의 농도가 SO₄²⁻의 1배 이상이면 입자 내 SO₄²⁻은 완전히 중화된 상태이고, 여분의 암모늄 이온은 다른 음이온들과 결합할 수 있다. 그러나 암모늄 이온이

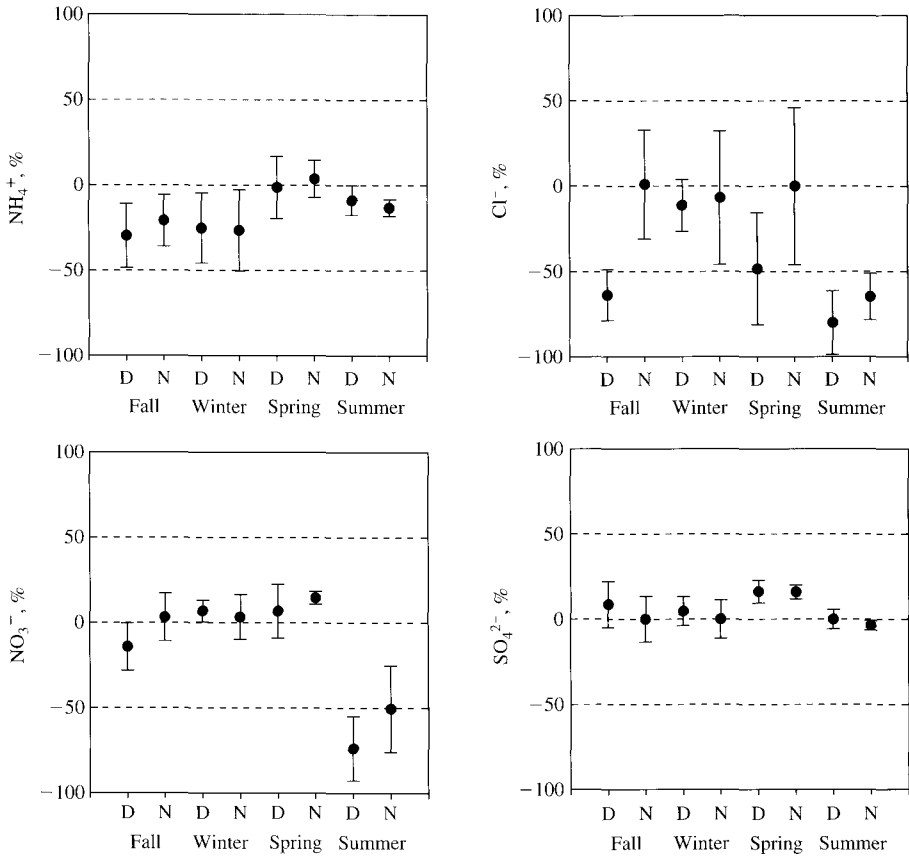


Fig. 2. Diurnal variations of sampling artifact (NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) in NDF.

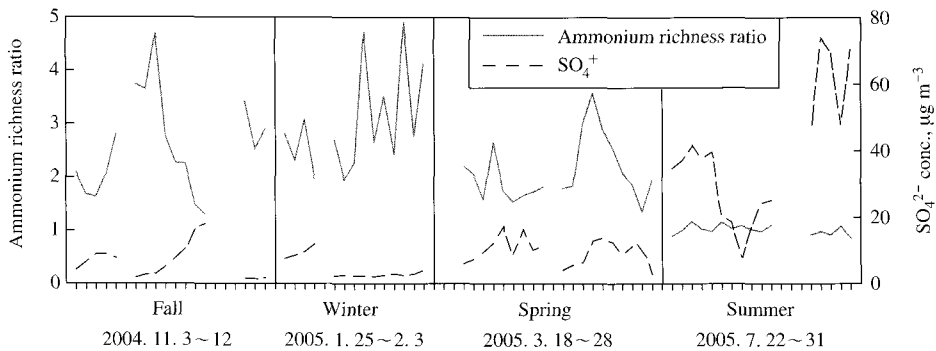


Fig. 3. Variations of ammonium richness ratio and sulfate concentrations of $\text{PM}_{2.5}$.

