

## Analytical methods for atmospheric particulate aerosols: Focused on the physical properties and chemical composition of metals and water soluble ionic compounds

Ji Won Eom and Bokyoung Lee<sup>1, \*</sup>

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

<sup>1</sup>University College, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received May 7, 2015; Revised May 8, 2015; Accepted May 8, 2015)

### 대기 중 입자상 에어로솔 분석법: 물리적 특성 및 금속성분과 수용성 화합물 분석방법을 중심으로

엄지원 · 이보경<sup>1, \*</sup>

연세대학교 화학과, <sup>1</sup>연세대학교 학부대학

(2015. 5. 7. 접수, 2015. 5. 8. 수정, 2015. 5. 8. 승인)

#### 1. 서 론

대기 중 입자상 물질(Atmospheric Particulate Matters: PMs)은 고체와 액체로 이루어진 입자로 자연 발생과 인간 활동에서 직접 대기 중으로 유입된 일차 입자(primary particle)와 대기 중에 머물면서 화학반응에 의해 형성된 이차 입자(secondary particle)가 있다.<sup>1</sup> 이들은 발생원과 대기 중에서의 변화과정에 따라서 작게는 수 nm에서 수십  $\mu\text{m}$ 에 이르기 까지 크기가 다양하다. 이들의 물리적 특성은 입자의 크기에 따라 매우 다르며, 화학적 조성은 크기, 시간, 위치 등에 따라 다르다.

대기 중 입자상 물질은 인체에 좋지 않은 영향을 미칠 뿐 아니라,<sup>2,3</sup> 가시거리 감소, 기후변화 등을 포함하여 인간의 생활에 중요한 영향을 미치기 때문에<sup>4,8</sup> 꾸준히 과학계의 관심 대상이 되어왔다. PM 농도가 증가함에 따라 호흡기, 심장병, 폐암 등 인체에 중장

기적으로 영향을 미친다는 연구결과가 꾸준히 보고되고 있다.<sup>9-10</sup> 특히, 초미세 입자는 폐 깊은 곳까지 침투하여 폐질환이나 심혈관 질환을 유발하는 것으로 알려져 있다.<sup>2,3</sup> 대기 중 입자상 물질이 인체에 악영향을 미치는 경로에 대해서는 아직까지 밝혀지지 않은 것이 많지만, 입자상 물질의 농도와 질병발병률과 사망률 사이에 연관성이 있다는 것에 많은 전문가들이 동의한다. 유럽 연합은 대기 중 입자상 오염물질로 인해 한해 약 348,000명이 조기 사망하며, 개인당 평균 8.6 개월의 수명이 단축된다고 추정하였다.<sup>8</sup> 미국에서는 도시지역의 입자상 오염물질  $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 을 줄이면 평균  $0.61 \pm 0.2$ 년 기대수명을 연장할 수 있다는 통계도 발표되었다.<sup>11</sup>

대기 중 입자상 물질은 빛을 산란시켜 가시거리 감소에 직접적으로 영향을 주며, 햇빛을 후방산란시켜 지표의 온도를 낮추어 기후 변화에도 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 후방산란에 의한 지표냉각 효과는

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-2123-3980 Fax : +82-(0)2-2123-8650

E-mail : [bklee@yonsei.ac.kr](mailto:bklee@yonsei.ac.kr)

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

솟 검댕이나 유기물을 다량 함유한 갈색 먼지가 햇빛을 효과적으로 흡수하여 온도를 높이는 효과에 의해 상쇄되기도 한다.<sup>5,6</sup> 입자 표면의 수분 내에서 일어나는 수용액 상의 반응들은 주요 기체상 오염성분인 SO<sub>2</sub>나 질소산화물(NO<sub>x</sub>)을 황산이나 질산으로 산화시키는 주요 경로이다. 대기 입자들은 기체상으로 존재하는 산을 효과적으로 흡수·흡착하여 대기 중 암모니아에 의한 중화반응을 촉진하여 염을 형성함으로써 기체상 산·염기를 호수, 산림 등으로 증력 강하시키는 데 기여한다. 대기 입자가 강수나 증력에 의해 지표로 이동되는 과정은 영양분을 침적시키는 과정이기도 하다.<sup>7</sup> 성층권 구름에 녹아있는 질산과 황산을 포함한 입자는 반응성이 적은 HCl, HBr, ClONO<sub>2</sub>, BrONO<sub>2</sub> 등을 자유 라디칼 전구체로 변화시켜 오존층 파괴에 관여하는 등<sup>8</sup> 환경생태계 관점에서도 중요하다.

전 지구적 관점에서 중요한 대기 중 입자상 물질의 물리·화학적 작용은 다음과 같이 세 가지로 요약될 수 있다. 첫째, 입자상 물질은 빛을 흡수하거나 산란시켜 대기의 방사성 수송(radiative transport) 특성과 열적 구조를 변화시킨다. 둘째, 수증기가 응축할 수 있는 표면을 제공함으로써 구름 생성 과정과 강수량에 영향을 준다. 입자가 구름의 양을 변화시키는 것은 간접적으로 방사성 수송에 영향을 주는 기체이다. 셋째, 입자상 물질 표면에 기체상 물질이 응축하거나,

반대로 입자상 물질 표면의 휘발성 물질이 기체상으로 증발하여 대기 중 기체의 조성을 변화시킴으로써 대기화학에서 중요한 기체상 반응 경로에 영향을 준다.<sup>12</sup> 이처럼 대기 중 입자상 물질의 거동은 기체상 물질과 밀접하게 연관되어 있고, 또한 대기 화학에서 중요한 반응은 구름 입자나 에어로솔 표면의 수용액 상에서 일어나기 때문에 대기 화학에 대한 종합적인 이해를 위해서는 입자상 에어로솔과 기체상 물질에 대한 정보를 동시에 얻는 것이 필요하다.

크기와 모양 등 대기 입자의 형태(morphology)는 운반 특성과 빛을 흡수하거나 산란시키는 특성 등 물리적 특성에 결정적인 역할을 한다. 대기 입자의 모양은 형성 과정과 밀접하게 연결되어 있는데, 미세한 구형입자는 주로 고온(>1,000 °C), 고압에서 기체-입자 변환과정을 통해 형성된다. 이 미세 입자는 온도가 낮아지면 즉각적으로 주변의 탄소나 금속, 혹은 금속의 화합물이 그 표면에 응축하여 크기가 커진다.<sup>13</sup> 일반적으로 미세 입자나 초미세 입자들은 인위적인 오염원에서 방출되며, 구형에 가깝다.<sup>14</sup> 예를 들어 석영이나 장석류는 일반적인 연소 온도(1,300~1,400 °C)에서 녹지 않아서 원래의 둥근 형태를 유지한다.<sup>14,15</sup> 풍화작용이나 다른 연삭과정(grinding process)에서 발생하는 일차 입자들은 주로 형태가 불규칙적이며 인위적으로 생성된 입자에 비해 상당히 커서, 대부분 2.5 μm 보

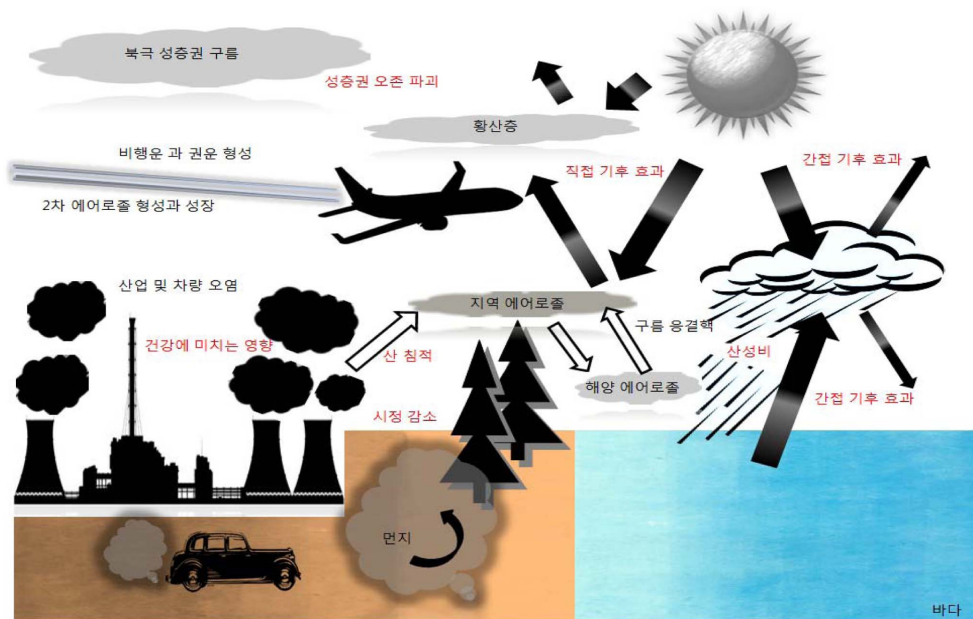


Fig. 1. Major sources, transformations, and effects of atmospheric particulate aerosols.<sup>12</sup>

다 큰 쪽에 분포 한다.<sup>1</sup>

입자의 크기와 모양에 따라 호흡기에 침투는 능력이 달라지기 때문에<sup>16</sup> 크기에 따라 인체에 미치는 영향도 다르다. 미세 입자(직경 2.5  $\mu\text{m}$  이하)와 초미세 입자(직경 1.0  $\mu\text{m}$  이하)의 농도가 증가하면 병원 입원환자 수가 증가한다는 보고도 있다.<sup>17</sup> 호흡으로 유입된 양과 침적 면적은 폐에 대한 입자의 독성을 평가하는데 중요하며, 조대 입자(PM<sub>2.5-10</sub>)는 호흡기 상층부에 침적되고 미세 입자(PM<sub>2.5</sub>)와 초미세 입자(PM<sub>0.1</sub>)는 폐 깊숙한 곳까지 침투한다. 미세 입자의 상당 부분은 폐포까지 침투하고 조금만 침적되어도 상당한 양의 수용성 오염성분을 방출한다.<sup>18-19</sup> 초미세 입자는 상피세포까지 침투하여 순환계로 유입될 만큼 충분히 작아서 심장이나 중앙 신경계 등 예민한 곳까지 다다른다.<sup>20</sup> 초미세 입자와 미세 입자는 조대 입자에 비해 표면적이 넓고, 생물학적으로 더욱 치명적이라고 할 수 있다.

크기 뿐 아니라 입자의 화학조성이나 화학종에 따라서도 독성이 달라 진다.<sup>21-22</sup> 기형을 유발하는 물질,<sup>23</sup> 발암물질로 알려진 PAH,<sup>24</sup> 중독을 일으키는 중금속<sup>25-26</sup> 등이 대기 중 입자상 물질에 포함되어 있다. 중금속들이 폐렴이나 폐 손상과 직접적인 연관이 있다는 연구,<sup>27</sup> 염증을 유발하는 반응성 산소를 발생 시킨다는 연구 결과도 있다.<sup>19,21</sup>

이 논문에서는 입자상 물질의 물리적 특성과 화학 조성 분석을 위한 시료 채취 방법과 분석법 발달 과정에서 제기된 이슈와 기술적 진보 및 현장 적용 결과를 소개하고자 한다. 화학조성 분석을 위한 방법은 대상 물질에 따라 다르고, 그 내용이 방대하기 때문에 여기서는 무기물 분석, 즉 중금속과 수용성 이온성분 분석법을 중심으로 다루고자 한다. 특히, 실시간 분석법의 발전은 대기 중에서 입자들의 거동을 있는 그대로 이해하기 위해 중요한 진전이기에 때문에 보다 중점을 두어 소개할 것이다. 마지막으로 국내에서 진행된 대기 입자 관련 연구 결과를 다룬 문헌들을 고찰하여 국내의 관련 연구 동향을 소개하고자 한다. 대기 중 유기 오염성분은 최근 더욱 중요한 과학적·사회적 이슈가 되고 있으나 함께 다루기에는 내용이 너무 많아 이 논문에서는 다루지 않을 것이다.

## 2. 시료의 채취

에어로솔 입자를 분석하기 위해서는 대기 중 에어로솔 입자를 측정 장비까지 운반하는 과정이 필수적

이다. 이상적인 시료 채취구(inlets)는 흡입한 시료 100%를 아무런 변화 없이 채취기나 검출기까지 도달할 수 있어야 한다. 그러나 시료 포집 효율은 입자의 크기, 풍향, 풍속 등에 따라 다르다. 일반적으로 입자상 물질을 포집할 때 채취구나 측정 장비 내에서 입자가 손실되거나 열역학적으로 변화하여 그 크기, 형태 및 화학조성을 그대로 유지하지 못하기 때문에 시료 손실이나 변형 없이 입자를 포집할 수 있는지가 채취기 선택 시 중요하게 고려할 점이다. 시료 채취 장치는 현장에서 장기간 가동해야 하므로 유지 보수와 관리가 편해야 하는 것도 샘플러 선정시 중요하게 고려할 사항이다. 채취 시간은 입자의 농도, 유속, 바탕값, 사용하는 분석 방법의 감도와 검출한계 등에 따라 다르며, 일반적으로 도시 지역에서는 수 시간 청정한 배경지역에서는 이보다 더 길다.

NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>나 일부 유기성분 등 휘발성이 큰 물질은 채취 과정에서 손실이 발생하여 문제가 되곤 한다. 샘플러에서 압력 강하가 일어나서 입자-기체 사이의 상평형에 영향을 주기 때문에 휘발에 의한 손실을 피하기 어렵다. 온도와 습도의 변화, 그리고 시료에 포함된 다른 성분과의 상호작용으로 인해 변화가 일어나기도 한다. 시료를 운반하고 저장하는 단계에서 변화가 일어나기도 한다. 필터나 임팩터를 이용한 실험실과 현장 연구를 통해 휘발에 의한 입자상 질산염의 손실이 있음이 파악되었는데, 테프론 필터를 장착한 Berner 임팩터 뒤에 나일론 필터를 연결하여 시료 채취 시 35 °C, 상대습도 18%에서 약 3-7%의 질산염이 손실된 것으로 나타났다.<sup>28</sup> 휘발에 의한 손실은 평형 증기압이 주된 결정 요인이고 이 값은 일정하기 때문에 휘발 손실은 도시 지역보다는 농도가 낮은 배경 지역에서 상대적으로 더욱 심각하다.

가장 흔히 사용하는 샘플러는 관성을 이용하여 일정 크기보다 작은 입자를 모두 포집 하도록 고안되었다. 샘플러의 성능 기준은 채취효율 50%인 입자의 크기(즉, d<sub>50</sub>), 채취효율이 0%에서 100%로 증가하는 입자 크기의 범위(즉, sharpness of cut)이다. 입자 크기별 샘플링에서 사용하는 가장 전형적인 방법은 관성에 따라서 일정 크기 이상을 제거하는 것이다. 임팩터(impactor)와 싸이클론(cyclone)이 여기에 해당한다.

