

강화에서의 PM_{2.5} 특성

Characteristics of PM_{2.5} in Kanghwa

최민규 · 여현구 · 임종억 · 조기철¹⁾ · 김희강
진국대학교 환경공학과 대기오염연구실, ¹⁾동남보건대학 환경관리과
(2000년 7월 24일 접수, 2000년 11월 16일 채택)

Minkyu Choi, Hyungu Yeo, Jongeok Lim, Kichul Cho¹⁾ and Huikang Kim
Air Pollution lab., Department of Environmental Engineering, Konkuk University
¹⁾Department of Environmental Science, Dongnam Health College

(Received 24 July 2000; accepted 16 November 2000)

Abstract

In order to investigate the characteristics of PM_{2.5} in the background area, the following pollutants were measured from February 1996 to June 1999 in Kanghwa: PM_{2.5} mass, sulfate, nitrate, chloride, ammonium, sodium, calcium, magnesium and potassium. The mean concentration of PM_{2.5} mass was $25.8 \pm 1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (range 5.18~85.74). This value was higher than the annual PM_{2.5} US NAAQS ($15 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and the total number of samples higher than the 24-h PM_{2.5} US NAAQS ($65 \mu\text{g}/\text{m}^3$) was seven. PM_{2.5} masses also showed temporal variations both yearly and seasonally. Total water soluble ions constituted about 45% of PM_{2.5} mass, and sulfate, nitrate and ammonium were main components in water soluble ions. Compared with the literature data from other areas, the measured PM_{2.5} concentrations were relatively high.

Key words : Kanghwa, PM_{2.5}, sulfate, nitrate, ammonium

1. 서 론

미세입자는 폐포에 침착율이 높고 다환방향족탄화수소(PAHs)와 같은 독성이 강한 유기물질 뿐만 아니라 SO₂와 NO_x 등의 무기ガ스들의 입자로의 변환으로 생성된 H₂SO₄, NH₄HSO₄ 및 (NH₄)₂H(SO₄)₂ 등의 산성 황산화물 등과 같은 산성오염물질도 다량 함유하고 있다. 이러한 미세입자는 기침 및 호흡기 기능 저하와 같은 인체에 여러 가지 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다(강병욱, 1998; Hilary *et al.*, 1996). 또한 대기에서 시정장애에 주로 영향을

미치는 입자는 0.1~1.0 μm인 미세입자이며 그들 중 황산염, 질산염 및 탄소함유성분들이 시정장애에 크게 기여하는 것으로 보고된다(윤순창과 이강웅, 1998; 백남준 등, 1996; Conner *et al.*, 1991).

이와 같은 미세입자의 특징들 때문에 외국에서는 미세입자와 시정장애, 호흡기 계통의 질병률 및 사망률 등의 관계에 대해 많은 연구가 진행되고 있으며 이것을 토대로 미세입자의 저감대책 수립을 위한 기본 자료로 활용하고 있다. 또한 미국에서는 기존 PM (particulate matter)의 NAAQS (national ambient air quality standards)로는 국민의 건강을 보호하고 환경을 적절하게 보전하는데 무리가 있다고 판

단하여 1997년에 $PM_{2.5}$ 기준을 신설하였다(24시간 평균 $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$). 현재 우리나라에서는 대기중 미세입자에 대한 많은 연구에도 불구하고 $PM_{2.5}$ 의 농도자료가 지속적으로 축적되지 않고 있어 미세입자에 대한 연구시 농도의 오염수준을 비교하기가 어려운 실정이다. 또한 미세입자들의 침적, 수송 및 전환 등과 관련된 특성들은 온도, 일사 및 기후와 깊은 상관성을 가지며, 심지어 측정지점도 이들 농도에 영향을 줄 수 있기 때문에 경제적 여건이 허락한다면 장기간동안 여러 측정지점들에서의 연구가 필요하다.

본 연구는 배경농도지역으로 알려진 강화도에서 1996년 2월부터 1999년 6월까지 $PM_{2.5}$ 의 연도별, 계절별 농도 경향 및 미세입자중 무기이온성분의 농도분포를 조사하였으며, 또 국내외 지역에서 측정한 $PM_{2.5}$ 농도와 비교를 통한 측정지점의 농도수준을 조사하였다. 또한 차후에 본 연구 결과가 기초자료로서 활용되어 국내의 $PM_{2.5}$ 의 농도수준을 파악하는 연구시 도움을 주고자하는데 목적이 있다.

2. 측정 및 분석

시료채취는 강화도에서 1996년 2월부터 1999년 6월까지 24시간/1회씩 총 184회 실시하였다. 강화도는 인천광역시 강화군 화도면 장화리에 소재해 있다. 강화도는 서울에서 서쪽으로 약 50 km, 인천에서 북서쪽으로 약 45 km 정도 떨어져 있으며 서쪽 약 340 km에는 중국의 산둥반도가 위치하고 있다. 측정소는 강화도의 남서쪽에 위치하고 있으며, 전방 약 300 m에는 해안이 형성되어 있고, 후방으로 약 500 m 지점에는 해발고도 약 250 m 정도인 작은 산이 있다. 또한 후방 약 200 m 지점에 2차선의 도로가 있으나, 차량의 통행은 빈번하지 않으며, 인근에는 10여 가구의 민자가 산재되어 있고 논과 밭으로 둘러싸여 있다. 측정 기기는 하천부지에 세운 지상 4 m 정도의 철탑위의 캐비넷안에 설치하여 눈, 비 또는 강풍 따위의 기후 변화로부터의 영향을 최소화하도록 하였다. 강화도에는 식품, 섬유공장 등 중소규모의 업체가 수십여 개 있으나 대부분 강화측정소로부터 약 15 km 북동쪽인 강화읍내에 위치하고 있다.

또한 1997년 9월 측정소에서 북서쪽으로 약 4

km 가량 떨어져 있는 석보도에서 측정되었던 대기 오염물질의 배경농도는 SO_2 와 CO 는 각각 4.3 ppb 와 0.66 ppm이었으며, NO_2 는 6.9 ppb 수준을 보였다 (이종훈, 1999). 서울, 인천 및 부산의 1997년 연평균과 비교해 볼 때, 강화도에서 SO_2 , NO_2 및 CO 농도는 각각 이들 지역의 약 24~39%, 22~26% 및 55~66% 수준으로 본 측정소가 도시지역에 비해 오염물질의 농도가 낮아 배경농도를 측정하기에는 적절한 지역으로 사료된다.