부족할 경우에는 입자는 산성을 띠게 되고 NO_3^- 와 Cl^- 은 입자 내에 있을 수 없기 때문에 기체상으로

휘발할 수 밖에 없다. 따라서 SO_4^{2-} 가 이용할 수 있는 암모늄 이온 농도가 이들 반휘발성 물질들의 휘

발 정도를 결정하는 중요한 척도가 된다. 입자 내 SO_4^{2-} 가 이용 가능한 암모늄염의 농도를 입자의 암모늄 풍부도(ammonium richness ratio)라고 정의하고, 식 (2)와 같이 계산하였다(최은경, 2005). 여기서 SO_4^{2-} 와 결합 가능한 다른 양이온 성분들도 모두 고려해 주었다.

$$\text{ammonium richness ratio} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{2([\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] - [\text{K}^+] - 2[\text{Mg}^{2+}] - 2[\text{Ca}^{2+}])} \quad (2)$$

모든 측정 기간 동안의 미세입자 암모늄 풍부도와 SO_4^{2-} 농도를 그림 3에 나타냈다. 여름에 채취된 미

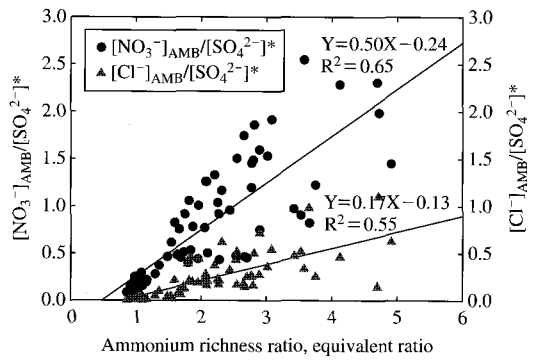


Fig. 4. Distribution of NO_3^- and Cl^- in $\text{PM}_{2.5}$ with the ammonium richness ratio.

세입자의 암모늄 풍부도는 평균 1.02 (0.86~1.17)로 일정한 반면, 다른 계절 입자의 암모늄 풍부도는 전부 1보다 큰 값(봄: 2.10 (1.36~3.58), 가을: 2.58 (1.3~4.69), 겨울: 2.59 (1.29~4.91))으로 크게 변화했다. 또한 여름에는 SO_4^{2-} 농도가 전체 질량 농도의 37%에 달해 20% 미만의 비율을 차지하는 다른 계절에 비해 매우 높았다. 그러므로 여름에는 입자 내 SO_4^{2-} 농도가 매우 높아 암모늄 풍부도가 매우 낮은 상태였기 때문에 암모늄 이온이 NO_3^- 이나 Cl^- 과 함께 휘발할 수 없었던 것이다.

그림 4는 사계절 동안 측정된 미세입자의 암모늄 풍부도에 따른 입자 내 NO_3^- 과 Cl^- 의 분포이다. 암모늄염이 SO_4^{2-} 과 우선적으로 결합한 뒤 NO_3^- 및 Cl^- 과 결합하기 때문에 암모늄염이 풍부할수록 입자 내 NO_3^- 및 Cl^- 이 증가했다. 또한 그림 5에서와 같이 입자 내에서 SO_4^{2-} 과 반응하고 남은 여분의 암모늄염 농도는 입자 내 질산 및 염산 농도와 대체로 일치하였다. 그러나 여름에는 암모늄염이 SO_4^{2-} 를 중화하는데 모두 사용되어 여분의 암모늄염이 거의 없었기 때문에 NO_3^- 와 Cl^- 는 입자 내에 존재할 수 없어 대부분이 기체상으로 휘발했다.

Cl^- 의 경우, 측정오차가 가장 크게 나타났고, 오차 범위도 넓었다. 이것은 Cl^- 이 NO_3^- 이나 SO_4^{2-} 에 비해 기체상 포화증기압이 높기 때문에 온도 및 습도를 비롯한 입자 조성 등의 조건에 따라 쉽게 휘발하는 특성이 반영된 것이라 할 수 있겠다. Cl^- 는 일반