### 2.1. 임팩터

임팩터는 좁은 노즐이나 슬릿을 통해 입자를 가속시켜서 시료 흐름 방향에 놓인 충돌판(substrate)에 충돌시키는 원리이며, 특정 크기 이하의 입자만 포집한

다(Fig. 2). 관성이 큰 입자는 이 충돌판에 부딪혀 제거되고, 기체나 관성이 작은 입자는 공기 흐름을 따라 통과한다. 임팩터의 장점은 크기에 따른 포집 효율을 비교적 정확하게 알 수 있고,<sup>29-30</sup> 다른 관성 기반의 채취기보다 크기 구분(size cut)을 명확히 할 수 있다는 것이다. 임팩터는 입자의 공기역학직경(aerodynamic diameter)에 따라 분류하여 채취하는 것인데, 공기역학 직경이란 같은 침강속도를 가지는 단위 밀도의 구로 정의된다. 허파에 침적되는 정도는 공기역학적 직경에 따라 다르기 때문에 인체에 대한 영향과 관련된 연구에 적절한 개념이다.

임팩터의 단점은 건조한 고체상 입자 중 일부가 충돌 시 다시 튀어오를 수 있다는 것이다.<sup>31</sup> 충돌판에 기름이나 그리스를 발라서 입자의 튀어오름을 방지할 수 있다.<sup>32-34</sup> 튀어오름 방지를 위해 충돌판을 코팅하기도 한다.<sup>34</sup> 점성이 큰 그리스보다는 액체상 기름이 튀어오름을 막는데 더 효과적이며, 충돌판을 코팅하는 방법은 그리스나 오일을 바르는 것보다 화학 분석의 방해 줄일 수 있는 장점도 있다. 상대습도가 높을 때 시료를 채취하는 방법도 입자의 튀어오름을 효과적으로 막을 수 있다.<sup>35</sup>

수십 마이크론 이상의 입자를 포집하는 임팩터를 만드는 것은 어렵지 않으나, 이보다 적은 입자를 포집하기 위해서는 더 작은 노즐과 낮은 압력이 필요하다. 노즐의 크기나 압력을 줄임으로써 0.05  $\mu\text{m}$  직경의 입자를 포집할 수 있는 임팩터를 만들 수 있고, 현재 상용화되어 일반적으로 사용되고 있다.<sup>36</sup> 직경이 0.05  $\mu\text{m}$  보다 작은 입자는 질량이 너무 작기 때문에, 이렇게 작은 입자를 포집할 수 있는 임팩터는 모든 입자를 포집할 수 있다고 봐도 무방하다. 작은 입자를 포집할 때 노즐의 직경이 작아야 하기 때문에 시료의 유속을 적절하게 유지하기 위해 여러 개의 노즐을 가진 임팩터도 개발되었다. 임팩터를 이용할 때 그 벽에 입자가 붙어서 손실이 발생할 가능성을 고려해야 한다.<sup>37-38</sup>

분석하고자 하는 목적 성분과 분석방법에 따라 다양한 충돌판이 사용된다. 유기 탄소(Organic carbon: OC)와 원소상 탄소(Elemental Carbon: EC)를 분석할 때는 미리 세척한 알루미늄 호일을 사용하고, 이온크로마토그래프(Ion chromatography: IC)로 분석할 때에는 미리 세척한 테프론(Teflon)이나 마일러 막(Mylar membrane)을 사용한다. 테프론 멤브레인 필터는 값이 비싸기는 하지만 사전 세척이 필요 없고, 비파괴분석인 X-선 형광분석법(X-ray fluorescence analysis)이나 양성자 유도 방출 분광법(Proton induced X-ray emission:

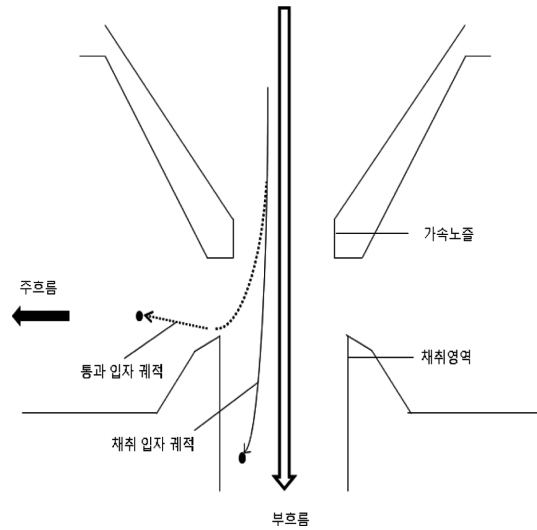


Fig. 2. Schematic diagram of a virtual impactor.

PIXE)에 적합하기 때문에 금속분석을 위한 시료 포집 시 사용된다.

크기별로 입자를 포집하기 위해 가상 임팩터(virtual impactor)도 사용된다. 가상 임팩터는 충돌판을 수신관(receiving tube)으로 대체한 것이다. 크기가 큰 입자들은 관성 때문에 수신관에 들어가서 보조 흐름(보통 전체 유량의 5-20%)을 따라 조대입자(coarse particle) 필터에 포집된다. 실험실에서는 보통 수신관에서 손실되는 양을 크기별로 측정해야 하지만, 제거되는 입자의 크기는 적절한 신뢰수준에서 계산을 통해 얻을 수도 있다.<sup>39</sup> 최근에는 유속을 늘려 더 작은 크기의 입자를 채취하는 가상 임팩터가 등장하였다.<sup>40-43</sup> 가상 임팩터에서는 지지체에 기름이나 그리스를 바르지 않아도 입자의 튀어오름 현상이 없다. 기름이나 그리스를 바르지 않아도 되는 것은 현장에서 유지 관리가 쉬운 장점도 된다.

입자를 크기별로 분류하여 포집하기 위해서 여러 개의 가속 노즐과 충돌판을 가진 다단 임팩터(cascade impactor)도 사용된다. 예를 들어, 분리입경이 각각 10, 5, 2.5, 1.25  $\mu\text{m}$ 인 4단 임팩터는 첫 번째 단에서 10  $\mu\text{m}$ 보다 큰 입자, 두 번째 단에서 5~10  $\mu\text{m}$ 의 입자, 세 번째 단에서 2.5~5  $\mu\text{m}$ , 그리고 마지막 단에서 1.25~2.5  $\mu\text{m}$ 의 입자가 포집되고, 1.25  $\mu\text{m}$  보다 작은 입자는 임팩터 아래에 있는 필터에 포집된다.

## 2.2. 사이클론

사이클론은 원뿔형 혹은 실린더 형의 샘플러로, 입

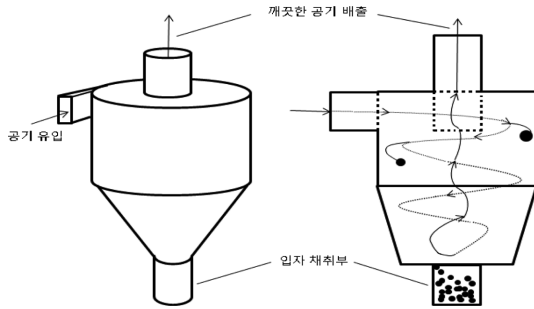


Fig. 3. Schematic diagram of a cyclone.

자가 꼭대기에 있는 구멍으로 유입되어 안쪽 벽을 따라 접선방향으로 소용돌이치며 맨 아래의 채취컵까지 내려갔다가 다시 샘플러 맨 위의 유입구와 직각으로 놓인 배출구로 빠져나가도록 되어있다(Fig. 3). 이때 분리입경(cut-size)보다 더 큰 입자는 관성에 의해 사이클론 벽면에 충돌하거나 아래의 채취컵에 모이는데, 액체를 함유한 입자는 주로 벽에 붙고 고체 입자는 바닥의 채취컵에 모인다. 작은 입자는 관성이 작아서 충돌하지 않고 흐름을 따라 배출구로 나간다. 사이클론은 튀어오름으로 인한 샘플링 오차가 없고, 그리스의 도움 없이도 습한 입자나 건조한 입자 모두 채취 가능하다. 사이클론은 관리가 편하고 값이 싼 장점이 있으나 입פק터와는 달리 이론적 크기를 계산할 경우 신뢰도가 낮아, 입자의 크기에 대한 정보는 반드시 실험을 통해 얻어야 한다.<sup>44</sup>

### 2.3. 필터

용도에 따라 다양한 필터(filter)가 사용되고 있는데 Schroeder 등(1987)은 한 총설에서 각각의 장단점을 자세히 제시하였다.<sup>45</sup> 셀룰로오스 재질의 필터는 내구성이 좋아서 고용량 시료채취에 좋으나, 흡습성이 커서 질량 측정 시 주의가 필요하며,  $0.3 \mu\text{m}$  이하의 입자에 대한 포집 효율이 떨어지고, 황산염이나 질산염 측정에는 적합하지 않으며, 탄소성분분석에는 이용할 수 없다. 유리섬유는 셀룰로오스 재질과 마찬가지로 내구성이 좋고, 반응성이 적어 산이나 유기 용매로 추출할 때 적합한 장점이 있으나, 흡습성이 크고,  $0.3 \mu\text{m}$  이하의 입자에 대한 포집 효율이 떨어지며, Fe, Mn, Pb, Zn 등은 바탕값이 높아서 이들을 분석할 때 적합하지 않다. 또한 실리카 성분 분석에는 이용할 수 없다. 유기 멤브레인 필터는 유기 용매에 녹기 때문에 현장에서 중성자방사화분석법(Neutron Activation Analysis: NAA), X-선 형광분석(X-ray Fluorescence: XRF)을 할

때 적합하고, 미량성분의 바탕값이 낮은 장점이 있으나, 내구성이 적어 고용량 시료 채취에 이용하기 어렵고, 탄소 물질 분석에 이용할 수 없다. 탄소 필터는 미량성분의 바탕값이 낮은 장점이 있으나 내구성이 약하고 탄소성분 분석에 이용할 수 없으며 값이 비싼 단점이 있다.

실린더 모양의 큰 기공( $512 \mu\text{m}$ )을 가진 뉴클레오포어(nucleopore) 필터도 크기를 구분하여 입자를 채취하는 데 이용된다.<sup>46</sup> 작은 입자는 대부분 필터를 통과하지만 큰 입자는 대부분 이를 통과하지 못한다. 크기별 포집 효율은 유속에 따라 다르다. 저속에서는 차단 손실이, 고속에서는 관성에 의한 손실이 입자가 제거되는 주된 경로이다. 이 방법도 튀어오름에 의한 오차가 관측된 바 있어 미세입자와 초대입자를 구분하여 채취하는 효율적인 방법인가에 대해서 회의적인 시각도 있다.<sup>46-47</sup>

### 2.4. 확산 디누더

휘발성이 큰 물질을 채취하는 방법으로 확산 디누더(diffusion denuder)가 개발되었다. 이 방법에서는 기체가 확산되어 입자 필터 이전에 설치된 코팅된 표면에 흡수된다. 흡착관을 필터 다음에 연결하여 필터에 포집된 시료에서 휘발되는 물질을 포집하기도 한다. 이 경우 입자상 농도는 필터와 흡착관에 흡수된 물질의 함으로 결정한다. 기체상 물질은 디누더에 흡수된 기체상 물질과 디누더를 장착했을 때와 제거했을 때 각각의 경우 필터와 흡착관에 흡수된 양의 함을 구해 그 차이로부터 계산한다. 확산 디누더는 기체상 질산과 암모니아를 측정하는데 성공적으로 응용되고 있으며,<sup>48-49</sup> 국내에서도 이동수 교수 연구팀에서 다양한 형태의 확산 디누더를 이용한 대기 중 휘발성 성분의 실시간 분석 결과를 발표한 바 있다.<sup>50-52</sup>

## 3. 수 농도와 질량 농도

대부분의 국가에서 대기 오염물질에 대한 규제는 질량 농도 기준으로 제시되고 있고, 인체에 미치는 영향은 질량 농도보다는 수 농도에 의해 좌우되는 것으로 알려져 있다.<sup>16</sup> 우리나라의 공정시험법 ES 01317.1(미세먼지 중  $\text{PM}_{10}$  및  $\text{PM}_{2.5}$ )이나 미국의 EPA Method 201A 등은 대기 오염물질 배출 관리를 위해 질량 농도 측정법을 제시하고 있다. 수 농도와 질량 농도는 크기별로 그 총량을 측정한다. 총량 측정을 위한 다양한 기기들이 상용화되어 현장에서 사용되고 있다. 예

를 들어 응결핵 계수기는 특정 크기 이상의 입자의 총 수를 측정할 때, 필터 채취기는 총 질량을 측정할 때 사용된다.

### 3.1. 입자의 질량농도

질량농도 측정은 규제와 과학적 추론에서 중요하다. 미국은 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>를 질량 농도 기준으로 관리하고 있고, 우리 나라도 마찬가지이다. 일반적으로 연구에서는 화학종 별, 크기별 농도에 치중되어 있기 때문에, 각각의 질량 농도를 합해서 총량을 구한다. 일반적으로 질량 농도 측정시 정밀도 확보가 가장 중요한 과제이지만, 감도(sensitivity)와 검출 능력(detectability)이 문제가 되는 경우도 있다. 특히, 미세입자와 초미세입자는 그 크기별로 질량 농도를 구하고자 할 때 감도와 검출능력이 더욱 중요해진다. 질량농도 측정에는 수동측정과 자동측정 방법이 모두 사용되는데, 수동측정 방법은 정밀도와 비용 측면에서, 자동측정 방법은 현장 적용성과 편의성 측면에서 장점이 있다.

#### 3.1.1. 수동분석법

입자의 질량을 측정하는데 활용하는 가장 흔한 방법은 필터에 시료를 포집하여 측정하는 것이다. 시료를 포집하기 전후 항온, 항습 조건에서 필터의 질량을 측정하고 두 질량의 차이와 포집한 공기의 부피로 부터 질량 농도를 구한다.

질량 농도 측정을 위해서는 섬유, 멤브레인, 알갱이를 채운 관, 뉴클레오포어 필터 등이 에어로솔을 포집하는데 자주 쓰이고,<sup>53</sup> 필터에 입자를 포집하는 원리는 필터의 종류에 상관없이 비슷하다. 직경이 0.1 μm 보다 작은 입자는 확산에 의해 포집된다. 입자의 크기가 작아지면 입자의 확산도는 증가하여 0.1 μm 이하가 되면 확산에 의한 포집 효율이 증가한다. 0.5 μm 보다 큰 입자는 차단(interception)이나 충돌(impaction)에 의해 포집된다. 이러한 메커니즘에 의한 포집 효율은 크기가 증가할수록 높아지므로 0.5 μm 이상의 입자에서는 크기가 증가함에 따라 효율이 증가한다. 침투성 입자 즉, 0.1~0.5 μm 직경의 입자는 필터의 특성과 유속에 따라 다르다.<sup>54</sup> 에어로솔 분석에 사용되는 많은 필터들은 99% 이상의 효율을 나타낸다. 우리나라 공정시험법에는 압력 손실과 반응성이 없고, 흡습성이 적으며, 충분한 강도를 가지며 이후 화학분석을 방해하는 물질을 함유하지 않은 필터의 사용을 권하고 있다.

무게분석법의 감도는 약 ±1 μg 내외이다. 따라서 EPA PM<sub>2.5</sub> 시료 채취 기준방법에 따라 1.0 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> 유

속으로 24시간동안 포집할 때, 분석의 불확실성은 이상적으로 0.04 μg·m<sup>-3</sup> 정도이다. 필터에 의한 물의 흡·탈착, 반응성 화학종의 휘발과 흡착, 처리하는 동안 입자의 손실 등의 요인이 무게분석법의 불확실성을 높이는 요인이다. PM<sub>2.5</sub> 연방 기준방법 질량 분석의 검출한계는 ~2 μg·m<sup>-3</sup>이다.