채취장치는 $2.5 \mu\text{m}$ 이하의 입자만을 채취할 수 있는 테플론으로 코팅된 알루미늄 사이클론식 분립장치 (URG社, 2000-30EH), 테플론 재질의 2단 필터팩 (Sarvilex社, 6T-473-4N), 채취유량을 분당 16.7 l로 조절하도록 설계된 임계 오리피스(critical orifice, BGI社, SO-10), 그리고 1/2마력 진공펌프로 구성되어 있다. 필터는 $PM_{2.5}$ 의 질량농도와 이온성분의 채취용으로 테플론 필터 (Gelman社, Zeflour P5PJ047, dia. 47 mm, pore size 2.0 μm)을 사용하였으며, HNO_3 의 채취용으로 Nylon 필터 (Gelman社, dia. 47 mm, pore size 1 μm)를 사용하였다. 시료채취에 사용할 필터의 준비시 바탕시험용 필터 (blank filter), 현장용 필터 (field blank), 실험실용 필터 (lab blank) 및 측정된 시료들은 분석전까지 4°C 냉장고에 보관하였다. 질량농도측정은 고감도 전자저울 (Satorius社, RD 200)를 이용하였으며, 이온성분들 (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 및 Ca^{2+})의 분석은 이온크로마토그래프 (Dionex社, DX-100)를 사용하였다.

일반적으로 디누더가 장착되지 않은 필터팩을 사용한 가스상성분의 채취효율은 디누더를 이용한 방법만큼 높지 않은 것으로 알려져 있다 (Harrison and Kitto, 1990; Kim *et al.*, 1998). 필터를 사용하여 입자를 채취하는 경우에는 두 가지의 측정오차 (artifact)를 발생시킬 수 있다. 우선 첫 번째는 필터에 채취된 입자와 통과하는 가스상물질 (HNO_3 , HCl , NH_3) 와의 반응에 의해 입자상물질의 농도는 실제보다 높게하고, 가스상물질의 농도는 실제보다 낮게 측정될 수 있다. 두 번째는 필터에 채취된 입자상물질들 사이에 반응에 의해 휘발성이 강한 오염물질들 (NH_4NO_3 , NH_3Cl)이 휘발하여 가스상물질 (HNO_3 , HCl , NH_3)이 실제보다 높게 측정될 수 있다. 이런 오차를 최대한 줄일 수 있는 면에서는 디누더를 이용한 방법을 선호하겠지만, 필터팩의 경우는 가격의 저렴, 측정 및

유지관리의 용이성 때문에 지금까지 모니터링 프로그램에서 많이 사용되어 왔다.

그러나 김용표 등(1995)의 연구에서 입자와 기체상의 각 상의 농도로 나누어 예측할 수 있는 기체/입자 평형모델을 사용한 결과, 제주도 고산에서는 입자상물질의 측정치가 예측결과치보다 높게 나타났으며 가스상성분은 그 반대로 예측되었다. 또한 Hayami and Carmichael(1998)의 제주도 고산에서의 연구에서도 유사한 결과가 보고되었다. 그래서 해염입자의 영향이 있는 지역에서 첫 번째 오차의 기여도가 다소 크므로, 해안지역에서 보고된 HNO₃의 농도는 하한값(conservative concentration)으로 고려되어야 한다고 제안되기도 하였다(Kim et al., 1998; 김용표 등, 1995).

3. 결과 및 고찰

3.1 PM_{2.5} 농도경향

시료측정은 1996년에 55회, 1997년에 51회, 1998년 38회 및 1999년 40회로 총 184회 실시하였으며, 측정한 결과는 표 1에 요약하였으며 또한 농도분포를 그림 1에 나타내었다. PM_{2.5}의 농도범위는 5.18~85.74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최저농도는 1997년 10월에 그리고 최고농도는 1999년 1월에 나타났다. 특히, PM_{2.5}의 농도들은 0~10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 범위에 18개, 10~20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 67개 그리고 20~30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 46개가 존재하였으며 전체 시료중 0~30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 범위에 71%가 존재하였다. 측정기간중 PM_{2.5}의 농도들은 대부분 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하에 분포하고 있었으며, 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 높은 농도를 갖는 시료들은 1996년과 1999년에 70% 이상으로 이 기간에서 주로 높은 농도를 보였다. 그리고 전체 평균농도는 $25.83 \pm 1.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 이 값은 미국의 NAAQS의 PM_{2.5}의 연평균 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 높은 농도이며, 또한 24시간 평균 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 높은 농도를 갖는 시료들도 7개나 존재하였다.

연도별 PM_{2.5} 농도를 보면, 1996년부터 1999년까지 각각 27.22 ± 2.35 , 23.16 ± 1.72 , 17.71 ± 1.32 및 $35.05 \pm 2.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. PM_{2.5} 농도는 1998년에 가장 낮은 농도를 보였고 1999년에 가장 높은 농도를 보였다. 그러나 연도별 농도들은 측정여건상 시료수가 38~55개로 서로 다를 뿐만 아니라 같은 연도내

에서도 농도분포가 다르기 때문에 평균농도수치만 가지고 비교하기는 다소 무리가 있을 것으로 보인다. 그래서 통계학적으로 연도별 평균농도들을 비교하기 위해 분산분석(Analysis of Variance, ANOVA)을 이용하였다. 분산분석은 각 연도별 시료들의 분산이 등분산일 때 올바른 해석을 할 수 있다. 따라서 자료의 손실을 줄이면서 자료변환에 용이하게 하고 본래자료의 변량분포가 최대한 정규분포가 되도록 하기 위해 분산분석에 앞서 로그변환으로 자료를 변환시켜 분산이 동일한지 확인후 분산분석을 실시하였다. 그 결과 p-value는 0.001 이하로 나타나 평균농도들은 연도별로 매우 유의한 차이가 있

Table 1. Summary of PM_{2.5} concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in Kanghwa.

Year	No. of Sample	Mean \pm std. error	Median	Max.	Min.
1996	55	27.22 ± 2.35	23.58	76.60	6.78
1997	51	23.16 ± 1.72	19.89	47.50	5.18
1998	38	17.71 ± 1.32	15.80	45.06	6.17
1999	40	35.05 ± 2.89	30.28	85.74	7.90
Total	184	25.83 ± 1.17	22.05	85.74	5.18

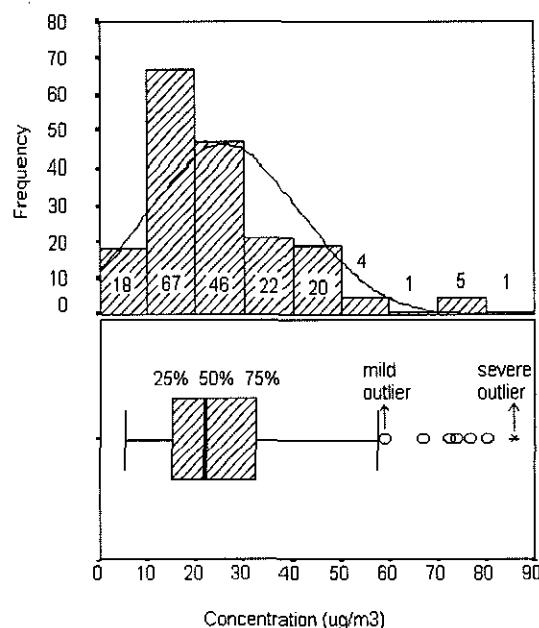


Fig. 1. Distribution of PM_{2.5} Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) from February 1996 to June 1999 in Kanghwa.