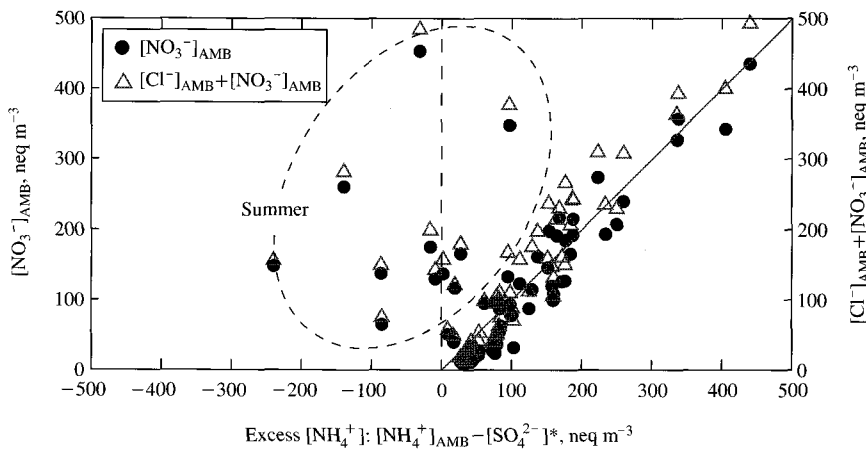


Fig. 5. Distribution of NO_3^- and Cl^- in $\text{PM}_{2.5}$ with the excess ammonium. $\text{SO}_4^{2-*}: [\text{SO}_4^{2-*}] = 2([\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] - [\text{K}^+] - 2[\text{Mg}^{2+}] - 2[\text{Ca}^{2+}])$

적으로 입자 내 암모늄염과 수소 이온, 기체상의 질산과 반응해 기체상으로 휘발(표 1의 1, 3, 7번 반응) 하는 것으로 알려져 있는데, 봄, 가을의 경우 낮에는 휘발로 인한 음의 오차가 발생하였고, 밤에는 휘발 정도가 적어졌다. 여름을 제외한 계절의 일부 밤 시간대에는 양의 오차가 발생기도 하였다. 여름에는 낮 시간대의 평균 측정오차가 -80%, 밤 시간대의 평균은 -65%로 채취된 입자 내 Cl^- 은 상당 부분 휘발하였다.

암모늄염은 질산과 염산과 함께 휘발하거나(표 1의 1, 2번 반응) 입자가 암모니아를 흡수함으로써 오차가 발생한다(표 1의 3번 반응). 봄을 제외하고는 기체상 암모니아의 흡수보다는 휘발이 더 많이 일어나 음의 오차가 발생했는데, 그 값은 여름이 가장 작았고, 가을과 겨울의 음의 오차가 오히려 더 컸다. 이것은 앞서 설명한 여름의 경우와는 반대로 가을과 겨울에는 입자를 충분히 중화시키고도 남은 만큼 입자 암모늄 풍부도가 높았기 때문이다. 또한 습도가 낮은 가을과 겨울의 기상 조건의 영향으로 Cl^- 와 NO_3^- 이 NH_4^+ 와 함께 질산암모늄이나 염화암모늄의 형태로 대기 중으로 휘발했다.

SO_4^{2-} 는 주로 여과지에 채취된 입자가 기체상의 SO_2 를 흡수함으로써 양의 오차를 발생하는 것으로 알려져 있다. 수용액상의 입자에 흡수된 SO_2 는 4가의 황으로 전리되고(표 1의 6번 반응) Fe 및 Mn 등을 촉매로 O_2 에 의해 산화되어 SO_4^{2-} 로 전환된다. 여과지에 채취된 입자의 암모늄 풍부도가 높을수록 입자가 산성 기체를 흡수하기 좋은 상태가 된다. 본 연구의 측정 결과도 SO_4^{2-} 은 대체로 양의 오차가 보

였고, 다른 휘발성 물질들에 비해 오차의 범위가 가장 작았다. 채취된 입자의 암모늄 풍부도가 높았던 겨울과 봄철의 양의 오차가 두드러지게 나타난 반면, 암모늄 풍부도가 가장 낮았던 여름철에는 음의 오차가 발생했다.

3.3 측정 오차의 일변화

하루 중, 낮과 밤을 기준으로 온도와 습도 등의 기상조건과 오염물질의 배출 특성이 크게 달라지기 때문에 낮과 밤의 입자 조성은 물론 측정 시 발생하는 오차 특성 또한 상이할 것이라고 예상된다. 미세입자 측정 시 테플론 필터에서 발생한 오차가 낮과 밤에 따라 서로 다른 양상을 나타내는지, 다르다면 그 원인은 무엇인지 살펴보고자 한다.

실제 통계적으로 유의한 낮과 밤의 차이($\alpha < 0.05$)를 보인 이온 성분은 Cl^- 와 NO_3^- 였고, 이러한 차이는 Cl^- 의 경우는 봄과 가을, NO_3^- 는 가을에 나타났다. 봄, 가을에 발생한 측정 오차의 낮/밤 차의 원인이 무엇인지를 파악하기 위해 표 2에 보인 미세입자 내 주요 이온 성분과 기체상 성분의 계절별 낮과 밤의 농도 분포 특성을 살펴보았다. 가을 낮과 밤의 Cl^- 농도에 차이가 난 것을 제외하고는 입자상 물질들은 사계절 모두 통계적으로 유의한 낮과 밤의 농도 차($\alpha < 0.05$)를 보이지 않아 주/야간 입자 조성에는 별다른 차이가 없는 것으로 나타났다. 온도와 습도 변화에 영향을 크게 받는 기체상 물질의 경우도 여름의 경우에만 HNO_3 , HCl 의 낮과 밤 농도 차이가 크게 나타났다.