동종 샘플러로 동시에 분석하거나, 동일 시료를 반복분석 하여 정밀도를 구할 수 있다. 분석의 정확도 판단은 더욱 어렵다. 필터법은 지지체에 기체가 흡착되는 것이나,<sup>55-56</sup> 포집하는 동안 혹은 포집 후 휘발성 성분의 손실,<sup>28,57-58</sup> 포집된 시료와 지지체 사이의 반응<sup>59</sup> 등의 영향을 받고, 그 정도는 샘플링 지역, 에어로솔의 질량 농도, 화학 조성, 온도 및 상대습도에 따라 다르다.

#### 3.1.2. 자동분석법

베타 게이지(β gauge) 베타 입자가 매질을 통과할 때 감쇄되는 정도는 Beer-Lambert 법칙에 따른다.  $I = I_0 \exp(-\mu \delta)$ , 여기서  $I$ 와  $I_0$ 는 각각 조사한, 그리고 검출한 베타선의 세기,  $\mu$ 는 시료의 질량 밀도(g·cm<sup>-2</sup>),  $\delta$ 는 감쇄계수(cm<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)이다.<sup>60</sup> 베타 게이지는 방사능( $I$ )을 입자를 포집한 필터에 쬐여 0.01~0.1 MeV에서 베타입자 감쇠( $I_0$ )를 측정함으로써 질량농도를 구한다. 베타 입자는 필터의 원자성 전자에 의해 산란되어 소멸 되므로, 실제로는 면적당 원자전자 밀도에 의해 소멸량이 결정된다. 수소를 제외하면, 원자번호 대 질량의 비가 원소에 거의 무관하고, 0.38~0.50 범위이다. 대기 중 입자상 물질의 질량 대부분을 차지하는 원소(C, Ca, Cl, Fe, Mg, N, O, K, Si, Na, S)는 이 비가 0.47~0.50 범위이다. 황산암모늄은 H가 많아 이 비가 0.53까지 증가한다. 원자번호 대 질량의 비 차이로부터 발생하는 오차는 10% 내외이다. 실질적으로 베타 게이지는 이 오차를 최소화하기 위해 대기 중 에어로솔을 이용하여 검량(calibration)한다.

베타 게이지를 이용한 실험적 연구에서는 통제 가능한 실험실의 조건에서 측정할 때보다 대기 모니터링 할 때 정밀도가 더욱 감소하는 경향을 보였다. 대기 모니터링용 베타 게이지는 정밀도가 25 μg·cm<sup>-2</sup> 수준이고, 실험실에서는 ~5 μg·cm<sup>-2</sup> 수준이다.<sup>61</sup> Courtney 등(1982)은 베타 게이지에 의한 질량 측정은 중력 기반의 질량 측정과 잘 일치하며, 자동화가 가능하기 때문에 중력 기반 방법을 대체할 수 있다고 주장하였다. Macias과 Husar (1976)은 베타 게이지에 의한 질량측정법이 문제가 많다고 주장한 바 있다.<sup>62</sup>

압전결정체(Piezoelectric crystals) 특정한 결정면에 전기전압을 가했을 때 수축이나 팽창으로 기기적인 변형이 생기는 현상을 압전 현상(Piezoelectric effect)이라 한다.<sup>63-64</sup> 이 결정에 주기적으로 전압을 걸어주면 주기적으로 팽창과 수축을 반복한다. 결정 물질의 종류와 두께에 따라 공명 진동주파수가 결정되는데, 표면에 질량을 가하면 이 공명 진동 주파수가 변한다. 이 방법은 이 공명 주파수의 변화를 측정함으로써 에어로솔 질량을 측정하는 방법이다.

입자질량 모니터링에 사용되는 압전 결정은 AT 결정학적 면(crystallographic planes)위에 놓인 석영으로, 5-10 MHz의 자연 공명주파수를 가진다(McMurry, 2000a). 압전 결정은 일반적으로 수십 ng의 질량을 측정하지만, 1 ng까지의 질량도 측정할 수 있다. 질량이 5-10  $\mu\text{g}$ 을 넘으면  $\Delta f$ 와  $\Delta m$  사이의 비선형 관계가 더욱 중요해지기 때문에 질량 측정 표면을 세척해야 하며, 현장 적용 시에는 그 만큼 관리에 주의를 해야 함으로 사용 상 단점으로 꼽히기도 한다. 온도와 상대 습도에 따른 변화, 일부 입자 형태에 대한 기기적인 불안정성, 질량 측정을 위한 주파수 변화의 요인이 되는 표면의 요동 등은 질량 측정의 오차를 유발하는 요인이다. 압전 결정을 이용하여  $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ~ $10 \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$  범위에서 입자의 질량농도를 측정할 수 있는 몇 가지 기기가 개발되었으나, 이들 중 EPA 기준 방법 혹은 동등 방법을 만족하는 것은 아직 없다.

표면탄성파(surface acoustic wave: SAW) 모드 마이크로저울을 이용한 연구 결과도 보고되었다.<sup>65</sup> 이 방법은 일반적인 표면의 전극쌍으로 표면 탄성파를 만드는 것인데, 이 방법으로 만든 공명주파수는 AT 컷 결정으로 만든 것보다 훨씬 높기 때문에 감도가 좋다. 성층권과 같이 에어로솔 양이 매우 적은 상황에서 SAW 모드 마이크로 저울을 이용한 시료 포집이 보고된 바 있다.<sup>66</sup>

조화진동원소(Harmonic oscillating elements)를 이용하는 기기는 테이퍼형 관 넓은 쪽을 단단한 기초 위에 올려놓고, 테이퍼형 관의 좁은 쪽에 놓인 0.5 cm 직경의 필터에 입자를 포집한다. 전기적으로 진동을 유도하면 이 원소의 기하학적인 특성과 기기적인 특성에 따른 진동수로 진동하는데, 이때 필터에 부과된 질량에 따라 진동수가 변한다. 테이퍼형 원소의 공명 주파수는 온도 변화에 따른 열 팽창과 수축에 의해 영향을 받는다. 따라서 이 기기는 반드시 온도를 대기보다 높은 온도로 일정하게 유지한 상태(일반적으로  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ )에서 운전하여야 하는데, 이는 휘발성 물질 손

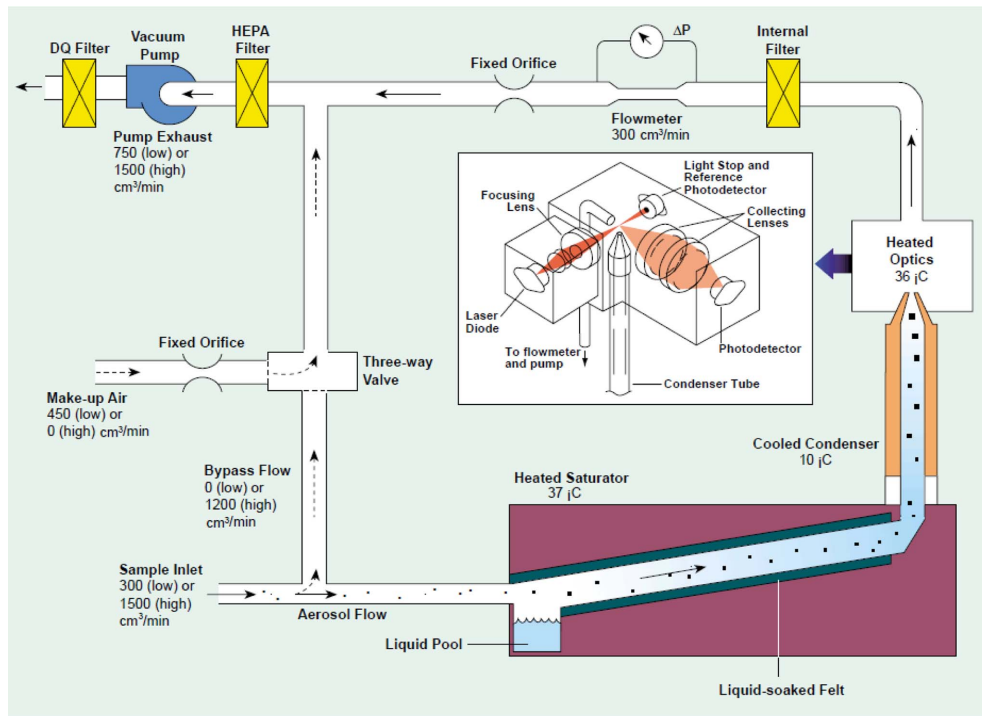
실에 따른 오차의 원인이 된다. 1995년 겨울 상대습도가 높은 상황에서 낮은 온도( $30 \text{ }^\circ\text{C}$ )에서 운전했을 때 수증기가 응축과 증발을 반복해서 측정을 무효화하였다.<sup>66</sup> 조화진동원소 기기는 입자질량을 측정하는 매우 감도가 높은 방법이다. 10분 포집으로  $\pm 5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 의 질량까지 측정할 수 있다.

### 3.2. 수 농도(Number concentration)

입자의 수를 측정하기 위해 입자 표면에 수증기와 같이 응축 가능한 기체 등을 응축시켜 입자의 크기를 성장시켜 검출하는 방법이 일반적이다. 입자를 성장시키는 과정은 필수적인데 입자의 크기가 너무 작으면 검출이 어렵기 때문이다. 이 때 입자들은 응축핵으로 작용하여 크기는 성장하지만 그 수는 보존되어야 하는 것이 중요하며, 시료가 챔버에 머무는 빠른 시간 내에 검출 가능할 만큼 크기가 성장할 수 있어야 한다. 주로 증기압을 조절하여 목적을 달성하는데, 포화 증기압을 얻기 위해 사용하는 물질이나 방법, 검출하는 방법 등에 따라 다양한 기기들이 있다.

응결핵 계수기(condensation nucleus counters: CNC)는 응축입자 계수기(CPC) 혹은 Aitken 핵 계수기(ANC)라고도 하며, 검출 가능한 크기 이상의 모든 입자의 수를 측정한다. CNC에서는 입자를 과포화 상태에 노출하여 입자를 성장 시킨 후 광학적으로 검출한다. 일반적으로 직경이 100-1,000배 이상 커지며 최종적으로는 모든 입자의 크기가 비슷해진다. CNC의 검출한계는 기기의 잡음에 따라 다르지만, 일반적으로 3 nm (질량으로는  $\sim 10^{-20}$  g) 정도로 작은 입자까지 검출할 수 있는 매우 민감한 방법이다. 과포화 상태를 만들기 위해 다양한 물질이 사용되는데, 물과 *n*-butyl alcohol이 대표적이다. 일반적인 조건에서 응축 기체의 과포화도가 매우 높아서 입자의 화학조성이 변해도 CNC의 감응에 크게 영향을 주지 않는다. McMurry (2000b)는 CNC의 원리와 발전 역사에 대해 자세히 소개한 논문을 발표한 바 있다.<sup>68</sup>

CNC에서 과포화 기체를 만드는 방법이 변해 왔는데, 초기에는 수증기를 함유한 공기를 팽창시켜 구름을 만드는 방식이었다. 최근에는 정류식, 강제대류 열교환방식이 주로 쓰인다. 정류식, 강제대류 열교환식(steady-flow, forced-convection heat transfer) CNC는  $35\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 포화 에어로솔을 실린더 형 응축기로 유입시켜 과포화 상태를 만든다(Fig. 4). 온난한 에어로솔과 약  $\sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$  내외의 응축기 벽 사이에 열 교환이 이루어지면서 과포화 상태가 된다. 이 방법에서는 기



\* source: [www.tsi.com/uploadedFiles/\\_Site\\_Root/Products/.../Spec.../3022A.pdf](http://www.tsi.com/uploadedFiles/_Site_Root/Products/.../Spec.../3022A.pdf)

Fig. 4. Schematic diagram of TSI model 3022A CNC.\*

체가 응축되기 전 확실하게 과포화상태를 만들고, 충분히 응축되어 입자 성장에 기여하도록 분자량이 큰 유체를 사용하는 것이 좋다. 입자가 응축기를 지나는 ~0.3초 동안에 ~10  $\mu\text{m}$ 까지 성장하려면 유체의 증기압이 높아야 하지만, 시료기체 유량에 영향을 주지 않을 만큼만 높아야 한다. 유체의 증기압이 지나치게 높으면 유량에 영향을 준다. *n*-butyl alcohol은 이러한 조건을 만족하기 때문에 흔히 사용된다. 이 방식은 정확도와 신뢰도가 높아 현재까지는 가장 흔히 사용되지만, 대기 분석에 대한 응용은 아직까지는 충분하지 못한 편이다. 차가운 공기와 따뜻한 포화 공기를 혼합하여 과포화 상태를 만드는 정류식 기기가 개발되어 시판되고 있다.<sup>69</sup>

CNC는 검출 방식에 따라 직접법과 간접법으로 구분하기도 한다. 응축된 입자의 개수를 직접 세어 입자 농도를 측정하는 직접 검출 CNC와 생성된 응축핵에 따른 광 감쇠(attenuation)나 광 산란(scattering)을 측정하는 간접 검출 CNC가 있다. 초기의 CNC 모델은 공기를 일정양 그리드를 통해 흡입 한 후 현미경을 통해 입자의 개수를 직접 세는 것이었는데, 그 구성과

원리는 McMurry(2000)의 논문에 그림과 함께 자세히 소개되어 있다.<sup>68</sup> 오늘날 상용화된 정류식 기기는 농도가 낮을 경우(기기의 디자인에 따라 다르지만,  $< 10^3\text{-}10^4 \text{ cm}^{-3}$ )에 자동으로 개별 입자의 수를 측정할 때 사용한다. 간접 검출방식의 CNC는 기체가 응축되어 만든 응결핵에 의한 광 감쇠나 광 산란을 측정함으로써 입자농도를 측정한다. 농도는 측정된 광 감쇠를 수동으로 세는 방식에 의해 측정할 수 있을 만큼 충분히 낮은 수준의 농도가 되도록 표준물질을 희석하여 작성한 검량선으로부터 계산한다.<sup>68,70</sup>

CNC의 정확도는 검출방식에 따라 다르다. 입자를 직접 세는 계수기 방식의 불확실성은 에어로솔 포집 유속, 계수에 사용한 통계오차, 입자의 최소검출크기에 따라 다르다. 간접 측정법의 불확실성은 검량의 정확도, 기기의 안정성, 신호/잡음 비, 검출 가능한 최소 입자의 크기, 검량방법 그리고 채취시 시료 손실 등에 따라 다르나 일반적으로 ~10% 내외이다. 나노 입자(직경이 20 nm보다 작은 입자)가 많으면 불확실성은 더욱 증가한다. 나노 입자가 얼마나 존재하는지는 기기의 디자인에 따라 달라지고, 계수 효율은 기체가 응



측기 내에서 큰 입자 표면에 응축되어 그 수가 줄어드는 것에 따라 달라지기 때문이다. ACE-1 기간 중 비행 측정에서 5가지 종류의 CNC를 사용하여 그 결과를 비교하였다. 비교 실험에서 TSI 3760에서는 응축이 일어나지 않았는데, TSI 3025와 미네소타 대학의 초미세 CNC로 측정한 응축핵의 수는 오차 4% 이내에서 서로 일치하였다.<sup>71</sup> 다른 두 기기는 이들보다 각각 20, 65% 낮은 결과를 보였다. 현장측정 기간이 끝난 후 진행된 측정에서 마지막의 두 방법이 이처럼 큰 오차를 보인 것은 유속 측정의 오차 때문이라는 것이 밝혀졌다.