음을 알 수 있었다. 그래서 연도별 PM_{2.5} 농도 차이를 확인하기 위해 다중비교(multiple comparison)를 실시하였다. 다중비교는 선택한 검정방법들에 따라 결과가 달라질 수 있으므로 데이터의 특성에 알맞은 검정방법을 선정하여 실시해야 한다. 측정데이터들의 특성상 여기서는 한가지 검정방법만을 실시하여 결론을 내리기보다는, 두 가지 이상의 검정방법을 병행 실시하여 결과를 고찰하였다. 다중비교에서 자주 사용되는 Student-Newman-Keuls, Duncan 및 Scheffe 방법들을 병행하여 실시한 결과, 1998년의 평균농도는 1996년 및 1999년과 평균적으로 유의한 수준의 차이를 보였다. 연도별 농도는 1996년에 높게 나타났지만 1997년과 1998년에 점차 감소하였으며 특히, 1998년에는 1996년에 비해 상당히 감소하였고 1999년에는 1998년에 비해 크게 증가한 것을 알 수 있었다.

그림 2는 측정기간동안에 PM_{2.5}의 계절별 농도변화를 나타낸 것이며 범위는 표준오차(standard error)이다. PM_{2.5} 농도는 겨울철마다 피크를 보였으며 1999년 여름철을 제외하고 여름철에 가장 낮은 농도를 보였다. 모든 계절중에서 1998년 겨울철이 가장 높은 농도를 보였으며 1999년 여름철과 1996년 겨울철이 다른 계절보다 높은 농도를 보였다. 일반적으로 미세입자 농도의 증감에 영향을 줄 수 있는 인자들은 주변 배출원의 배출량, 생성반응, 외부로부터 유입, 외부로의 유출, 소멸반응, 분해반응, 침착 및 혼합고 등이 있는데 이들이 서로 연관되어 계절변화를 지배하게 된다. 도시지역의 경우 자동차들과 많은 산업시설들로부터 미세입자의 직접적인 배출은 연중 상대적으로 일정하지만, 난방시설의 운전으로 인한 배출은 겨울철에 가장 높다. 또한 대기중 이차입자상 황산염과 유기화합물들의 생성은 계절의존성이 매우 큰 것으로 알려져 있는데, 이차오염물질들은 가스상 오염물질들과 특히 여름철 광화학반응에 의해 많이 생성되는 옥시단트들(oxidants)과의 반응들로부터 대기중에서 생성된다. 그리고 대기 혼합고에 영향을 주는 기상조건들(풍속 그리고 수직온도 구배)은 대기중 미세입자의 농도에 영향을 줄 수 있다. 그러나 강화 측정지점에서 미세입자의 직접배출의 경우 자동차와 산업시설의 영향은 매우 작지만 주변 대도시에서 간헐적인 수송으로 인한 영향을 받을 수 있을 것으로 생각된다(이종훈, 1999).

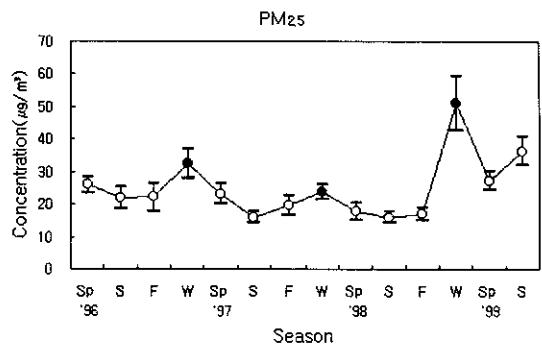


Fig. 2. Seasonal variation of PM_{2.5} concentrations (Sp: spring, S: summer, F: fall, W: winter).

겨울에는 기상조건면에서 다른 계절에 비해 수송에 유리할 뿐만 아니라 주변의 지역난방으로 인해 직접배출의 영향이 다른 계절에 비해 클 수 있으며, 또한 측정지점의 특성상 주변에 반응성 오염물질의 농도가 낮아 이차생성의 기여가 적을 뿐만 아니라 강수, 침착 등 제거의 기여가 큰 여름철에 농도가 감소되었을 것으로 사료된다.

본 측정지점의 농도수준을 알아보기 위해 국내외 지역을 청정, 전원 및 도시지역으로 구분하여 PM_{2.5} 농도를 조사하여 표 2에 나타내었다. 그러나 연구기간, 샘플링기간, 샘플링장비 등이 다르기 때문에 이들 지역에서의 농도와 이 연구에서 농도의 절대적인 비교는 어렵겠지만, 농도수준 파악을 위한 비교는 가능할 것으로 사료된다. 우리나라의 청정지역인 제주도에서 농도는 16.6 µg/m³으로 강화도가 약 1.5 배 정도 높았고, 미국의 청정지역인 San Nicolas Island와 Bermuda에서는 각각 9.7 µg/m³과 9.4 µg/m³의 수준으로 강화도가 약 2.7배 정도 높았다. 이들 청정지역들은 육지와 멀리 떨어져 있는 반면 강화도는 인천과 서울과 같은 대도시가 수십 km내에 있어 이들 지역들이 해류풍의 영향권내 존재하므로 영향을 무시하기 힘들며, 또한 최근 중국의 급속한 산업화로 인해 다량의 대기오염물질이 배출되는데 이들이 기류를 타고 장거리 이동하여 영향을 줄 수 있으므로 청정지역들에 비해 농도가 높은 것으로 사료된다(이종훈, 1999). 미국의 Illinois주에서 전원지역으로 보고된 Champaign, St. Charles과 Zion에서 평균농도의 범위는 10~16 µg/m³으로 매우 낮았으며, 도시근교지역인 Alsip와 Blue Island 지역의 농도

Table 2. Comparison of PM_{2.5} concentrations in various areas.

Place	Sampling period	Sampling duration	No. of sample	Mean ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Sampler
This work					
Kanghwa	Feb. 96~Jun. 99	24 hr	184	25.83	cyclone+filterpack
Remote areas					
Cheju island ¹⁾	Feb. 96~Dec. 97	24 hr	40	16.6	cyclone+filterpack
San Nicolas island ²⁾	Jun. 87~Sep. 87	24 hr	11	9.7	SCAQS ⁴⁾
Bermuda ³⁾	Aug. 82, Jan.~Feb. 83	24 hr	—	9.4	Dichotomous
Rural sites					
Champaign ⁵⁾	85~87	24 hr	43	16	Dichotomous
Champaign ⁶⁾	94~95	24 hr	21	13	Dichotomous
St. Charles ⁶⁾	87~88	24 hr	55	15	Dichotomous
Zion ⁶⁾	94~95	24 hr	21	10	Dichotomous
Alsip ⁶⁾	95~96	24 hr	61	14	Dichotomous
Bluc Island ⁶⁾	95~96	24 hr	60	14	Dichotomous
Alberta (Royal Park) ¹¹⁾	Sep. 93~Nov. 95	6 days	138	8.6	Dichotomous
Urban					
Chongju ⁴⁾	Oct 95~Aug. 96	24 hr	58	44.22	ADS*
Ulsan ⁷⁾	Jun. 97~Jun. 97	24 hr	26	36.72	cyclone+filterpack
Seoul ⁸⁾	Jan.~Sep. 97	24 hr	27	60.9	ADS*
Seoul ⁹⁾	Feb.~Oct. 97	24 hr	97	26.9	ADS*
Chicago ⁵⁾	85~87	24 hr	44	24	Dichotomous
Chicago ¹⁰⁾	Apr. 90~Mar. 91	12 hr	81	23.3	ADS*
Chicago ⁶⁾	94~95	24 hr	19	18	Dichotomous
St. Louis ⁵⁾	85~87	24 hr	42	23	Dichotomous
Granite City ⁵⁾	86~87	24 hr	31	22	Dichotomous