미세입자 화학 조성이 낮과 밤에 따른 차이를 보

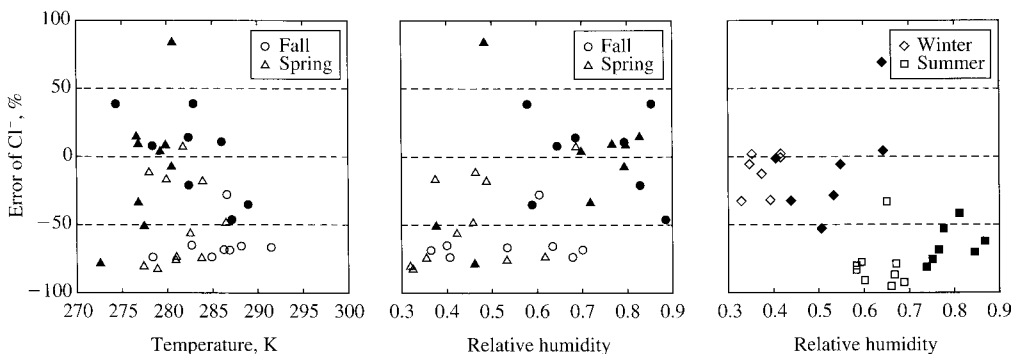


Fig. 6. Scatter plot of sampling artifact and temperature, relative humidity. (Open symbol: Daytime, Solid symbol: Nighttime).

이지 않았기 때문에 봄, 가을에 나타난 Cl^- , NO_3^- 의 측정 오차 차이의 원인을 온도와 습도에서 찾아 볼 수 있겠다. 그림 6에 봄과 가을의 평균 온도 및 습도에 따른 Cl^- 의 측정오차를 나타냈다. 그림에서와 같이 봄과 가을의 낮에는 거의 음의 오차가 발생했고, 습도가 보다 높은 밤에는 양의 오차가 발생해, 낮과 밤에 따른 Cl^- 의 오차 특성은 온도보다는 습도에 영향을 더 크게 받는 것으로 보인다. 또한 미세입자 채취가 이루어진 낮과 밤 12시간 동안의 최고 온도와 최저 온도, 최고 습도와 최저 습도의 차이를 조사해 본 결과 아침 9시부터 밤 9시까지로 설정한 낮 시간대의 온도와 습도 차가 밤 시간대에 비해 크게 나타났고, 사계절 중에서는 Cl^- 과 NO_3^- 의 오차 낮과 밤의 오차 특성이 다르게 나타났던 봄과 가을에 이러한 현상이 두드러졌다. Cl^- 의 경우 봄과 가을에 측정된 입자에서 낮 시간대에 휘발로 인한 음의 오차가 특히 뚜렷하게 나타났다.

이러한 현상은 Yu *et al.* (2006)이 질산 암모늄의 휘발에 대해 설명했듯이 여과지에 입자를 채취하는 동안 겪은 온도 및 습도 변화가 클수록 휘발로 인한 오차가 커진다는 것과 같은 맥락에서 이해할 수 있을 것이다.

대기 미세입자의 하루 중, 낮과 밤의 차이를 확인하기 위해 낮/밤으로 12시간씩 하루 2번 측정을 했음에도 불구하고 본 측정 결과에서는 낮과 밤의 대기 환경 변화에 따른 미세입자 화학 조성의 측정 오차의 서로 다른 특성을 확인할 수가 없었다. 그러나 최근 이보경 등(2005)이 서울에서 측정할 실시간 관측 자료를 보면, 아침 시간대(6~10시)를 전후하여 최고 농도를 보이고 점차 감소하다가 늦은 밤 이후 다시 증가하는 고유한 일변화 양상을 볼 수 있다. 이것은 12시간 동안의 측정 결과를 평균하는 방법으로는 시시각각으로 변화하는 대기 상황을 상세하게 포착할 수 없음을 의미한다. 일변화에 따른 미세입자의 변화 양상이 평균에 묻혀서 낮과 밤의 차이가 거의 없는 것처럼 나타난 것이다. 그러므로 미세입자의 일변화를 파악하기 위해서는 좀더 짧은 시간 간격의 미세입자 측정이 요구된다.