CNC에서 검출 가능한 입자의 최소 크기와 입자 크기에 따라 검출효율이 달라지는 정도는 기기의 설계와 포집 압력에 따라 좌우된다.<sup>72</sup> 입자가 응축기로 이동되는 효율과 입자가 노출된 기체의 과포화도에 따라 측정 가능한 최소 크기가 달라진다. 온도-증기압 관계는 비선형적이기 때문에 입자의 크기가 작을수록 입자를 활성화 시키려면 과포화도가 더 높아야 한다. 3 nm의 입자는 과포화도가 수백 % 이상이어야 하며, 과포화도가 이보다 높을 때에는 기체들이 응결핵 없이도 자체 응축되기 때문에 3 nm 이하의 입자를 CNC로 검출하는 것은 문제가 있다. 따라서 3 nm가 CNC로 검출하는 최소 크기의 입자로 보는 것이 타당하다. Stolzenburg and McMurry (1991)는 3 nm보다 작은 입자의 검출 효율을 높이기 위한 디자인을 고안하였다.<sup>73</sup> 압력은 열과 질량 전달에 영향을 주기 때문에 정류형 CNC의 효율에 영향을 준다.<sup>74-75</sup> 40 mbar (약 21.5 km 높이의 압력 수준) 압력에서 작동하는 기기도 개발된 바 있다.<sup>74</sup>

구름 응결핵 계수기(Cloud condensation nuclei: CCN) 계수기는 특정 과포화도에서 물방울이 응축되어(즉, 활성화) 구름 방울로 변환되는 입자의 농도를 측정한다. CCN 농도는 에어로솔의 크기 분포와 구성에 따라 다르다.<sup>76-77</sup> 직경이  $\sim 0.04 \mu\text{m}$ 로 작은 입자는 구름 응결핵으로 작용한다. CCN 측정은 인간 활동에 의해 생성된 입자가 대기에 주는 영향을 평가하는데 중요하다. 일례로 대기 중 황산염 에어로졸 생성의 상당 부분은 구름 방울 안에서 일어나고<sup>78</sup> 입자상 오염물질은 구름 알베도를 증가시킴으로써 지구에 도달하는 광량(에너지)을 감소시키는 역할을 한다.<sup>79</sup> 이러한 현상을 설명하기 위한 모델을 개발할 때 대기 입자상 물질의 특성과 구름 방울의 수와 크기와의 상관관계를 알아야 한다.

수백 %의 과포화상태에서 다양한 유체가 사용되는

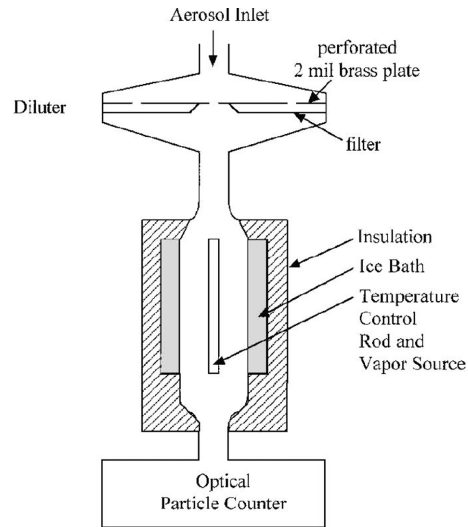


Fig. 5. Schematic diagram of a steady-flow, thermal gradient diffusion chambers. \*source: Rosen et al., 1974

CNC와는 달리, CCN은 단지 물만 이용하여 구름 형성을 위한 과포화도(0.01이하-1%)에 도달한다. 입자의 크기가 작을수록 이를 활성화하기 위한 포화도는 더욱 높아진다. CCN 계수기 디자인을 결정하는 파라미터는 포화도, CCN 농도와 포화도 사이의 관계를 측정하는 방법, 그리고 입자가 성장하는 데 필요한 시간(예를 들면 0.01%의 과포화도를 위한 평형에 도달하려면 100초)등 이다. 대부분의 CCN 기기는 열경사도 확산 챔버(thermal gradient diffusion chambers)를 이용하여 원하는 과포화 상태를 얻는다. 1980년 미국 네바다주 레노(Reno)에서 제3차 국제 CCN 비교 워크숍이 진행되었는데 해당 시기에 사용되었던 거의 모든 CCN 기기들이 비교연구에 참여하였다. 9개의 정류 열 기울기 확산 구름 챔버, 5개의 연속흐름 확산 구름 챔버 및 4개의 등온 안개 챔버와 2개의 확산관 방법의 기기가 참여하여 CCN 성능비교 결과를 발표하였다.<sup>66</sup>

등온 안개 챔버(Isothermal haze chamber: IHC)는 포화도가 낮은 조건(0.015~0.15%)에서 활성화된 CCN을 측정하는데 이용된다. 이 방법은 입자를 활성화하기 위해 필요한 과포화도와 100% 상대습도에서의 입자 크기 사이의 관계를 기반으로 하고 있다. IHC에서는 시료를 상대습도 100%에서 일정시간 이상 노출한 후 에어로솔의 크기 분포를 측정한다. 입자 크기 분포 측정에는 주로 광학 입자계수기(Optical particle counters: OPC)가 이용된다. 따라서 입자크기와 농도를 정확히

측정하기 위해서는 OPC 결과의 정확성이 확보되어야 한다. 그러나 광학입자계수기 내에서 입자가 데워져서 휘발하여 발생하는 오차와 물과 입자표준물질 사이의 굴절률 차이에서 기인하는 오차에 의해 OPC 측정의 오차는 피할 수 없는 측면이 있다. 이 방법의 장점은 1회 측정으로 특정 범위 내에서 활성화된 물방울의 스펙트럼을 얻을 수 있다는 것이다. 이 방법에 적합한 과포화도 범위는 광학적으로 검출할 수 있는 물방울의 최소 크기에 의해 결정된다.

확산관(diffusion tube)은 과포화도 0.04~0.3% 내에서 작동한다.<sup>80</sup> 이 방법에서는 가열된 관 벽을 물로 적시고, 내부에 공기를 일정한 흐름(steady flow)으로 통과시킨다. 이때 수증기는 열보다 빠르게 확산하므로 튜브 중앙의 에어로솔이 과포화된다. 튜브 내에서 입자 위치에 따라 과포화도가 달라지는데, 포화도가 튜브 내 반경 방향 및 축 방향 포화비 프로파일은 입구의 상대습도와 튜브 벽과 유입되는 에어로솔의 온도 차이에 의해 결정된다. 포화비 프로파일은 작동 조건에 따라 다르지만, 이론적으로 계산이 가능하다. OPC는 확산 관 출구 쪽에 배치하여 물방울 분포를 측정한다. 조성을 알고 있는 입자의 활성화와 성장에 관한 이론을 OPC 데이터에 적용하여, 작동 조건에 해당하는 효율적인 평균 과포화도에서 CCN 농도를 추정한다. 이 방법의 한계는 입자의 조성을 알아야 하고, 과포화 범위를 스캔하는 시간이 길다(~45분)는 것이다.

정류 열 기울기 확산 구름 챔버(Static thermal gradient diffusion cloud chambers) 이 기기는 서로 다른 온도를 유지하고 있는 두 개의 젖은 표면 사이의 공기(정류)의 두 표면 사이의 특정 지점에서 최고 과포화도를 나타내는 원리를 이용한다. 사진이나 광학적인 기술을 이용하여 이 피크 위치에 있는 물방울 농도를 센다. 온도 기울기를 달리하면서 기기를 작동 하면서 CCN과 과포화도 사이의 관계를 측정한다. 실질적으로 측정은 과포화도 0.1~1.0% 범위로 제한된다. 이 방법의 한계는 열적 안정화에 필요한 시간 때문에 과포화 범위에서 측정하려면 오랜 시간이 걸린다. 제 3차 CCN 국제 비교 워크숍에 참여한 9종의 열 기울기 기기의 분석 결과는 20% 내에서 일치하고, 1% 과포화도에서는 10% 이내에서 일치하였다.<sup>66</sup>

연속 흐름 확산 구름 챔버(Continuous flow diffusion cloud chamber: CFDC)는 서로 온도가 다르고 젖어 있는 평행한 두 판 사이에 공기를 연속적으로 흘려주면서 측정을 한다. 정류 확산 챔버와 마찬가지로 두 평행한 판 사이 특정 지점에서 과포화도가 피크값을

가진다. OPC를 이용하여 흐름 축 방향으로 이 피크 과포화상태에 노출된 물방울 농도를 측정한다. CCN 농도와 과포화도의 관계를 파악하기 위해 온도 차이 조건을 달리하면서 측정을 한다. 이 방법도 측정 시간이 긴 단점이 있다. 제3차 CCN 국제 비교 워크숍에 참여한 5개 기기를 비교분석한 결과는 15% 범위 내에서 일치하였다.<sup>66</sup> CCN-과포화도 스펙트럼을 빠르게 측정할 수 있는 몇 가지 CCN 분광기가 개발되었다. Radke 등은 동시측정이 가능한 4개의 연속흐름 확산 구름 챔버를 장착하여, 0.1~1% 범위에서 각각 포화비를 다르게 하여 거의 실시간으로 CCN을 측정하였다. 이 기기는 빠른 측정이 요구되는 비행 측정을 위해 개발되었다.<sup>66</sup>

CCN 계수기는 상용화된 표준 시스템이 없고 대부분 현장보다는 실험실에서 사용하는 수준이다. 비교분석 워크숍에서 특정한 기기가 정확하다는 것은 파악되었으나, 서로 다른 그룹들 사이의 측정결과를 직접 비교하는 것이 적절한지에 대한 논란이 남아있다. 더욱이 대기가 구름을 형성하려면 과포화 상태에 도달해야 하는데, 기기를 이용한 CCN 측정에 이용하는 기기마다 적절한 과포화 범위가 다르기 때문에 직접 성능비교를 하는 것은 무리이다.

#### 4. 화학조성 분석방법

입자의 화학조성을 알기 위해서 채취한 시료를 실험실에 옮겨 화학분석을 수행하기 때문에 채취부터 분석까지 시간이 지체된다. 대기 시료는 이 과정에서 화학조성이 변할 수 있기 때문에, 실험실의 분석결과가 실제 대기에서의 화학조성과 같다고 할 수 있는지에 대한 근본적인 문제가 항상 존재한다. 이러한 한계를 극복하기 위해 실시간 분석법의 개발이 활발하게 진행되어 왔다. 다른 한편으로는 개별 입자 하나를 분석하는 접근 방법도 활발하게 진행되고 있는데 특히 오염원 추적을 위해 좋은 접근 방법이다.

##### 4.1. 레이저 마이크로프로브 질량분석법(Laser microprobe mass spectrometry: LAMMS)

레이저 마이크로프로브 질량 분석법은 지지체(substrate)에 포집한 입자 분석에 적용할 수 있는 방법으로,<sup>81-82</sup> 고 출력 펄스 레이저를 입자에 쬐어 쪼갠 이온을 질량분석법으로 분석한다. LAMMS는 입자 하나에 들어있는 ppm 수준의 금속을 검출할 수 있고,<sup>83-84</sup> 질산이온과 황산이온을 포함한 무기화학종을 구분할

수 있다.<sup>85</sup> 또한 어떤 물질이 표면에 있는지 입자 내부에 있는지도 구분할 수 있다.<sup>86,87</sup> LAMMS는 미량 유기물을 검출하는 데에도 이용된다.<sup>88-89</sup> LAMMS는 분석 전 입자가 진공에 노출되므로 화학반응이나 휘발에 의한 조성 변화 가능성이 있다.

#### 4.2. 전자 현미경 (Electron microscopy)

개별 입자의 크기와 모양을 측정하는 방법으로 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy: SEM)이나 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy: TEM) 등이 사용된다. 이 방법은 입자의 형태와 크기 뿐 아니라 원소 조성에 대한 정보도 알 수 있다. 입자를 필터나 임팩터 충돌판에 포집하고, 진공에서 고속의 전자로 충격한다. 전통적으로 이 방법은 낮은 압력(SEM은  $10^{-3}$  Pa, TEM은  $10^{-5}$  Pa)과 빔 세기가 높은 조건(TEM)에서 시료를 분석하기 때문에 초미세 입자나 휘발성 성분 등은 변화가 커서 정확한 관측이 어렵다. 극저온 시료 홀더를 이용하고 가능하면 큰 입자 분석에 적용함으로써 이러한 단점을 극복할 수 있다.<sup>90</sup>

원소 조성은 전자충격을 받은 입자가 방출하는 x-선 스펙트럼으로부터 얻는다. 얇은 창이나 창이 없는 검출기를 사용하면 소듐 보다 큰 원소를 모두 검출할 수 있고, 입자 크기보다 작은 파장의 전자빔을 이용하면 해당 원소가 내부에 있는지 입자 표면에 있는지도 알 수 있다. 입자의 오염원을 밝히기 위해서는 입자의 총량적인 값이나 평균적 특징 보다는 개별입자의 특성이 중요하기 때문에 오염원 추적을 위한 연구에서 전자현미경이 활용되는 경우가 많다.<sup>91-93</sup>

Andreae (1986)은 먼 바다의 에어로솔 내부는 실리카산과 소금이 섞여있고, 구름과 혼합되어 있음을 확인하였다.<sup>94</sup> Sheridan 등(1994)은 저층 대기에서 발견된 입자들은 지각의 성분에 황산염이 코팅된 형태이지만 성층권의 입자는 이와 다르다는 것을 밝혔다.<sup>95</sup> McInnes 등(1994)은 대양의 대기에서 발견된 입자들의 염화염이 황산염으로 대체되어 있다는 것을,<sup>96</sup> McMurry 등(1996)은 도시 지역의 수분이 풍부한 입자들은 황도 풍부하다는 것을 밝혔다.<sup>97</sup>

전자 현미경 방법의 한계는 통계적으로 유의미한 데이터를 얻기 위해서는 많은 수의 입자 분석이 필요하고 따라서 분석에 많은 시간이 소비된다는 것이다. 이를 극복하기 위해 많은 양의 입자를 처리할 수 있는 자동분석 시스템도 개발되었다.<sup>81</sup> X-선 마이크로 분석으로 정량분석을 하는 경우 표준물질 사용에 어려움이 있다. 일부 연구그룹들은 원소의 정량 분석 시

표준물질이 필요 없는 방법을 제안하였다.<sup>98-99</sup> 그러나 균일한 크기의 입자 측정에서조차도 표준물질을 사용하지 않는 방법은 78% 이상의 오차를 나타내었다.<sup>99</sup>

이 방법은 진공 상태에서 전자빔에 의해 입자가 가열되기 때문에 휘발성 성분의 손실이 발생한다.<sup>100</sup> 예를 들면 휘발성이 상대적으로 큰 질산염은 입자상에 높은 농도로 존재하지만, 이 방법의 X-선 분석에서 전혀 검출되지 않았다.<sup>101</sup> 원소의 손실은 화학종에 따라 다른데, 황산 방울의 손실은 황산염에서의 손실보다 더 크다.<sup>99,102</sup> ESEM (environmental scanning electron microscope)은 기체압이 5 torr 이상인 상태에서 분석할 수 있기 때문에 휘발에 의한 성분 손실을 일부 방지할 수 있다.