1) 이종훈(1999), 2) Chow *et al.*(1994), 3) Wolff *et al.*(1986), 4) 강병옥(1998), 5) Sweet and Vermette(1993), 6) Sweet and Gatz(1998)7) 나광삼 등(1998), 8) 이학성 등(1999), 9) 강충민 등(1999), 10) Lee *et al.*(1993), 11) Cheng *et al.*(2000)* SCAQS : Southern California Air Quality Study sampling system (PM_{2.5} cyclone, filterpack)

* Annular Denuder System

도 모두 14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 상당히 낮은 수준임을 알 수 있다. 청주는 산업화로 인한 입자상물질의 배출량의 증가로 농도 44.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 강화도보다 약 1.7배로 높았다. 대도시인 Chicago, St. Louis 및 Granite City에서 평균농도범위는 18~25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 본 연구와 유사한 수준이었다. 서울에서의 농도는 1997년에 각각 60.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 26.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 수준으로 편차가 심하게 나타났으며, 울산에서 농도는 36.72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타내었다. 즉, 강화에서 PM_{2.5}의 농도수준은 청정 지역들에 비해 상당히 높은 수준이었으며 국내 도시지역보다는 낮고 미국의 도시지역과 유사한 수준임을 추측할 수 있었다.

3. 2 수용성 이온성분

3. 2. 1 중량농도결과

미세입자는 주로 수용성이온성분인 황산염, 질산

염 및 암모늄염과 탄소함유물질인 유기탄소와 원소상탄소로 구성되며, 황산염, 질산염 및 암모늄은 가스-입자전환반응을 통하여 생성되는 이차오염물질들이 주를 이룬다(Chow *et al.*, 1996). 표 3은 수용성이온성분들의 농도를 요약하여 나타낸 것이다. 음이온 성분들중 SO₄²⁻의 평균농도는 5.93±0.40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높았으며, NO₃⁻는 1.76±0.19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 그리고 Cl⁻는 0.51±0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 양이온 성분들중에는 NH₄⁺이 2.54±0.16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 가장 높았으며, 그외 K⁺ 0.53±0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Na⁺ 0.52±0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ca²⁺ 0.39±0.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 및 Mg²⁺ 0.18±0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 이온성분중 황산염, 암모늄염 및 질산염이 다른 성분에 비해 농도가 높음을 알 수 있었다.

측정지점이 해안지역인 것을 고려한다면 해염입자(sea salt)입자의 영향이 예상되므로 수용성이온성분중 해염입자의 농도를 제외시킨 비해염성분(non sea salt; nss)의 농도를 계산하였다. 이때 수용성이온

Table 3. Summary of concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water soluble ions from 1996 to 1999.

(n = 184)

Year	Season	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
1996	Spring	5.63 ± 0.74*	2.57 ± 0.56	0.96 ± 0.34	0.43 ± 0.08	2.81 ± 0.36	0.52 ± 0.13	0.07 ± 0.01	0.20 ± 0.03
	Summer	9.30 ± 2.35	0.11 ± 0.03	0.12 ± 0.04	0.62 ± 0.05	2.86 ± 0.52	0.67 ± 0.13	0.12 ± 0.02	0.46 ± 0.13
	Fall	6.63 ± 1.57	1.37 ± 0.84	0.38 ± 0.10	0.61 ± 0.04	1.84 ± 0.46	0.60 ± 0.12	0.07 ± 0.01	0.34 ± 0.11
	Winter	6.73 ± 1.11	3.96 ± 0.81	0.62 ± 0.10	0.70 ± 0.05	3.01 ± 0.44	0.82 ± 0.13	0.10 ± 0.02	0.54 ± 0.15
Mean		7.15 ± 0.80	2.33 ± 0.46	0.61 ± 0.13	0.58 ± 0.04	2.82 ± 0.26	0.71 ± 0.08	0.10 ± 0.01	0.45 ± 0.08
1997	Spring	5.63 ± 1.15	1.77 ± 1.28	0.20 ± 0.04	0.33 ± 0.07	2.16 ± 0.47	0.41 ± 0.10	0.07 ± 0.02	0.19 ± 0.05
	Summer	1.23 ± 0.58	0.46 ± 0.12	0.39 ± 0.09	0.42 ± 0.16	0.51 ± 0.10	0.26 ± 0.05	0.04 ± 0.01	0.20 ± 0.06
	Fall	3.56 ± 0.92	1.01 ± 0.32	0.55 ± 0.18	0.62 ± 0.34	1.67 ± 0.40	0.35 ± 0.06	1.39 ± 0.42	0.12 ± 0.05
	Winter	4.68 ± 0.66	2.02 ± 0.48	0.42 ± 0.08	0.25 ± 0.07	4.49 ± 0.74	0.27 ± 0.04	0.08 ± 0.02	0.22 ± 0.03
Mean		4.67 ± 0.53	2.02 ± 0.36	0.46 ± 0.06	0.50 ± 0.09	2.68 ± 0.38	0.39 ± 0.04	0.39 ± 0.13	0.19 ± 0.03
1998	Spring	3.25 ± 0.76	0.43 ± 0.09	0.23 ± 0.07	0.10 ± 0.03	0.92 ± 0.20	0.15 ± 0.04	0.04 ± 0.01	0.16 ± 0.08
	Summer	1.12 ± 0.45	0.30 ± 0.10	0.35 ± 0.08	0.31 ± 0.05	0.41 ± 0.08	0.23 ± 0.03	0.03 ± 0.01	0.19 ± 0.05
	Fall	2.12 ± 0.37	1.11 ± 0.35	1.13 ± 0.24	0.38 ± 0.07	1.75 ± 0.43	0.30 ± 0.06	0.09 ± 0.05	0.24 ± 0.07
	Winter	9.02 ± 2.61	3.34 ± 1.34	0.47 ± 0.13	0.96 ± 0.33	3.00 ± 0.92	0.73 ± 0.23	0.14 ± 0.07	1.96 ± 1.12
Mean		2.74 ± 0.37	0.72 ± 0.11	0.51 ± 0.09	0.23 ± 0.04	1.61 ± 0.27	0.21 ± 0.03	0.07 ± 0.02	0.21 ± 0.04
1999	Spring	6.12 ± 0.96	1.60 ± 0.35	0.51 ± 0.14	0.68 ± 0.10	1.98 ± 0.30	0.59 ± 0.08	0.13 ± 0.03	0.53 ± 0.11
	Summer	12.85 ± 2.10	0.62 ± 0.10	0.31 ± 0.08	0.60 ± 0.08	4.02 ± 0.51	0.97 ± 0.14	0.07 ± 0.01	0.27 ± 0.03
	Mean	8.87 ± 1.06	1.63 ± 0.34	0.44 ± 0.08	0.71 ± 0.08	2.85 ± 0.31	0.74 ± 0.08	0.11 ± 0.02	0.73 ± 0.24
Total		5.93 ± 0.40	1.76 ± 0.19	0.51 ± 0.05	0.52 ± 0.04	2.54 ± 0.16	0.53 ± 0.04	0.18 ± 0.04	0.39 ± 0.06