4. 요약 및 결론

테플론 필터만을 사용하여 미세입자를 측정할 경

우, 측정 과정에서 발생할 수 있는 오차를 더누더 필터팩 결과와 비교함으로써 정량적으로 계산해 보았다. 그 결과, 반휘발성 물질인 NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- 의 경우, 계절별로 서로 상이한 측정 오차 특성을 확인할 수 있었지만 낮과 밤에 따른 측정 오차 차이는 찾아 볼 수 없었다. 온도가 높아 입자상 성분들의 휘발이 쉬운 여름철에 Cl^- , NO_3^- 의 손실이 가장 컸는데, NH_4^+ 의 휘발은 오히려 가을, 겨울에 비해 작게 계산되었다. 이것은 여름철 미세입자 화학 조성과의 관련이 있는데, 입자 내 SO_4^{2-} 농도가 다른 계절에 비해 3배 이상 높아서 NH_4^+ 은 SO_4^{2-} 를 중화하는데 모두 사용되었기 때문이다. 입자 조성에 따른 측정오차의 영향을 살펴보기 위해 입자 내에서 Cl^- 와 NO_3^- 와 결합할 수 있는 여분의 NH_4^+ 농도를 암모늄 풍부도로 정의했는데, 암모늄 풍부도는 온도, 습도와 함께 측정 오차를 유발하는 주요한 변수로 작용했다.

이온 성분 별로는 Cl^- 의 측정 오차가 가장 크게 나타났고, 증기압이 낮아 주로 입자상으로만 존재하는 SO_4^{2-} 은 오차의 절대값이 가장 작았다. 낮과 밤에 따른 미세입자의 화학 조성의 오차 특성을 파악하기 위해 주/야간으로 12시간씩 미세입자를 채취했으나 일변화를 포착하기에는 측정 시간이 길었다.

여과지만을 이용해 미세입자를 측정하는 경우에는 앞서 제시한 여러가지 간섭 현상들이 발생함으로써 실제 대기 농도와는 전혀 다른 결과를 얻어낼 수 있으므로 측정 결과에 포함될 수 있는 오차의 특성과 오차 범위를 정확히 알고 결과를 사용하는 것이 중요하다.

감사의 글

이 논문은 2006년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 국가지정연구실사업(No. M10600000221-06J0000-22110)과 국립환경과학원의 수도권 지역 미세먼지 오염현상 해석 및 장래 예측 과제 지원으로 작성되었습니다.

참고 문헌

김영성, 김진영(2004) 2001년 6월 서울에서의 비메탄계 탄화수소와 미세입자의 농도 변화, 한국대기환경학

- 회지, 20(1), 87-97.
- 이보경, 김영훈, 하재윤, 이동수 (2005) 자동연속측정시스템 개발 및 이 시스템을 이용한 서울 대기 중 PM_{2.5}의 화학적 조성과 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 21(4), 439-458.
- 최은경 (2005) 서울과 고산의 미세먼지 흡습성이 질량 농도와 광학 특성에 미치는 영향, 이화여자대학교 대학원 석사학위논문.
- Appel, B.R., Y. Tokiwa, M. Haik, and E.L. Kothny (1984) Artifact particulate sulfate and nitrate formation on filter media, *Atmospheric Environment*, 18(2), 409-416.
- Brauer, M., P. Koutrakis, J.M. Wolfson, and J.D. Spengler (1989) Evaluation of the gas collection of an annular denuder system under simulated atmospheric conditions, *Atmospheric Environment*, 23(9), 1981-1986.
- Pathak, R.K. and C.K. Chan (2005) Inter-particle and gas-particle interactions in sampling artifacts of PM_{2.5} in filter-based samplers, *Atmospheric Environment*, 39(9), 1597-1607.
- Schaap, M., G. Spindler, M. Schulz, K. Acker, W. Maenhaut, A. Berner, W. Wiedprecht, N. Streit, K. Müller, E. Brüggemann, X. Chi, J.-P. Putaud, R. Hitzenberger, H. Puxbaum, U. Baltensperger, and H. ten Brink (2004) Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL, *Atmospheric Environment*, 38(38), 6487-6496.
- ten Brink, H. (2004) Artefacts in measuring (the composition of) Particulate Matter in Europe: introducing INTERCOMP2000, *Atmospheric Environment*, 38(38), 6457.
- USEPA (1999) Determination of reactive acidic and basic gases and strong acidity of atmospheric fine particles (<2.5 µm), EPA Report No. EPA/625/R-96/010a.
- Yu, X., T. Lee, B. Ayres, S.M. Kreidenweis, W. Malm, and J.L. Collett (2006) Loss of fine particle ammonium from denuded nylon filters, *Atmospheric Environment*, 40(25), 4797-4807.