전자현미경 분석을 위한 적절한 지지체의 선택도 중요한 이슈이다. 이상적으로 지지체는 대기 입자분석에 방해가 되는 어떤 원소도 포함하지 않아야 하는데, 모든 원소 분석에 적합한 이상적인 지지체가 현재로서는 없다. 베릴륨은 원자질량이 작아 X-선 분석을 방해하지 않기 때문에 적절한 지지체가 될 수 있으나, 독성이 있고, 산성인 황산염 입자들은 베릴륨과의 상호작용으로 인해 베릴륨 지지체를 사용할 경우 검출할 수 없다.<sup>99</sup> 탄소를 포함하는 템블레인을 시료 포집에 이용하는 경우가 많은데, 이 경우 탄소 함량 분석은 할 수 없다.

전자현미경이 위와 같은 한계를 가졌음에도 불구하고, 대기 입자상 물질의 조성, 오염원, 대기화학(변화 과정)에 대한 중요한 정보들을 제공하고, 미세입자의 입자 하나를 분석하여 형태와 조성에 대한 정보를 제공한다. 전자현미경 분석을 위해 시료를 채취하는 과정은 상대적으로 간단하고 저렴하기 때문에 전자현미경은 미래에도 중요한 분석 도구가 될 것이다.

#### 4.3. 금속성분의 분석

미량 원소의 분석법은 파괴분석과 비파괴분석의 두 가지로 나뉜다. 파괴분석법이 더 흔히 사용되며, 입자를 산이나 염기로 완전히 분해하는 과정(digestion)을 거친다. 산분해한 시료를 후연로 원자흡광분광법(Graphite Furnace-Atomic Absorption Spectroscopy: GF-AAS) 유도결합 플라즈마 광학분광법(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy: ICP-OES)등으로 분석한다.<sup>103-105</sup> 검출한계가 낮아야 하고 방해스펙트럼의 제거가 필요한 경우에는 고분해능이나 충돌·반응 용기와 결합한 유도결합플라즈마 질량분석법(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry:

ICP-MS)이 유용하다.<sup>106-109</sup>

비파괴분석법은 필터에 포집된 입자를 분해하지 않고 그대로 분석하는 방법이다. 에너지 분산 혹은 파장 분산 형광 X-선 분광법(X-ray fluorescence: ED-XRF or WD-XRF)과<sup>110-111</sup> 양성자유도 X-선 방출분광법(Proton Induced X-ray Emission: PIXE)이 주로 검출 방법으로 사용된다. PIXE가 더 흔히 사용되는데, 양성자 빔을 가속하기 위한 가속기가 필요하다.<sup>27,106</sup> 방사성 원소 분석에는 중성자방사화 분석법(Neutron Activation Analysis: NAA)이 사용된다. SEM과 결합한 XRF 즉, SEM/EDX는 판에 침적된 입자 분석에 사용되거나,<sup>112</sup> 다단 임팩터로 포집한 마이크론 이하의 입자분석에 사용되어 왔으나 최근에는 산업 활동에서 방출된 단일 입자에 포함된 원소를 규명하는데 이용된다.<sup>113</sup> 국내에서도 노철언 교수 연구팀이 매우 얇은 창(EDX 검출기를 이용한 low-Z particle electron probe micro analysis (EPMA)를 이용한 단일 입자 분석법을 적용하여 2001년 서울 대기와 2004년 서울 시내 한 지하철역과 인근 시내에서 포집한 입자상 물질을 분석하여 오염원 추정에 활용한 바 있다.<sup>114-115</sup>

#### 4.4. 실시간 분석(Real time analysis)

대기 중 입자상 에어로졸을 실시간으로 분석하는 방법 중, 신뢰도가 충분히 높은 방법은 현재까지는 없다고 볼 수 있으나, 계속해서 연구와 개발이 진행되고 있어 성과가 기대되는 분야이다. 현장에서 입자성 황산염, 질산염, 탄소 농도 등을 분석하는 방법이 활발히 개발되어 시험 가동했으나, 아직까지 안정적으로 사용할 수 있는 상용화된 기기는 없다. 질량분석법을 기반으로한 분석법들이 현재로서는 가장 많이 개발되고 있는 실시간 분석방법이라고 할 수 있다.

실시간 입자성 질소-황 성분 분석법 몇몇 연구팀에 의해 현장에서 실시간으로 입자상 황 농도 측정을 위한 방법이 개발되었다. 대부분은 불꽃 광검출기(flame photometric detectors: FPD)를 이용하는 것으로, 수소 불꽃에서 여기된 상태의 S<sub>2</sub> 분자가 방출하는 ~394 nm의 빛을 검출한다.<sup>116-117</sup> FPD는 원래 기체상 황 화합물 검출을 위해 고안되었으나 입자상에서 발생한 황도 검출할 수 있다. FPD가 입자상 황을 검출하는 시간은 1분 미만이고, 검출한계는 1 µg·m<sup>-3</sup>이다.

FPD는 입자상과 기체상 황을 모두 검출하기 때문에 불꽃에 입자 분석을 하려면 시료를 분무하기 전에 기체를 제거하여야 한다. 황을 함유한 기체를 측정하기 위해서 디누더를 사용하여 방해하는 기체를 제거

한다. 입자와 기체를 동시에 분석하는 방법이 제시되었는데, 약 0.2 Hz로 회전하는 정전기형 침전기를 사용하여, 침전기를 켜면 기체만 선택적으로 측정되고, 침전기를 끄면 입자와 기체를 모두 측정하는 방식이다.<sup>118</sup>

FPD를 이용하여 황산염을 화학종별로 구분하여 측정할 수 있다. 분석 장비 앞에 온도를 다르게 세팅할 수 있는 가열기를 달아 입자를 가열기에 통과시킨다. 온도를 71, 142, 190 °C로 맞추면, 이는 각각 황산, 황산암모늄염, 내화성 황이 휘발하는 온도이기 때문에 이들을 구분하여 분석할 수 있다. Allen 등(1984)은 대기 입자를 FPD에 주입하기 전 120 °C까지 가열하면 황산염으로부터 황산을 제거할 수 있다고 보고하였다. 휘발성 성분은 디누더를 이용해 제거하고, 남은 입자만 황 모니터로 측정할 수도 있다.<sup>119</sup>

Jaklevic 등(1981a)은 XRF에 의해 입자상 황의 농도를 측정하기 위한 자동 샘플러를 개발하였는데, 이 방법은 1시간의 포집으로 0.1 µg·m<sup>-3</sup>까지 검출할 수 있다.<sup>120</sup> Camp 등(1982)은 다섯 가지 FPD 검출기와 Jaklevic 등의 XRF 방법 이용하여 동시 분석을 진행하여, 모든 시료에 대해 여러 가지 방법으로 얻은 측정값 사이의 상관성이 높다는 것을 밝혔다.<sup>121</sup> 이들의 측정 결과에서 사용한 여섯 가지 기기 중 네 가지 방법의 평균은 ±5% 이내에서 일치하는 결과를 보였다. Suh 등(1994)은 FPD 방법(CSTS-연속 황산염 분석기)을 Harvard/EPA 환상 디누더 시스템(Harvard/EPA annular denuder system: HEADS)과 마이크로 임팩터(Micro-Orifice Impactor: MOI) 등과 동시분석을 실시하여, 연속 분석법인 CTS가 그렇지 않은 다른 두 분석법 결과와 상관성이 높고 허용할 수 있는 수준의 오차범위 내에서 잘 일치한다고 보고하였다.<sup>122</sup>

Stolzenburg and Hering (1999)은 입자상 질산염의 농도를 자동 분석하는 시스템을 개발하였다.<sup>123</sup> 0.1 µm 이상의 입자를 95% 이상 포집할 수 있는 임팩터를 이용하여 입자를 포집한 다음, 시료의 튀어오름을 막기 위해 습기를 가하고, 포집된 시료를 화학발광 질소 산화물 분석기로 기화시킨다. 연구팀은 남부 캘리포니아 지역에서 이 방법으로 입자상 질산염의 농도를 측정하여 디누더-필터법의 결과와 잘 일치함을 보였다. 검출한계는 유속 1 L·min<sup>-1</sup>으로 8분간 채취할 때 0.7 µg·m<sup>-3</sup>에 해당하는, 약 5 ng이다. 검출한계는 바탕값 수준과 바탕값의 변화에 따라 다른데 바탕값이 낮고 일정 할수록 검출한계는 낮아진다.

이온크로마토그래프(ion chromatograph: IC)를 이용하

면 기체나 입자상 물질을 준 연속적(semicontinuous)으로 측정을 할 수 있다. IC를 이용하여  $PM_{2.5}$  중의 수용성 이온성분과 유기탄소를 분석하였더니 질량의 대부분을 설명할 수 있는 것으로 나타났다.<sup>124</sup> Simon과 Dasgupta (1995a)는 두 개를 평행하게 세워 연결한 습식 디누더를 IC와 연결하여 기체상  $HNO_2$ 와  $HNO_3$ 를 분석하였다.  $HNO_2$ 와  $HNO_3$ 의 검출한계는 각각 110, 230( $\times 10^{-15} L \cdot L^{-1} \cdot air: ppq$ )로 낮았다. 이들은 또한 기체 응축 에어로솔 시스템을 IC와 연결하여 입자상 황산염, 아질산염, 질산염을 분석하였다. 시료채취 시간을 8분 간격으로 할 경우 이 방법의 검출한계는 황산염이  $2.32 ng \cdot m^{-3}$ , 아질산염이  $0.6 ng \cdot m^{-3}$ , 질산염이  $5.1 ng \cdot m^{-3}$ 이었다.<sup>125-126</sup> Khylstov 등(1995)은 입자상 암모늄, 황산이온, 질산이온 및 염화이온을 스팀 응축으로 포집한 후 자동으로 IC를 이용하여 분석한 결과를 발표하였는데 이 방법의 검출한계는  $0.7 \mu g \cdot m^{-3}$ 이었다.<sup>127</sup> Buhr 등(1995)은 질산 포집을 위한 습식 디누더와 입자 포집을 위한 파이렉스 프리트를 결합하여 입자상 질산과 황산 이온 및 기체상 질산을 분석하였다.<sup>128</sup> Zellweger 등(1999)은 Dasgupta 그룹의 방법을 개선하여 이산화질소의 방해를 줄이는 방법을 제안하였다.<sup>129</sup> Karlsson 등(1997)은 젖은 지지체를 장착한 단일 단계 임팩터로 직경이  $0.4 \mu m$ 보다 큰 입자를 포집하여 IC를 이용하여 반 연속적으로 황산 이온과 질산 이온을 분석하였고, 이 방법을 크기별로 포집한 입자상 물질의 연속 분석에도 적용하였다.<sup>130</sup> 이 방법은 휘발성 기체와 입자상 물질을 동시 분석하는데 적용할 수 있기 때문에 실제 대기 중의 농도를 시간별로 알 수 있게 해주었기에 응용 가능성이 높다. 국내에서는 이등수 교수 연구팀이 확산 디누더 혹은 스크리버를 IC에 연결하여 대기 중 기체상  $SO_2$ , 암모니아와 아민 및 수용성 기체 분석에 적용한 바 있으나 입자상 물질의 실시간 분석에 적용한 사례는 없다.<sup>50-52</sup>

이러한 긍정적인 결과에도 불구하고 이러한 연속분석법은 널리 사용되지 못하고 있다. 검량선이 상대 습도나 압력에 민감하고 낮은 농도에서 신뢰할 만한 측정을 위해서는 충분한 지식을 갖춘 숙련된 전문 인력이 관리해야 하는 제한이 있기 때문이다. 이러한 연속분석법이 일상적으로 사용되려면 기술개발이 선행되어야 한다.

실시간 단일 입자 질량 분석법(Real-time single-particle mass spectrometry) 몇몇 연구진들은 현장에서 대기 입자를 펌프로 유입시켜 실시간으로 입자 하나 하나를 분석할 수 있는 질량분석법을 개발하였다. 이

방법은 에어로솔의 압력을 빠르게 낮추어 입자 빔을 형성하고, 고출력 펄스 레이저로 입자를 충격하여 이온을 생성한 후 질량분석기로 이를 분석한다.<sup>131-133</sup> 최근 5년 동안 이 기술은 북미와 유럽의 연구진에 의해 빠르게 발전하였다.<sup>134-135</sup> 이 방법은 LAMMS의 기본적으로 비슷하며, 현재까지 입자 표면에 코팅된 성분,<sup>136</sup> 화합물의 화학종<sup>137</sup> 및 산화 상태<sup>138</sup> 등에 대한 실시간 분석 결과를 생산하였다. 이 방법에서도 입자를 분석하기 전에 진공상태에 도입해야 하기는 하지만, 저압 상태에서 머무르는 시간은 일반적으로  $\sim 1 ms$  정도이기 때문에 약간의 물은 증발할 수 있으나 휘발로 인한 손실을 피할 수 있다. 또한 입자를 실시간으로 분석하기 때문에 비행 측정에서 시간에 따라 변화하는 현상을 관측하기에도 적합하다.

최근 몇 년동안 단일 입자 질량분석법으로 독일의 뒤셀도르프, 미국 LA의 로키산맥, 호주의 케이프 그룹 등에서 현장 분석에 적용되어 대기 중 입자상 에어로솔에 대한 새로운 정보들을 알게 되었다. Hinz 등은 1차입자의 주된 화학성분이 무엇인지 파악하기 위해 데이터의 주성분 분석(principal component analysis)을 통해 오염원을 규명하였다.<sup>138-139</sup> Murphy 등(1997a, b)은 록키산의 에어로졸 중 황산 이온과 질산 이온은 자주 서로 다른 입자에서 발견되며, 유기물은 모든 입자에 존재한다는 것을 밝혔다.<sup>140-141</sup> Liu 등은 산불이 일어났을 때 입자분석을 통해 이 방법이 대기 입자를 크기별/조성별 상관관계를 구분해낼 수 있음을 밝혔다.<sup>142</sup> Murphy 등은 대부분의 황산염을 함유한 입자들은  $0.16 \mu m$  정도로 작고, 해염을 포함하고 있다는 것을 밝혔다.<sup>140</sup> 이것은 이 지역에서는 해염이 구름을 형성하는 응축핵 역할을 하는 것을 의미한다. 각 입자의 황산이온은 할로젠 이온과 역의 상관관계를 보이는데 이는 해염의 대기 중에 머물면서 할로젠이 황산염으로 대체되는 것을 의미한다.