* mean ± standard error

성분중 Na^+ 을 해염이외의 인위적인 기원이 없고, 해염입자의 조성이 해수의 조성과 같은 것으로 가정하고 이성분을 지표물질로 사용해서 계산하였다. 계산결과, nss- SO_4^{2-} (= $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{air}} - [\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+]_{\text{sea}} \times [\text{Na}^+]_{\text{air}}$ = $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{air}} - 0.252[\text{Na}^+]_{\text{air}}$)의 평균농도는 $5.80 \pm 0.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 SO_4^{2-} 중 약 95%를 차지하였으며, 또한 nss- K^+ (= $[\text{K}^+]_{\text{air}} - 0.036[\text{Na}^+]_{\text{air}}$)과 nss- Ca^{2+} (= $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{air}} - 0.038[\text{Na}^+]_{\text{air}}$)도 각각 94%와 87% 정도로 대부분을 차지하였다. 그러나 nss- Mg^{2+} (= $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{air}} - 0.120[\text{Na}^+]_{\text{air}}$)과 nss- Cl^- (= $[\text{Cl}^-]_{\text{air}} - 1.798[\text{Na}^+]_{\text{air}}$)농도는 상당부분이 음의 값을 보였는데, 이러한 결과의 원인은 Mg^{2+} 의 경우는 대기중 농도가 미량으로 존재로 그리고 Cl^- 는 해염성분의 주성분인 NaCl 이 기체상 및 입자상 산성물질들(H_2SO_4 , HNO_3 , SO_2 , NO_2 등)과 접촉·반응하여 HCl 의 형태로 휘발하는 Chlorine loss 현상 때문으로 사료된다(이종훈 등, 1997). 측정지점이 해안지역이지만 Mg^{2+} 와 Cl^- 를 제외한 대부분의 성분이 비해염 성분들로 구성되어 있다는 것을 알 수 있었는데, 이것은 이종훈(1999), 이종훈 등(1999)과 Kim et al.(1998)이 제주도 고산에서 측정한 결과와 일치하는 것이다.

수용성이온성분이 $\text{PM}_{2.5}$ 에 기여하는 비율은 45.4% 정도 이었으며, nss- SO_4^{2-} (20.5%), NH_4^+ (9.9%) 및 NO_3^- (5.7%)가 $\text{PM}_{2.5}$ 중 차지하는 비율이 36.1%로 수용성이온성분의 대부분을 차지하였다. 또한 nss- SO_4^{2-} 의 기여율 20.5%는 Cheng et al. (2000)이 Canada의 전원지역에 측정한 기여율 22%와 매우 유사한 값이다.

3.2.2 계절변화

수용성이온성분들의 계절변화패턴을 조사하기 위해, 1996년부터 1999년까지의 자료를 합하여 계절별로 나누어 계절농도분포(그림 3)와 분산분석의 결과를 검토하였다. nss- SO_4^{2-} 의 계절별 평균농도는 봄, 여름, 가을 및 겨울에 각각 5.06, 8.17, 4.13 및 $6.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 여름에 범위(최대농도와 최소농도의 차이)가 가장 컼으며, 평균농도가 또한 가장 높았다. SO_4^{2-} 는 전형적인 인위적 대기오염물질로서 대부분 화석연료의 연소에 의해 발생한 SO_2 가 대기 중 화학반응을 통해 SO_4^{2-} 형태로 산화되며, 일사량 및 유기산화물, 탄소, 암모니아 등의 타 오염물질의 농도에 따라 영향을 받는다(강병욱, 1998). 또한 오

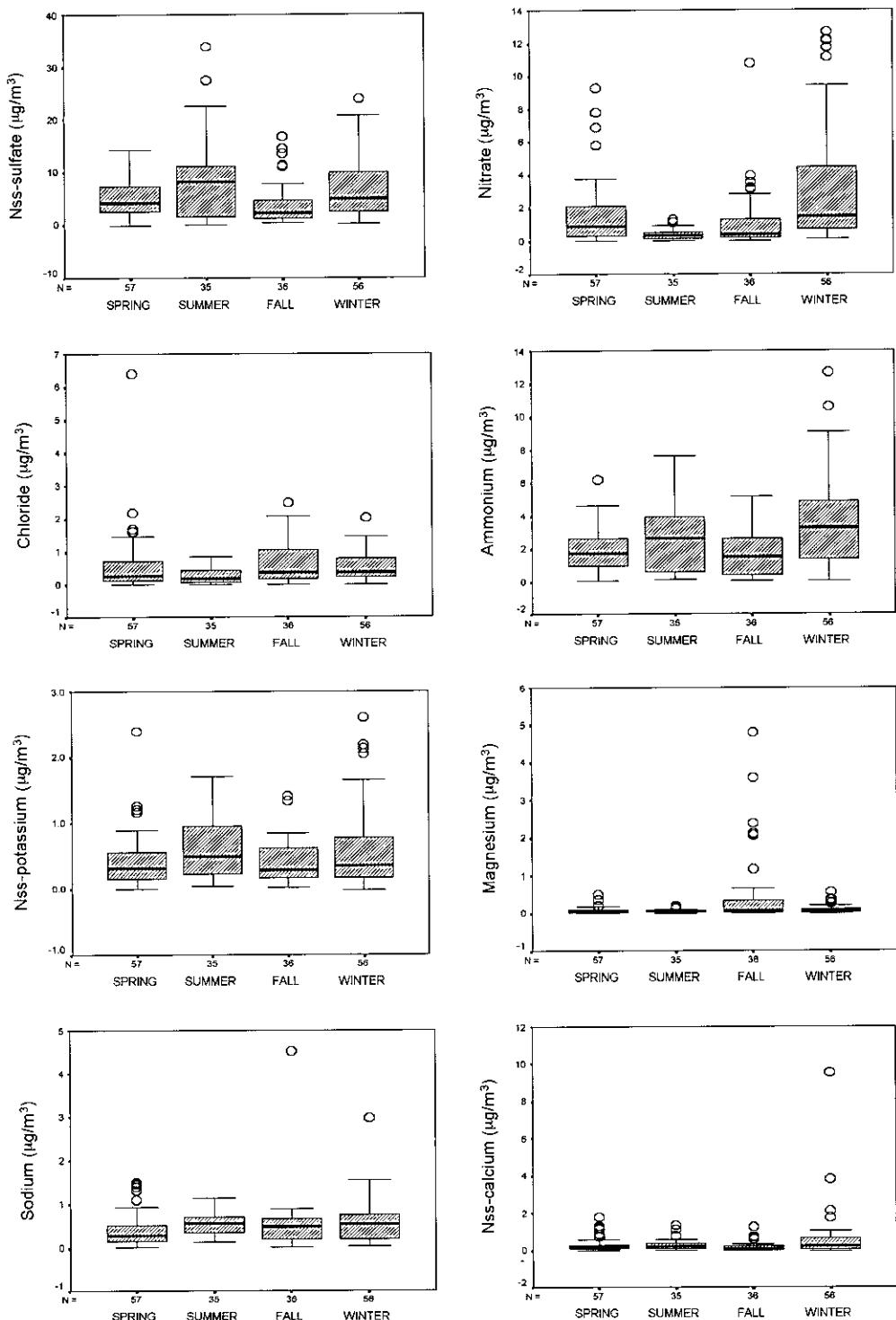


Fig. 3. Seasonal distributions of water soluble ions in Kanghwa.

염물질의 농도수준이 계절별 비슷할 경우, 일사량 및 온도가 상대적으로 높은 여름철에 빠르게 생성되는 것으로 알려져 있다. 그래서 연도별로 나누어 계절 평균을 구해본 결과, 장마기간인 7월과 깨끗한 해양성기류가 북상하는 8월에 대부분 측정된 97년과 98년의 SO_4^{2-} 의 평균농도는 매우 낮았지만, 상대적으로 대륙성기류의 영향을 받는 6월에 측정된 96년과 99년의 농도는 매우 높게 나타났다(Hayami and Carmichael, 1998). 그러나 계절별 평균농도들은 통계학적으로 유의한 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다($p=0.267$).

NO_3^- 의 계절별 평균농도는 각각 1.61, 0.40, 1.17 그리고 $3.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 여름보다 겨울에 무려 7.8배 높은 농도를 보였다. 또한 계절별 평균농도들은 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다($p<0.001$). 또한 각 연도별 계절 평균농도도 겨울에 최대를 나타내고 여름철에 최소를 나타냈는데, 이러한 계절변화 패턴은 미세입자중 NO_3^- 의 특징이고, 환경대기중 온도에 따라서 반응식 $(\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{HNO}_3(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}))$ 에서 가스-입자간의 상변화에 따른 결과로 추정된다(강병우, 1998). 그래서 입자상 NO_3^- 의 농도보다는 가스상과 입자상 물질의 농도를 합한 총무기질산염($\text{HNO}_3(\text{g}) + \text{aerosol } \text{NO}_3^-$)의 농도의 계절별 변화를 조사할 필요가 있다. 본 연구에서도 $\text{PM}_{2.5}$ 와 동시에 총 95회에 걸쳐 총무기질산염의 농도를 측정하여 그림 4에 나타내었다. 총무기질산염의 가장 높은 농도는 여름에 그리고 겨울, 봄 및 가을 순으로 입자상 NO_3^- 의 계절변화와 다른 패턴을 보였다. 그러나 강병우(1998)은 청주에서 입자상 NO_3^- 와 총무기질산염은 모두 겨울에 높은 농도를 그리고 모두 여름에 최저농도를 나타냈으며, 겨울에 입자상 NO_3^- 의 고농도는 고농도 NO_x 에 의한 NO_3^- 생성량의 증가보다는 겨울에 온도가 낮아져서 NH_3 와의 반응에 의해서 입자로의 전환이 증가되어서 계절별로 큰 변화를 나타낸 것으로 보고하였다.

NH_4^+ 는 대부분 자연적으로 발생된 NH_3 가 대기 중에서 수분에 용해된 후 SO_4^{2-} 또는 NO_3^- 등과 결합하여 생성되며, 또한 가스상으로부터 성장하여 생성되어지기도 한다. 평균 농도는 각각 1.98, 2.62, 1.75 그리고 $3.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고 또한 계절별 유의한 차이도 볼 수 있었다($p=0.036$). 각 연도별로도 겨울에 최대농도를 보였으며 SO_4^{2-} 와 같이 7월과 8월

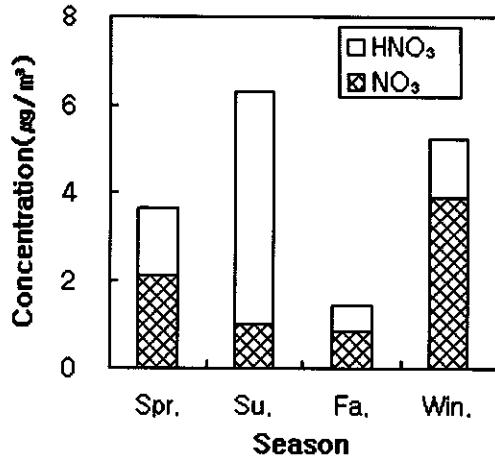


Fig. 4. Seasonal variation of total nitrate ($\text{HNO}_3(\text{g}) + \text{aerosol } \text{NO}_3^-$) in Kanghwa.

에 대부분 측정된 97년과 98년에는 최소값을 보였지만 6월의 측정데이터를 대부분 포함한 96년과 98년은 상당히 높은 농도를 보였다. NH_4^+ 은 주로 생성반응을 할 수 있는 SO_4^{2-} 의 양에 지배를 받아 계절을 변화를 할 뿐만 아니라 NO_3^- 와 생성반응에도 영향을 받아 생성반응에 유리한 겨울에 상당히 증가한 것으로 생각된다. nss-K^+ , nss-Ca^{2+} 및 Na^+ 도 각각 $p=0.067$, 0.014 및 0.025으로 계절별 유의한 차이를 보였으나, Cl^- 는 각각 0.55, 0.27, 0.65 그리고 $0.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도변화를 보였으나 통계학적으로는 유의한 차이를 보이지 않았다($p=0.190$). 그리고 Mg^{2+} 은 97년 가을에 매우 높은 이상치들(outliers)로 인해 다른 계절에 비해 가을에 높은 농도를 보였지만, 데이터가 분산분석의 가정을 만족시키지 못하여 통계학적 유의성을 평가하지 못하였다.