비교적 최근에 진행되는 연구는 비행시간 질량분석기(aerosol time-of-flight mass spectrometry: ATOFMS)로 입자의 조성을 분석하는데, Sanderson 등(2014)은 지난해 ATOFMS를 이용한 초미세 입자 조성분석연구 동향을 자세히 보고한 바 있다.<sup>143</sup> 이 방법은 입자를 기기에 유입 시킨 후, 증발과 이온화 과정을 거쳐 비행 시간 질량 분석으로 검출하는 것이다. 주로 레이저로 입자를 충격하여 이온화시키는 방법을 채택하고 있다. 특히 이 방법은 대기 입자 중금속 성분 분석에 효과적이며, 대기 입자의 횡적·종적 프로파일을 파악하여 대륙 수준에서 공기 오염의 영향을 평가하는 데

유용하게 사용될 수 있다(Snyder, 2009).<sup>144</sup> ATOFMS 방법에서는 입자가 200 nm 이하로 작으면 검출효율이 급격히 떨어지기 때문에 입자통과 효율(transmittance efficiency)을 높이는 것이 중요하다. Zauscher 등(2011)은 관 내에서 수증기 응축을 이용해 입자를 성장시켜 38 nm의 입자까지 검출하는데 성공하였고,<sup>145</sup> Toner 등(2006)은 공기역학적인 초점 렌즈 시스템(aerodynamic lens system)을 활용하여 입자통과 효율을 향상시키는 방법으로 디젤과 휘발유 엔진에서 배출되는 입자의 오염원 규명에 활용하였다.<sup>146</sup> 이 방법으로 수 농도, 크기 분포, 비구면 계수, 및 입자 밀도 등 대기 입자의 물리적 특성 분석에도 활용될 수 있다.<sup>147-148</sup>

ATOFMS에서는 입자 크기에 따라 크기 측정을 위한 펄스 레이저를 달리해야 한다. 0.2  $\mu\text{m}$ 보다 큰 입자는 저출력 연속파동(cw) 레이저로 충격하여 이때 발생한 산란광으로 이온화에 필요한 고출력 펄스 레이저를 작동하는 데 이용한다. Prather의 연구에서는 일정한 거리를 두고 떨어져 있는 두 개의 저출력 cw 레이저 빔 사이에 비행시간을 이용하여 입자의 속도를 측정하고, 이것으로 입자의 크기를 추정하는 방법을 사용하였다. 이와 같은 방법으로 입자의 속도로부터 얻은 크기는 산란광의 세기로부터 계산한 값보다 더 정확하다. 0.2  $\mu\text{m}$ 보다 작은 입자는 빛의 산란으로부터 측정하기가 쉽지 않다. Reents 등(1995)과 Carson 등(1997)은 펄스 레이저를 최고 속도로 발사하여  $\sim 0.01 \mu\text{m}$  수준으로 작은 입자를 검출하는데 성공하였다.<sup>136,149</sup> 이 방법에서는 레이저를 쬐인 부분에는 존재하는 입자가 매우 적은 양이기는 하지만, 이러한 방법으로 개별 초미세 입자에 대한 중요한 정보를 얻기에는 충분하다. 이러한 측정은 크기에 대한 직접적인 정보는 주지 못하지만, 미분형 이동도 분석기(differential mobility analyzer)와 결합하여 크기를 알고 있는 입자만 공급해 줌으로써 초미세 입자의 크기와 화학조성을 동시에 알 수 있다.<sup>70,136</sup>

## 5. 국내 연구 동향

2000년대 이후 국내 대기 입자상 에어로솔 관련 연구는 주로 현장적용 후 데이터를 해석하는 쪽에 집중되어 있고, 분석방법의 평가나 개발과 관련된 연구는 상대적으로 적었다. 분석방법과 관련해서는 입자상 물질 채취기로서 챔버의 특성 분석,<sup>150</sup> PM<sub>10</sub> 자동 측정기의 비교 평가,<sup>151</sup> 필터 사용에 따른 오차 분석,<sup>152</sup> 분석방법의 불확실성 추정,<sup>153</sup> 그리고 최근에 발표된 입자

상 물질의 수 농도 측정 결과로부터 질량 농도를 추정하는 방법에 대한 연구<sup>154</sup> 등이 있다.

반면, 대기 입자의 물리적 특성이나 화학조성에 대한 논문들은 2000년 이후 발표된 것만도 백 여편에 이른다. 제주지역은 배경 지역에 가까워 입자의 장거리 이동에 관련된 연구에 적절한 지역으로 평가되면서 90년대 이후 이 지역에서 대기 중 입자상 물질의 특성과 화학 조성에 대한 연구결과들이 계속 발표되고 있다. 홍삼범 등(2010)은 2001년 1월~2004년 6월 기간의 제주도 한라산 1,100고지와 고산지역에서 총부유물질(Total Suspended Particles: TSP) 중 이온 성분을 분석하여, 청정지역으로 알려진 1,100고지의 입자상 물질은 장거리 이동물질의 영향을 지배적으로 받고 있음을 확인하였다.<sup>155</sup> 이순봉 등(2010)은 2005~2006년 약 2년 동안 PM<sub>2.5</sub>중 수용성 이온 성분을 분석하여, 중국에서 바람이 불어올 때 이온 성분의 농도가 높아짐을 밝혔고,<sup>156</sup> 2008년 3월~12월 10개월 동안 고산측정소에서 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 물질을 분석하여 그 수준이 각각 평균 37.6  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 과 22.9  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 으로 그다지 낮지 않다는 것을 밝혔다. 또한 이 지역 입자상 오염 물질은 중국에서 공기가 유입될 때 높아지고, 태평양에서 유입될 때 낮아진다는 것을 확인하였다.<sup>157</sup> 강창희와 허철구(2014a, b)는 2010년 3월부터 약 10개월간 대기 중 수용성 입자의 성분과 수 농도를 측정하여, 94%의 입자상 물질은 0.25-0.45  $\mu\text{m}$  크기에 분포되어 있고, 주로 인위적인 발생기원을 가진다고 보고하였다.<sup>158-159</sup>

부산과 경남지역에서도 여러 연구팀에서 입자의 화학 성분과 특징에 대한 연구를 진행하였다. 전병일과 황용식(2014)은 부산에서 2010-2012년까지 3년간 봄철의 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 질량 농도와 ICP-AES와 ICP-MS를 이용한 금속 성분 분석과 IC를 이용한 수용성 이온의 분석결과를 발표하였다.<sup>160</sup> 이 결과에 따르면 수용성 이온이 PM<sub>2.5</sub>의 34-58% (평균 43%), 금속성분이 약 14%, 해염이 약 14% 정도 차지하였다. 전병일(2010)은 2006-2008년 3년 동안 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 질량 농도를 측정하여, PM<sub>10</sub>의 농도는 감소하는 경향을 보이지만 PM<sub>2.5</sub>의 변화는 크지 않다고 보고하였다.<sup>161</sup> 서정민 등(2004)은 2002년 5월부터 1년 간 밀양과 창원 지역 PM<sub>10</sub>의 질량 및 ICP-MS와 IC를 이용한 금속 및 수용성 이온 분석 결과를,<sup>162</sup> 박정호 등(2014)은 2012년 초부터 약 1년 동안 진주지역 대기 중 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 질량 농도를 TEOM(Tapered Element Oscillating Microbalance) 분석한 결과를,<sup>163</sup> 서정민 등(2007)은 2004년부터 2년 동안 ICP-MS를 이용하여 PM<sub>10</sub>과

PM<sub>2.5</sub>의 원소분석 결과를 발표하여 입자상 물질의 특성과 오염수준 평가에 기여하였다.<sup>164</sup>

성민영 등(2015)은 서울과 대전의 환경부 권역별 집중측정소에서 2011년부터 2년 동안 중량 농도법으로 측정된 PM<sub>2.5</sub>의 질량 농도와 EDX를 이용한 원소분석 결과를 발표하였는데, PM<sub>2.5</sub> 농도 범위는 서울 2.7~125.0  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 대전 3.4~152.2  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 이고, 평균 농도는 서울 27.3  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 대전 30.0  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 로 대전이 약간 높은 수준을 보였다. 계절별로는 겨울에 높고 여름에 낮은 특징이 뚜렷하게 나타났다.<sup>165</sup>

집중분석을 통한 고농도 사례에 대한 연구도 활발히 진행되었다. 박중성 등(2015)은 2014년 2-3월 황사기간 동안 발생한 고농도 사례를 분석하기 위해 HR-ToF-AMS(high resolution time-of-flight mass spectrometer)를 이용하여 1  $\mu\text{m}$  이하 초미세입자를 입자 크기별로 실시간 화학성분 분석하였다.<sup>166</sup> 그 결과를 토대로 사례별 화학조성의 특성을 발표함으로써 HR-ToF-AMS이 미세입자의 오염원 추정을 위한 방법으로서 방법의 가능성을 확인하였다. 현동립 등(2014) 제주 고산에서 연무 발생했을 때 조대입자는 2-4 배, 미세입자는 3-6 배 증가한다고 보고하였다.<sup>167</sup> 김원형 등(2007) 1998-2004년까지 7년 동안 제주 1,100고지의 PM<sub>2.5</sub> 중 이온 성분 분석과 역계적 분석 결과로부터 중국에서 이동된 공기의 영향을 받을 때 이온 성분의 농도가 증가한다고 보고하였다. 특히 황사 시 입자상 이온의 농도 증가가 뚜렷하다고 보고하였다.<sup>168</sup>

국내에서 고농도 사례연구는 주로 황사와 관련하여 진행되었는데, 이미숙과 정진도(2012)는 2003년 10월 강릉에서 PM<sub>1.0</sub>, PM<sub>2.5</sub> 및 PM<sub>10</sub> 등 크기별 질량 농도를 측정하여, 황사가 발생했을 때 입자의 질량 농도가 7 배 이상 증가하는데, 특히 조대입자의 증가가 뚜렷하다고 보고하였다.<sup>169</sup> 정운선 등(2014)은 2010년 3월 부산에서 극심한 황사 때, 기상관측 자료, 환경부의 질량 농도, 및 PM<sub>10</sub>과 그 원소분석 결과를 토대로 0.5-10  $\mu\text{m}$  입자는 증가하고 0.3-0.5  $\mu\text{m}$  입자는 오히려 감소함을 밝혔다.<sup>170</sup> 또한 역계적 분석결과로부터 해당 황사는 몽골과 고비사막에서 발원된 것이라고 보고하였다. 조창범 등(2013)의 2005-2007년까지 3년 동안 백령도 관측자료,<sup>171</sup> 최효 등(2008)의 2004년 3월 강릉지역의 입자농도 분석자료<sup>172</sup> 및 이영재 등(2014)의 2013년 3월 광주지역의 관측 자료<sup>173</sup>에서 공통적으로 황사가 발생했을 때 조대입자(PM<sub>10</sub>)의 증가가 두드러지나 미세입자(PM<sub>1.0</sub>, PM<sub>2.5</sub>)에서는 그렇지 않은 것으로 나타났다.

입자상 물질의 장기 추세에 관한 연구 결과는 많지 않다. 김동술 교수팀은 2000-2009년 10년 동안 기상청 베타 게이지를 이용한 PM<sub>10</sub>과 NO<sub>2</sub> 모니터링 자료를 분석하여 대기질은 강수나 바람과 같은 기상 조건의 영향을 크게 받으나, 수도권의 대기질이 지난 10년 동안 크게 향상된 것으로 평가하였다.<sup>174</sup> 김기현(2014)은 1991년부터 2012년까지 서울, 부산, 대구, 광주 등 7개 주요 도시지역 TSP 중 Cu의 농도 변화를 분석하였다. 1991~2000년대 초까지는 Cu의 농도 변화가 매우 심했고, 최대 농도 243  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 를 기록하였으나, 2012년 이후 농도가 빠르게 감소하면서 35.7  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  수준으로 떨어졌다. 그는 이를 한국정부의 입자상 물질 배출 규제 정책이 대기 중 입자상 물질을 효과적으로 감소하도록 하고 있다고 해석했다.<sup>175</sup> 강창희 교수팀이 제주 한라산 1,100 m에 위치한 관측소에서 1998-2004년까지 7년 동안 PM<sub>2.5</sub> 중 수용성 이온을 분석한 결과에서는 장기적 추세는 관측되지 않았다.<sup>168</sup> 한지현 등(2008)은 환경부 전국 측정망에서 2000년부터 6년 동안 수집한 PM<sub>10</sub> 자료의 군집분석을 통해, 고농도 군에서는 감소 추세가 나타나지만, 황사 발생일을 제외하면 변화가 없는 것으로 나타났다고 평가하였다.<sup>176</sup> 자료가 충분하지 못하여 국내 대기 중 입자상 물질의 장기적 추세를 판단하기 어렵지만, 조대 입자에서는 미미하지만 감소추세를 보일 수 있고, 미세 입자는 감소추세를 보이지 않는 것으로 볼 수 있다.

대기 오염물질의 오염원 추적이나 장거리 이동을 연구할 때 원거리 배경 지역에서 생산된 화학 조성 및 물리적 특성에 관한 자료가 필수적이다. 제주와 백령도 등의 관측소는 이러한 목적으로 설립·운영되어 왔으나 배경 지역으로서의 의미가 있는지에 대한 논란이 없었던 것은 아니다. 2000년대 이후 원거리 배경 지역에서 입자상 물질에 대한 의미 있는 진척이 있었다고 볼 수 있는데, 이어도 해양과학기지에서 싸이클론 방식의 연속채취를 통해 자료가 생산되었다. 이미혜 교수팀은 2004년 6월-2008년 6월까지 5년 동안, 이어도에서 생산된 PM<sub>2.5</sub>중 수용성 이온과 탄소성분 측정 자료를 분석하여 발표하는데, PM<sub>2.5</sub>의 질량 농도는 평균  $21.8 \pm 14.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 로 도시 지역에 비교하여도 많이 낮은 것이 아니었다. 연구팀은 PM<sub>2.5</sub>의 수용성 성분 중 황산염이 가장 많았으며, 인위적 배출원에 의한 2차 생성 입자의 기여도가 높았다고 분석하였다.<sup>176</sup>

입자상 물질의 오염원에 대한 연구 결과도 있었는데, 조완근 등(2011) 포항 근처 지역에서 납 동위원소 비 추적을 통해 해당지역 대기 중 납 오염원으로 자

동차 배기 가스 및 산업 지역의 슬래그가 중요하다고 발표하였다.<sup>177</sup> 오미석 등(2009)은 수도권 한 지역에서 다단 입פק터(8단)로 크기별로 대기 입자를 포집하여 IC와 ICP-AES를 이용한 원소 분석을 하고, PMF 모델을 이용하여 오염원을 추정하여 주요 오염원 10개를 발표하였다.<sup>178</sup>

2012년 수도권에서 대기 입자가 인체에 미치는 영향에 대한 종합적인 연구 결과가 발표되었다. 공성용 등 (2012)은 서울지역의 2006~2010년의 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>가 사망에 미치는 영향을 정략적으로 계산하고, 대기질 개선에 따른 편익을 산정하여 발표하였다.<sup>179</sup> 이 보고서에서는 건강 영향 평가 및 편익 산정에 기반하여, 대기질 개선을 위한 정책도 제안하였다. 대학과 연구소에서도 인체에 대한 영향과 관련된 연구를 다수 발표하였는데, 전주민 등(2010)은 공단지역 PM<sub>2.5</sub> 중 중금속 노출에 의한 건강위해성 평가 결과를,<sup>180</sup> 배현주 등(2009, 2013)은 대도시 도시지역에서 PM<sub>10</sub>이 소아 천식에 미치는 영향이나 사망자 수에 대한 영향 등을 발표하였다.<sup>181-182</sup>

## 6. 결 론

대기 중 입자상 에어로솔은 인체나 지구 환경에 미치는 영향이 크기 때문에 물리적 특성과 화학 조성에 대한 정보를 얻는 것이 중요하다. 이에 따라 지난 반세기 동안 대기 입자상 물질을 포집하여 화학조성을 분석하기 위한 다양한 접근과 기술의 발전이 있었다. 그럼에도 불구하고 입자상 물질을 포집하거나 화학 분석을 수행하기 위해 운반·보관하는 과정에서 물리·화학적 변화가 일어날 개연성이 충분하기 때문에 대기 중에 있는 그대로의 상태로 분석하기 위한 실시간 분석법의 개발이 과학기술계의 중요한 과제이다. 이 논문에서는 금속과 수용성 성분 등 무기물을 중심으로 대기 입자상 물질을 분석하는 방법을 채취 과정과 물리 분석 및 화학 분석 등으로 나누어 소개하였다. 특히 대기화학 발전을 위해 기여한 바가 크고 앞으로 더욱 필요한 기술인 단일 입자 분석기술이나 실시간 분석법 등은 더욱 자세하게 소개하였다. 한편, 국내에서 진행된 관련 연구들의 동향과 성과를 소개함으로써 관련 기술 수준과 한반도 내 입자상 오염성분의 실태를 파악하는데 도움을 주고자 하였다. 대기질 개선을 위한 정부 정책으로 80년대 이후 우리나라의 대기질이 꾸준히 개선되어 오고 있는 것으로 알려져 있으나, 연구 결과들은 단순한 결론은 이르다는 것을 시

사하고 있다. 국내에서 진행된 연구결과들에서 한반도 대기 중 입자상 물질 특히 PM<sub>2.5</sub> 미만의 미세 입자나 초미세 입자들은 정부의 노력에도 불구하고 크게 개선되는 것으로 보이지 않는다. 대기화학에 대한 과학적 진보를 위해서, 그리고 신뢰할 수 있는 자료를 바탕으로 한 올바른 정책의 시행을 위해서도 대기 중 입자상 물질은 앞으로도 꾸준히 관심과 연구의 대상이 될 것으로 기대된다.