3.2.3 수용성이온성분의 상관관계

표 4는 수용성이온성분들간의 상관계수를 계절별로 나타낸 것이다. nss-SO_4^{2-} 는 NH_4^+ 및 nss-K^+ 과 모든 계절에 대해 높은 상관계수를 나타내었지만, nss-Ca^{2+} 및 Na^+ 과는 모든 계절에 대해 그리고 NO_3^- 는 겨울을 제외한 모든 계절에 대해 낮은 상관계수를 나타내었다. 인위적인 대기오염물질로 알려진 nss-SO_4^{2-} 와 상관계수가 높다는 것은 자연적인 배출원보다 인위적인 배출원의 기여가 크다는 것으로 추정할 수 있는데, NH_4^+ 은 생성과정에서

SO₄²⁻과 결합하여 이차입자로 공존하기 때문으로 사료된다. 또한 nss-K⁺은 토양, 산업시설 및 Wood burning에서 배출되는 것으로 보고되는데 (강병옥, 1998; Kim et al., 1998), nss-K⁺가 토양 입자의 지표 원소인 nss-Ca²⁺과 낮고 nss-SO₄²⁻과 높은 상관관계를 보인 것은 상당부분이 인위적인 배출원에서 기여한 것으로 사료된다. 이러한 결과는 제주도에서 여름동안 조사한 Kim et al. (1998)의 연구결과와 일치하는 것이다. 또한 nss-Ca²⁺과 Na⁺이 nss-SO₄²⁻과 낮은 상관관계를 보이는 이유는 토양과 해염입자와 같은 자연적 배출원에서 대부분 기여하였기 때문으로 생각된다. nss-SO₄²⁻ 및 NH₄⁺과 함께 이차입자로 알려진 NO₃⁻은 일반적으로 도시지역에서는 모두 높은 상관관계를 나타내는데, 본 연구에서는 겨울을 제외하고 낮은 상관관계를 보였다. Harker et al. (1977)는 H₂SO₄과 NO₃⁻와 상호반응 (particulate NO₃⁻ + H₂SO₄ → gas HNO₃ + particulate HSO₄⁻)은 훨씬 뿐만 아니라 대기중에서 일어날 수 있다고 제안

하였다. 이때 대기중 SO₄²⁻와 NO₃⁻ 사이의 역상관 관계의 몇몇 예들을 보였다. 또한 Kim et al. (1998)은 nss-SO₄²⁻/NO₃⁻의 비율이 높을 때 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻는 역상관이나 낮은 상관관계를 보일 수 있으며, 이러한 원인은 명확하게 밝혀지지는 않았지만 채취된 입자상 물질과 황산입자와 반응에 의한 가능성을 제안하였다. 강화에서 계절별 nss-SO₄²⁻/NO₃⁻의 비율을 조사한 결과, 높은 상관관계를 갖는 겨울에는 평균 3.09로 낮은 값을 보인 반면, 상관관계가 낮은 계절인 봄, 여름 및 가을은 각각 11.35, 41.26 및 18.33으로 매우 높은 값을 보여 Kim et al. (1998)의 연구와 유사한 결과를 나타내었다. 또한 이학성 등 (1999)은 서울지역에서 여름과 겨울에 PM_{2.5}를 측정하였는데, SO₄²⁻/NO₃⁻의 비율이 여름에 약 2.43, 겨울에 약 1.29 일 때 높은 상관관계를 보였으며, 강병옥 (1998)의 연구에서도 각 계절별 비율은 약 1.15~8.91일 때 역시 높은 상관관계를 나타내었다. PM_{2.5}가 Na⁺과 nss-Ca²⁺보다 nss-SO₄²⁻,

Table 4. Correlation coefficient matrix among water soluble ions in Kanghwa.

	nss-K ⁺	nss-Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	PM _{2.5}	
nss-SO ₄ ²⁻	Spring	0.559*	0.091	0.230	0.726*	0.136	0.718*
	Summer	0.737*	0.426	0.256	0.889*	0.401	0.875*
	Fall	0.834*	0.419	0.358	0.763*	0.109	0.695*
	Winter	0.772*	0.294	0.839*	0.478*	0.270	0.877*
nss-K ⁺	Spring		0.248	0.598*	0.677*	0.550*	0.533*
	Summer		0.425	0.239	0.814*	0.427	0.730*
	Fall		0.522	0.547	0.689*	0.107	0.669*
	Winter		0.293	0.751*	0.338	0.367	0.773*
nss-Ca ²⁺	Spring			0.270	0.035	0.517*	0.386
	Summer			-0.149	0.408	0.183	0.199
	Fall			0.095	0.387	0.044	0.187
	Winter			0.208	0.107	0.723*	0.441
NO ₃ ⁻	Spring				0.585*	0.377	0.522*
	Summer				0.178	0.316	0.532*
	Fall				0.504	0.265	0.767*
	Winter				0.422	0.265	0.783*
NH ₄ ⁺	Spring					0.242	0.594*
	Summer					0.414	0.782*
	Fall					0.217	0.798*
	Winter					-0.012	0.415
Na ⁺	Spring						0.273
	Summer						0.438
	Fall						0.308
	Winter						0.431

* p<0.001

NH_4^+ , nss- K^+ 및 NO_3^- 와 더 좋은 상관관계를 보였는데, 이것은 $\text{PM}_{2.5}$ 농도변화가 자연적인 배출원보다는 인위적 배출원에 의해 주로 지배를 받는 것으로 예측할 수 있다.

3.2.4 비해염 황산염

대기중 입자의 산성도는 입자를 구성하는 산성오염물질과 염기성오염물질의 관계에 의해 결정되는데, 이중에서 대표적인 산성오염물질은 SO_4^{2-} 과 NO_3^- 이며 이 두 오염물질은 대표적인 염기성오염물질인 NH_4^+ 및 Ca^{2+} 과 함께 황산염 또는 질산염 입자를 형성하게 된다. 그러나, NH_4^+ 을 제외한 다른 염기성오염물질들은 주로 조대입자에 존재하므로 미세입자에서는 NH_4^+ 이 입자의 산성도를 중화시키는 역할을 한다. 대기중 충분한 암모니아가 존재한다면, 황산염은 일반적으로 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 형태로 미세입자에서 지배적으로 존재한다(Possanazini *et al.*, 1992). H_2SO_4 , NH_4HSO_4 및 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 와 같은 다른 황산염도 미세입자들에 다소 존재할 수 있다(이종훈, 1999; 강병욱, 1998; Sweet and Gatz, 1998). 또한 질산염은 일반적으로 미세입자에서 NH_4NO_3 형태로 존재한다고 보고하고 있다(천만영과 김희강, 1995). $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ 당량비를 조사하여 이들로 구성된 결합된 형태를 예측할 수 있다(이종훈, 1999; 강병욱, 1998; Chow *et al.*, 1996; Petros *et al.*, 1988). $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ 당량비가 2.0, 1.5, 1.0, 0.0의 값을 가질 때 그 결합형태는 각각 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, NH_4HSO_4 그리고 H_2SO_4 일 것이다. 그럼 5는 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 간의 관계를 나타낸 것이다. 몇몇 이상치

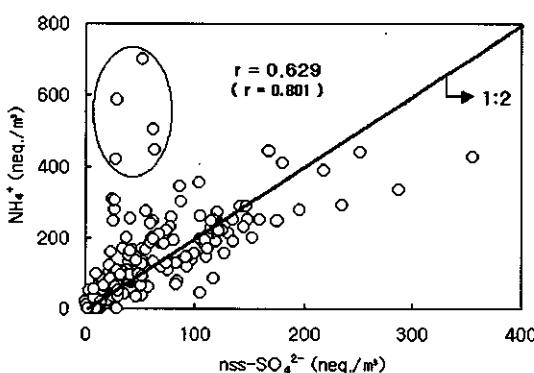


Fig. 5. Equivalent balance of nss- SO_4^{2-} and NH_4^+ from 1996 to 1999 in Kanghwa.