## References

1. P. A. Solomon, G. Norris, M. Landis and M. Tolocka, "Chemical analysis methods for atmospheric aerosol components, in *Aerosol measurement: principles, techniques, and applications*", p. 261-293, Wiley-Interscience Inc., New York, 2001.
2. Pope CA III and D. W. Dockery, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **56**,709-42 (2006).
3. C. I. Davidson, R. F. Phalen and P. A. Solomon, *Aerosol. Sci. Technol.*, **39**, 737-749 (2005).
4. P. McMurry, M. Shepherd and J. Vickery, eds., "*Particulate Matter Science for Policy Makers: A NARSTO Assessment*", Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press, 2004.
5. Natl. Res. Council., "Advancing the Science of Climate Change", Washington, DC: Natl. Acad, 2010.
6. S. Solomon, D. Qin, M. Manning, M. Marquis and K. Averyt, eds., "Climate Change 2007: The Physical Science Basis", Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press, 2007.
7. NAPAP, "1990 Integrated Assessment Report", National Acid Assessment Program, Washington, DC, 1990.
8. World Meteorol. Org. 2010, "Scientific assessment of ozone depletion: 2010", World Meteorol. Org. Glob. Res. Monit. Proj. Rep. 52, Geneva, Switzerland, 2010.
9. C. E. Kolb and D. R. Worsnop, *Rev. Physics. Chem.*, **63**, 471-491 (2012).
10. J. J. N. Lingard, A. S. Tomlin, A. G. Clarke, K. Healey, A. W. M. Hay, C. P. Wild and M. N. Routledge, *Atmos. Environ.*, **39**(13), 2377-2384 (2005).
11. Pope CA III, M. Ezzati and D. W. Dockery, *N. Engl. J. Med.*, **369**, 376-86 (2009).
12. C. E. Kolb and D. R. Worsnop, *Annu. Rec. Phys. Chem.*, **63**, 471-491 (2012).



13. A. Zelenyuka, J. Yang and D. Imre, *Int. J. Mass Spectrom.*, **282**, 6-12 (2009).
14. F. Goodarzi, *Fuel*, **85**(3), 273-280 (2006).
15. H. Wiinikka, "High temperature aerosol formation and emission minimisation during combustion of wood pellets", p57, Pitea, Sweden, Lule University of Technology, 2005.
16. J. Schwartz and L. M. Neas, *Epidemiol.*, **11**(1), 6-10 (2000).
17. F. J. Kelly and J. C. Fussell, *Atmos. Environ.*, **60**, 504-526 (2012).
18. I. Y. R. Adamson and H. Prieditis and R. Vincent, *Toxicol. Appl. Pharm.*, **157**(1), 43-50 (1999).
19. F. Schaumann, P. J. A. Born, A. Herbrich and J. Knoch, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, **170**, 898-903 (2004).
20. F. J. Kelly and J. C. Fussell, *Atmos. Environ.*, **60**, 504-526 (2012).
21. B. J. Majestic and J. J. Schauer and M. M. Shafer, *Aerosol Sci. Tech.*, **41**(10), 925-933 (2007).
22. D. Voutsas and C. Samara, *Atmos. Environ.*, **36**(22), 3583-3590 (2002).
23. M. Ando, K. Katagiri, K. Tamura, S. Yamamoto, M. Matsumoto, Y. F. Li, S. R. Cao, R. D. Ji and C. K. Liang, *Atmos. Environ.*, **30**(5), 695-702 (1996).
24. C. Sun and K. Tanabe, *J. West China Univ. Med. Sci.*, **25**(4), 442-446 (1994).
25. A. Kolker, M. A. Engle, B. Peucker-Ehrenbrink, N. J. Geboy, D. P. Krabbenhoft, M. H. Bothner and M. T. Tate, *Atmos. Environ.*, **79**, 760-768 (2013).
26. J. Duan and J. Tan, *Atmos. Environ.*, **74**, 93-101 (2013).
27. R. Osornio-Vargas and J. C. Bonner, C. James C, E. Alfaro-Moreno, L. Martinez, C. Garcia-Cuellar, S. P. Rosales, J. Miranda and I. Rosas, *Environ. Health Perspect.*, **111**(10), 1289-1296 (2003).
28. H. C. Wang and W. John, *Aerosol. Sci. Tech.*, **8**, 157-172 (1988).
29. Marple, V. A. and Liu, B. Y. H., *J. Colloid and Interface Sci.*, **53**, 31-34 (1975).
30. D. J. Rader and V. A. Marple, *Aerosol. Sci. Technol.*, **4**, 141-156 (1985).
31. H. Kuuluvainen and A. Arffman, E. Saukko, A. Virtanen and J. Keskinen, *J. Aerosol Sci.*, **55**, 104-115 (2013).
32. A. K. Rao and K. T. Whitby, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 174-179 (1977).
33. J. R. Turner and S. V. Hering, *J. Aerosol Sci.*, **18**, 215-224 (1987).
34. S. S. Pak, B. Y. H. Liu and K. L. Rubow, *Aerosol Sci. Technol.*, **16**, 141-150 (1992).
35. S. W. Stein, B. J. Turpin, X. P. Cai, C. P. F. Huang and P. H. McMurry, *Atmos. Environ.*, **28**(10), 1739-1746 (1994).
36. V. A. Marple, K. L. Rubow and S. M. Behm, *Aerosol Sci. Technol.*, **14**(4), 434-446 (1991).
37. P. Sanderson, J. M. Delgado-Saborit and R. M. Harrison, *Atmos. Environ.*, **94**, 353-365 (2014).
38. C. N. Liu, A. Awasthi, Y. H. Hung and C. J. Tsai, *Atmos. Environ.*, **69**, 325-333 (2013).
39. Marple, V. A., Chien, C. M., *Environ. Sci. Technol.*, **14**(8), 977-985 (1980).
40. C. Sioutas, P. Koutrakis and R. M. Burton, *Particul. Sci. Technol.*, **12**(3), 207-221 (1994).
41. C. Sioutas, P. Koutrakis and R. M. Burton, *J. Aerosol Sci.*, **25**(7), 1321-1330 (1994).
42. V. A. Marple, B. Y. H. Liu and R. M. Burton, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **40**(5), 762-768 (1990).
43. P. A. Solomon, J. L. Moyers and R. A. Fletcher, *Aerosol Sci. Technol.*, **2**, 455-464 (1983).
44. G. Ramachandran, D. Leith, J. Dirgo and H. Feldman, *Aerosol Sci. Technol.*, **15**, 135-148 (1991).
45. W. H. Schroeder, M. Dobson, D. M. Kane and N. D. Johnson, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **37**(11), 1267-1285 (1987).
46. R. G. Flocchini, T. A. Cahill, M. K. Pitchford, R. A. Eldred, P. J. Feeney and L. L. Ashbaugh, *Atmos. Environ.*, **15**, 2017-2030 (1981).
47. W. John, S. Hering, G. Reischl, G. Sasaki and S. Goren, *Atmos. Environ.*, **17**(1), 115-120 (1983).
48. W. John, S. Hering, G. Reischl, G. Sasaki and S. Goren, *Atmos. Environ.*, **17**, 373-382 (1983).
49. P. Koutrakis, C. Sioutas, S. T. Ferguson, J. M. Wolfson, J. D. Mulik and R. M. Burton, *Environ. Sci. Technol.*, **27**(12), 2497-2501 (1993).
50. D. Klockow, R. Niessner, M. Malejczyk, H. Kiendl, B. vom Berg, M. P. Keuken, A. Wayers-Ypelaan and J. Slanina, *Atmos. Environ.*, **23**(5), 1131-1138 (1989).
51. I. H. Chang, C. G. Lee and D. S. Lee, *Anal. Chem.*,

- 2003, **75**, 6141-6146 (2003).
52. I. H. Chang, D. S. Lee and S. H. Ock, *Anal. Bioanal Chem.*, **375**, 456-459, (2003).
53. I. H. Chang, N. H. Choi, B. K. Lee and D. S. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **20**(3), 329-332 (1999).
54. J. C. Chow, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **45**(5), 320-382 (1995).
55. K. W. Lee and B. Y. H. Liu, *J. Air Pollut. Control Associ.*, **30**(4), 377-382 (1980).
56. S. V. Hering, B. R. Appel, W. Cheng, F. Salaymeh, S. H. Cadel, P. A. Mulawa, T. A. Cahill, R. A. Eldred, M. Surovik, D. Fitz, J. E. Howes, K. T. Knapp, L. Stockburger, B. J. Turpin, J. J. Huntzicker, X. Q. Zhang and P. R. McMurry, *Aerosol Sci. Technol.*, **12**, 200-213 (1990).
57. S. R. McDow and J. J. Huntzicker, *Atmos. Environ.*, **24A**(10), 2563-2571 (1990).
58. D. J. Eatough, A. Wadsworth, D. A. Eatough, J. W. Crawford, L. D. Hansen and E. A. Lewis, *Atmos. Environ.*, **27A**(8), 1213 (1993).
59. S. Witz, R. W. Eden, M. W. Wadley, C. Dunwoody, R. P. Papa and K. J. Torre, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **40**, 53-61 (1990).
60. J. P. Smith, D. Grosjean and J. N. Pitts, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **28**, 929-933 (1978).
61. Y. J. Kim, *Standard Measurement*, **20**(4), 18-23 (1997).
62. W. J. Courtney, R. W. Shaw and T. G. Dzubay, *Environ. Sci. Technol.*, **16**(4), 236-238 (1982).
63. E. S. Macias and R. B. Husar, "A review of atmospheric particulate mass measurement via the beta attenuation technique. In: Liu, B.Y.H. (Ed.), *Fine Particles: Aerosol Generation, Measurement, Sampling, and Analysis*", Academic Press, Inc, New York, 1976.
64. M. S. Kim, *J. Kor. Soc. Nondestructive Testing*, **32**(5), 603-610 (2012).
65. M. D. Ward and D. A. Buttry, *Sci.*, **249**, 1000-1007 (1990).
66. W. D. Bowers and R. L. Chuan, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**(7), 1297-1302 (1989).
67. H. Peter and P. H. McMurry, *Atmos. Environ.*, **34**, 1959-1999 (2000).
68. H. Patashnick, E. G. Rupprecht, *J. Air Waster Manag. Assoc.*, **41**(8), 1079-1084 (1991).
69. H. Peter and P. H. McMurry, *Aerosol Sci. Technol.*, **33**, 297-322 (2000).
70. Y. Kousaka, Y. Endo, Y. Muroya and N. Fukushima, *Aerosol Res.*, **7**(3), 219-229 (1992).
71. B. Y. H. Liu, D. Y. H. Pui, A. W. Hogan and T. A. Rich, *J. Appl. Meteor.*, **14**(1), 46-51 (1975).
72. R. Weber, P. H. McMurry, T. S. Bakes, A. D. Clarke, D. S. Covert, F. J. Brechyl and G. L. Kok, *J. Geophys. Res.*, **104**(D17), 21673-21683 (1999).
73. A. Wiedensohler, D. Orsini, D. S. Covert, D. Coffmann, W. Cantrell, M. Havlicek, F. J. Brechtel, L. M. Russell, R. J. Weber, J. Gras, J. G. Hudson and M. Litchy, *Aerosol Sci. Technol.*, **27**(2), 224-242 (1997).
74. M. R. Stolzenburg and P. H. McMurry, *Aerosol Sci. Technol.*, **14**, 48-65 (1991).
75. M. T. Saros, R. J. Weber, J. J. Marti and P. H. McMurry, *Aerosol Sci. Technol.*, **25**(2), 200-213 (1996).
76. Z. Zhang and B. Y. H. Liu, *Aerosol Sci. Technol.*, **15**, 228-238 (1991).
77. L. Harrison, *J. Climate Appl. Meteor.*, **24**, 312-321 (1985).
78. H. R. Pruppacher and J. D. Klett, "Microphysics of Clouds and Precipitation", D. Reidel Publishing Co, Dordrecht, Holland, 1980.
79. S. E. Schwartz, *Science*, **243**, 753-762 (1989).
80. S. Twomey, *Atmos. Environ.*, **25A**(11), 2435-2442 (1991).
81. R. Leaitch and W. J. Megaw, *J. Aerosol Sci.*, **13**(4), 297-319 (1982).
82. P. Artaxo, M. L. C. Rabello, W. Maenhaut and R. V. Grieken, *Tellus*, **44B**, 31-334 (1992).
83. P. Wieser, R. Wurster and H. Seiler, *Atmos. Environ.*, **14**(4), 485-494 (1980).
84. F. Bruynseels and R. Van Grieken, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **74**, 161-177 (1986).
85. P. Otten, F. Bruynseels and R. van Grieken, *Anal. Chimica Acta*, **195**, 117-124 (1987).
86. C. U. Ro, I. H. Musselman and R. W. Linton, *Anal. Chim. Acta*, **243**, 139-147 (1991).
87. L. C. Wouters, R. E. van Grieken, R. W. Linton and C. F. Bauer, *Anal. Chem.*, **60**, 2218-2220 (1988).
88. F. Bruynseels and R. Van Grieken, *Atmos. Environ.*, **19**(11), 1969-1970 (1985).
89. R. Niessner, D. Klockow, F. J. Bruynseels and R. E. Van Grieken, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **22**, 281-

- 295 (1985).
90. T. Mauney and F. Adams, *Sci. Tot. Environ.*, **36**, 215-224 (1984).
  91. L. Tumolva and J. Y. Park, J. Kim, A. L. Miller, J. C. Chow, J. G. Watson and K. Park, *Aerosol Sci. Technol.*, **44**(3), 202-215 (2010).
  92. T. L. Anderson, D. S. Covert, S. F. Marshall, M. L. Laucks, R. J. Charlson, A. P. Waggoner, J. A. Ogren, R. Caldow, R. L. Holm, F. R. Quant, G. J. Sem, A. Wiedensohler, N. A. Ahlquist and T. S. Bates, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, **13**(5), 967-986 (1996).
  93. K. A. Katrinak, J. R. Anderson and P. R. Buseck, *Environ. Sci. Technol.*, **29**(2), 321-329 (1995).
  94. W. van Borm, L. Wouters, R. van Grieken and F. Adams, *Sci. Tot. Environ.*, **90**, 55-66 (1990).
  95. M. O. Andreae, R. J. Charlson, F. Bruynseels, H. Storms, R. van Grieken and W. Maenhaut, *Science*, **222**, 1620-1623 (1986).
  96. P. J. Sheridan, C. A. Brock and J. C. Wilson, *Geophys. Res. Lett.*, **21**(23), 2587-2590 (1994).
  97. L. M. McInnes, D. S. Covert, P. K. Quinn and M. S. Germani, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **99**(D4), 8257-8268 (1994).
  98. P. H. McMurry, M. Litchy, P. F. Huang, X. Cai, B. J. Turpin, W. Dick and A. Hanson, *Atmos. Environ.*, **30**, 101-108 (1996).
  99. B. J. Raeymaekers, X. Liu, K. H. Janssens, P. J. V. Espen and F. C. Adams, *Anal. Chem.*, **59**, 930-937 (1987).
  100. P. F. Huang, B. J. Turpin, M. J. Pihlo, D. B. Kittelson, P. H. McMurry, *J. Aerosol Sci.*, **25**(3), 447-459 (1994).
  101. J. Wernisch, *X-Ray Spectrom.*, **14**, 109-119 (1985).
  102. A. E. Curzon, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **24**, 1616-1623 (1991).
  103. L. McInnes, D. Covert and B. Baker, *Tellus Series B - Chem. Phys. Meteor.*, **49**(3), 300-313 (1997).
  104. J. S. Webber, Using microparticle characterization to identify sources of acid-rain precursors reaching white-face mountain. New York. In: Basu, S. (Ed.), *Electron Microscopy in Forensic, Occupational, and Environmental Health Sciences*, p261-273, Plenum Press, New York, 1986.
  105. M. T. Ny and B. K. Lee, *Aerosol Air Qual. Res.*, **11**, 643-653 (2011).
  106. N. T. Hieu and B. K. Lee, *Atmos. Res.*, **98**(2-4), 526-537 (2010).
  107. S. C. Kuo, L. Y. Hsieh, C. H. Tsai and Y. I. Tsai, *Atmos. Environ.*, **41**(32), 6884-6900 (2007).
  108. R. Fernandez-Camacho, S. Rodriguez, J. de la Rosa, A. M. Sanchez de la Campa, A. Alastuey, X. Querol, Y. Gonzalez-Castanedo, I. Garcia-Orellana and S. Nava, *Atmos. Environ.*, **61**, 507-517 (2012).
  109. S. Cernuschi, M. Giugliano, S. Ozgen and S. Consonni, *Sci. Tot. Environ.*, **420**, 319-326 (2012).
  110. M. Morishita, G. J. Keeler, A. S. Kamal, J. G. Wagner, J. R. Harkema and A. C. Rohr, *Atmos. Environ.*, **45**(8), 1627-1637 (2011).
  111. J. M. Lim, J. H. Lee, J. H. Moon, Y. S. Chung and K. H. Kim, *Atmos. Res.*, **96**(1), 53-64 (2010).
  112. M. C. O. Chang, J. C. Chow, J. G. Watson, C. Glowacki, S. A. Sheya and A. Prabhu, *Aerosol Sci. Technol.*, **39**(10), 947-959 (2005).
  113. R. Vecchi, G. Marazzan, G. Valli, M. Ceriani and C. Antoniazzi, *Atmos. Environ.*, **38**(27), 4437-4446 (2004).
  114. M. Chol, K. Deboudt, P. Flament, G. Lecornet, E. Perdrix and S. Sobanska, *Atmos. Environ.*, **40**(24), 4439-4449 (2006).
  115. H. Marris, K. Deboudt, P. Augustin, P. Flament, F. Blond, E. Fiani, M. Fourmentin and H. Delbarre, *Sci. Tot. Environ.*, **427-428**, 126-38 (2012).
  116. H. Hwang, M. Oh, S. E. Kang, H. Kim and C. U. Ro, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **21**(6), 639-647 (2005).
  117. H. J. Koo, H. Kim and C. U. Ro, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **20**(3), 826-832 (2004).
  118. J. Slanina, C. A. M. Schoonebeek, D. Klockow and R. Niessner, *Anal. Chem.*, **57**, 1955-1960 (1985).
  119. R. W. Garber, P. H. Daum, R. F. Doering, T. D'Ottavio and R. L. Tanner, *Atmos. Environ.*, **17**(7), 1381-1386 (1983).
  120. D. B. Kittelson, R. McKenzie, M. Wermeersch, F. Dorman, D. Piu, M. Linne, B. Y. H. Liu and K. T. Whitby, *Atmos. Environ.*, **12**, 105-111 (1978).
  121. G. A. Allen, W. A. Turner, J. M. Wolfson and J. D. Spengler, U.S. EPA No. EZPA-600/9-84-019 (1984).
  122. J. M. Jaklevic, R. C. Gatti, F. S. Goulding, B. W. Loo, *Environ. Sci. Technol.*, **15**(6), 680-686 (1981).
  123. D. C. Camp, R. K. Stevens, W. G. Cobourn, R. B. Husar, J. F. Collins, J. J. Huntzicker, J. D. Husar, J. M. Jaklevic, R. L. McKenzie, R. L. Tanner and J. W.

- Tesch, *Atmos. Environ.*, **16**, 911-916 (1982).
124. H. Suh, G. A. Allen, B. Aurian-BlaK jeni, P. Koutrakis and R. M. Burton, *Atmops. Environ.*, **28**(18), 2981-2989 (1994).
125. M. R. Stolzenburg and S. V. Hering, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(5), 907-914 (2000).
126. J. Sciare and K. Oikonomou, O. Favez, Z. Markaki, E. Liakakou, H. Cachier and N. Mihalopoulos, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**(18), 5551-5563 (2008).
127. P. K. Simon and P. K. Dasgupta, *Anal. Chem.*, **67**(1), 71-78 (1995).
128. P. K. Simon and P. K. Dasgupta, *Environ. Sci. Technol.*, **29**(6), 1534-1541 (1995).
129. A. Khlysiou, G. P. Wyers and J. Slanina, *Atmos. Environ.*, **29**(17), 2229-2234 (1995).
130. S. M. Buhr, M. P. Buhr, F. C. Fehsenfeld, J. S. Holloway, U. Karst, R. B. Norton, D. D. Parrish and R. E. Sievers, *Atmos. Environ.*, **29**(19), 2609-2624 (1995).
131. C. Zellweger, M. Ammann, P. Hofer and U. Baltensperger, *Atmos. Environ.*, **33**, 1131-1140 (1999).
132. A. Karlsson, K. Irgum and H. C. Hansson, *J. Aerosol Sci.*, **28**(8), 1539-1551 (1997).
133. P. J. McKeown, M. V. Johnston and D. M. Murphy, *Anal. Chem.*, **63**, 2069-2073 (1991).
134. J. Marijnissen, B. Scarlett and P. Verheijen, *J. Aerosol Sci.*, **19**(7), 1307-1310 (1988).
135. C. L. Gigg, S. K. Friedlander and M. P. Sinha, *Atmos. Environ.*, **23**(10), 2223-2230 (1989).
136. K. A. Pratt and K. A. Prather, *Mass Spectrom. Rev.*, **31**(1), 17-48 (2012).
137. F. Drewnick, *Anal. Bioanal. Chem.*, **404**(8), 2127-2131 (2012).
138. P. G. Carson, M. V. Johnston and A. S. Wexler, *Aerosol Sci. Technol.*, **26**(4), 291-300 (1997).
139. K. R. Neubauer, S. T. Sum, M. V. Johnston and A. S. Wexler, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **101**(D13), 18701-18707 (1996).
140. K. P. Hinz, R. Kaufmann and B. Spengler, *Anal. Chem.* **66**(13), 2071-2076 (1994).
141. K. R. Neubauer, M. V. Johnston and A. S. Wexler, *Int. J. Mass Spectromet. Ion Processes*, **151**, 77-87 (1995).
142. K. P. Hinz, R. Kaufmann and B. Spengler, *Aerosol Sci. Technol.*, **24**(4), 233-242 (1996).
143. D. M. Murphy and D. S. Thomson, *J. Geophys. Res.*, **102**(D5), 6353-6368 (1997).
144. D. M. Murphy and D. S. Thomson, *J. Geophys. Res.*, **102**(D5), 6341-6352 (1997).
145. D. Y. Liu, D. Rutherford, M. Kinsey and K. A. Prather, *Anal. Chem.*, **69**(10), 1808-1814 (1997).
146. Paul Sanderson, Juana Maria Delgado-Saborit, and Roy M. Harrison, *Atmos. Environ.*, **94**, 353-365 (2014).
147. D. C. Snyder, J. J. Schauer, D. S. Gross and J. R. Turner, *Atmos. Environ.*, **43**, 4033-4042 (2009).
148. M. D. Zauscher, M. J. K. Moore, G. S. Lewis, S. V. Hering and K. A. Prather, *Anal. Chem.*, **83**, 2271-2278 (2011).
149. S. M. Toner, D. A. Sodeman and K. A. Prather, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 3912-3921 (2006).
150. T. D. Vaden, D. Imre, J. Beranek and A. Zelenyuk, *Aerosol Sci. Technol.*, **45**, 113-124 (2011).
151. T. D. Vaden, D. Imre, J. Beranek and A. Zelenyuk, A., *Aerosol Sci. Technol.*, **45**, 125-135 (2011).
152. W. D. Reents, S. W. Downey, A. B. Emerson, A. M. Mjuscce, A. J. Muller, D. J. Siconol, J. D. Sinclair and A. G. Swanson, *Aerosol Sci. Technol.*, **23**(3), 263-270 (1995).
153. D. H. Kim, S. H. Kim, J. H. Kim, S. Y. Cho and J. M. Park, *J. Kor. Soc. Environ. Enginee.*, **32**(8), 739-746 (2010).
154. J. W. Cha, B. C. Choi, J. C. Choi and S. B. Chung, *J. Kor. Meteor. Soc.*, **41**(1), 139-148 (2005).
155. J. Y. Kim and Y. P. Kim, *J. Ko. Soc. Atmos. Environ.*, **23**(1), 74-83 (2007).
156. J. M. Lim, J. H. Lee, J. W. Moon and Y. S. Chung, *J. Kor. Soc. Environ. Enginee.*, **30**(11), 1123-1131 (2008).
157. E. K. Chung, J. K. Jang, S. W. Song and J. Kim, *J. Kor. Soc. Occupat. Environ. Hyg.*, **24**(1), 65-73 (2014).
158. S. B. Hong, D. S. Jung, S. B. Lee, D. E. Lee, S. H. Shin and C. H. Kang, *Anal. Sci. Technol.*, **24**(1), 24-37 (2011).
159. S. B. Lee, C. H. Kang, D. S. Jung, H. J. Ko, H. B. Kim, Y. S. Oh and H. L. Kang, *Anal. Sci. Technol.*, **23**(4), 371-382 (2010).
160. S. B. Lee, D. S. Jung, E. K. Cho, H. A. Kim, E. Y. Hwang and C. H. Kang, *Anal. Sci. Technol.*, **24**(4), 310-318 (2011).
161. C. H. Kang and C. G. Hu, *J. Environ. Sci. Int.*, **23**(5), 743-753 (2014).

162. C. H. Kang and C. G. Hu, *J. Environ. Sci. Int.*, **23**(3), 447-457 (2014).
163. B. I. Jeon and Y. S. Hwang, *J. Environ. Sci. Int.*, **23**(5), 819-827 (2014).
164. B. I. Jeon, *J. Environ. Sci.*, **19**(8), 1013-1023 (2010).
165. J. M. Suh, B. K. Jeon, and K. C. Choi, *J. Environ. Sci.*, **13**(12), 1049-1058 (2004).
166. J. H. Park, G. H. Park and J. M. Suh, *J. Environ. Sci. Int.*, **23**(12), 1963-1970 (2014).
167. J. M. Suh, Y. S. Kim, B. K. Jeon, K. C. Chof, J. Y. Ryu and J. H. Park, *J. Environ. Sci.*, **16**(12), 1355-1367 (2007).
168. M. Sung, J. Park, H. Kim, H. Jeon, Y. Hong, and J. Hong, *J. Kor. Soc. Environ. Ana.*, **18**(1), 49-58 (2015).
169. J. S. Park, I. H. Song, S. M. Park, H. J. Shin, and Y. D. Hong, *J. Kor. Soc. Environ. Anal.*, **18**(1), 12-25 (2015).
170. D. R. Hyeon, J. M. Song, K. J. Kim, W. H. Kim, C. H. Kang and H. J. Ko, *Anal. Sci. Technol.*, **27**(4), 213-222 (2014).
171. W. H. Kim, C. H. Kang, S. B. Hong, H. J. Ko and W. Lee, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.* **20**(5), 383-392 (2007).
172. M. S. Lee and J. D. Chung, *J. Environ. Sci.*, **21**(2), 217-231 (2012).
173. W. S. Jung, S. H. Park, D. I. Lee, D. D. Kang and D. Kim, *J. Environ. Sci. Int.*, **23**(2), 275-289 (2014).
174. C. Cho, G. Park and B. Kim, *J. Environ. Sci. Int.*, **22**(6), 651-666 (2013).
175. H. Choi, *J. Environ. Sci.*, **17**(6), 633-645 (2008).
176. Y. J. Lee, S. A. Jung, M. R. Jo, S. J. Kim, M. K. Park, J. Y. Ahn, Y. S. Lyu, W. J. Choi, Y. Hong, J. S. Han and J. H. Lim, *J. Kor. So. Atmos. Environ.*, **30**(5), 438-448 (2014).
177. D. Lim, T. J. Lee and D. S. Kim, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **28**(3), 325-347 (2012).
178. K. H. Kim, *Atmos. Environ.*, **94**, 1-10 (2014).
179. J. Han, J. Kim, E. Kang, M. Lee and J. S. Shim, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **29**(6), 701-712 (2013).
180. W. K. Jo, H. C. Lee and M. K. Kim, *J. Kor. Soc. Environ. Engineer.*, **33**(3), 174-182 (2011).
181. M. S. Oh, T. J. Lee and D. S. Kim, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **25**(2), 108-121 (2009).
182. S. Y. Gong, H. J. Bae, D. O. Yun, S. P. Hong and H. Y. Park, *A Study on the Health Impact and Management Policy of PM<sub>2.5</sub> in Korea I*, Research report, Korea Environment Institute, Seoul, (2012).
183. J. M. Jeon, B. W. Kang, H. S. Lee and C. M. Lee, *J. Environ. Health Sci.*, **36**(4), 294-305 (2010).
184. H. Bae, M. Kim, A. K. Lee and J. Park, *J. Environ. Health Sci.*, **35**(1), 1-10 (2009).
185. H. Bae, Y. Lim, S. D. Yu, J. H. Kim, and Y. S. Cho, *J. Environ. Health Sci.*, **39**(1), 90-98 (2013).