들도 있었으나 대부분의 시료들이 $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-} = 2.0$ 직선근처에 분포된 것을 볼 수 있었다. 이들 이상치들은 주로 NO_3^- 의 농도가 높은 겨울의 측정치이었으나 [nss- SO_4^{2-} + NO_3^-]으로도 완전하게 설명할 수 없는 수치였다. 이런 이상치를 제외시키면 상관계수는 0.629에서 0.801로 상관관계가 더 양호해진다. 즉, 강화도에서 측정된 황산염은 주로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 형태로 존재함을 예측할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 1996년 2월부터 1999년 6월까지 우리나라 배경농도지역중 하나인 강화도에서 $\text{PM}_{2.5}$ 시료를 184회 채취, 분석하여 이 지역에서 $\text{PM}_{2.5}$ 의 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) $\text{PM}_{2.5}$ 농도는 일정한 증감의 경향이 없이 1996년부터 1999년까지 각 연도별로 변화하고 있음을 알 수 있었다. 또한 계절별 농도는 겨울에 가장 높았으며, 1999년 여름을 제외하고 여름에 가장 낮았다. 국내외 지역에서의 $\text{PM}_{2.5}$ 농도와 비교한 결과, 강화도에서의 농도는 국내 도시지역보다는 상당히 낮은 농도를 보였지만 외국의 도시지역과 유사한 농도수준을 보였다.

2) 채취, 분석한 수용성 이온성분들은 $\text{PM}_{2.5}$ 중 45%를 차지하였으며, 그 중에서도 36%를 차지하는 nss- SO_4^{2-} , NH_4^+ 및 NO_3^- 가 $\text{PM}_{2.5}$ 중에서 중요한 성분임을 알 수 있었다. NO_3^- 및 NH_4^+ 는 보다 뚜렷한 계절변화를 볼 수 있었지만, nss- SO_4^{2-} 는 계절간의 농도차이는 있었지만 뚜렷한 계절변화를 나타내지 않았다. 또한 미세입자중에 주요 성분인 nss- SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 의 결합형태를 알아보기 위해 당량비를 조사한 결과, 이들은 주로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 형태로 존재함을 추정할 수 있었다.

3) 수용성이온성분간의 상관관계에서 nss- SO_4^{2-} 와 NH_4^+ , nss- K^+ 간의 모든 계절에 대해 높은 상관관계는 인위적인 배출원의 기여 그리고 nss- Ca^{2+} 와 Na^+ 는 자연적인 배출원의 기여가 커음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

강병욱(1998), 수용모델을 이용한 $\text{PM}_{2.5}$ 의 배출원 추정

- 청주지역을 중심으로-, 건국대학교 박사학위 청구논문.
- 강충민, 이승일, 조기철, 안준영, 최민규, 김희강(1999) Annular Denuder System을 이용한 수도권지역의 산성오염물질 및 PM_{2.5} 성분농도 특성 한국대기환경학회지, 15(3), 305-315.
- 김용표, 심상규, 문길주, 백남준, 김성주, 허철구, 강창희(1995) 제주도 고산지역 입자특성; 1994년 3월 11일 ~ 17일 측정결과, 한국대기환경학회지, 11(3), 263-272.
- 나광삼, 김용표, 진현철, 문길주(1998) 울산 대기 중의 입자상, 기체상 물질의 수용성 이온 성분과 휘발성 유기화합물의 농도, 한국대기환경학회지, 14(4), 281-292.
- 백남준, 이종훈, 김용표, 문길주(1996) 1994년 6월 서울지역 시정장애의 측정 및 분석, 한국대기환경학회지, 12(4), 407-419.
- 윤순창, 이강웅(1998) 서울지역의 시정장애 요인에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 14(3), 229-235.
- 이종훈, 김용표, 문길주, 김희강, 정용승, 이종범(1997) 우리나라 청정지역에서 측정한 PM_{2.5} 입자의 특성, 한국대기환경학회지, 13(6), 439-450.
- 이종훈(1999) 동북아시아지역 대기오염물질의 장거리 이동에 관한 연구, 건국대학교 박사학위청구논문.
- 이학성, 강충민, 강병우, 김희강(1999) 서울지역 여름철과 겨울철 산성 오염물질의 농도특성에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 15(2), 113-120.
- 천만영, 김희강(1995) 생성폐카니즘에 따른 부유분진중 입자상 nitrates 농도, 한국대기환경학회지, 11(1), 37-44.
- Cheng, L., H.S. Sandhu, R.P. Angle, K.M. McDonald, and R.H. Myrick (2000) Rural particulate matter in Alberta, Canada, Atmos. Environ., 34, 3365-3375.
- Chow, J.C., G.W. John, M.F. Eric, L. Zhiqiang, and R.L. Douglas (1994) Temporal and Spatial Variations of PM_{2.5} and PM₁₀ Aerosol in the Southern California Air Quality Study, Atmos. Environ., 28(2), 2061-2080.
- Chow, J.C., J.G. Watson, A. Lu D. H. Lowenthal, C.A. Fransier, P.A. Solomon, R.H. Thuillier, and K. Magliano (1996) Descriptive analysis of PM₁₀ at regionally representative locations during STVAQS/AUSPEX, Atmos. Environ., 30(12), 2079-2112.
- Conner, W.D., R.L. Bennett, W.S. Wehters, and W.E. Wilson (1991) Particulate characteristics and visual effects of the atmosphere at Research Triangle Park, J. Air Waste Manage. Assoc., 41(2), 154-160.
- Harker, A.B., L.W. Richards, and W.E. Clark (1977) The Effects of Atmospheric SO₂ Photochemistry upon Observed Nitrate Concentrations in Aerosols, Atmos. Environ., 11, 87-91.
- Harrison R.M. and A.M.N. Kitto (1990) Field Intercomparison of filterpack and Denuder sampling Methods for Reactive Gaseous and Particulate Pollutants, Atmos. Environ., 24A(10), 633-640.
- Hayami H. and G.R. Carmichael (1998) Factors Influencing the Seasonal Variation in Particulate Nitrate at Cheju Island, South Korea, Atmos. Environ., 32(8), pp. 1427-1434.
- Hilary, H.M., P.T. Roberts, F.W. Lurmann, D.B. Wright, and R. Reiss (1996) Measurement of Acid Gases and PM_{2.5} in 12 Southern California Communities for Use in an Epidemiologic Study, Measurements of Toxics and Related Air Pollutants VIP-50, Air and Waste Management 19950516(US), pp. 83-88.
- Kim, Y.P., J.H. Lee, N.J. Baik, J.Y. Kim, S.G. Shim, and C.H. Kang (1998) Summertime Characteristics of Aerosol Composition at Cheju Island, Korea, Atmos. Environ., 32(22), 3905-3915.
- Lee, H.S., R.A. Wadden, and P.A. Scheff (1993) Measurement and Evaluation of Acid Air Pollutants in Chicago using a Annular Denuder System, Atmos. Environ., 27A(4), 543-553.
- Petros, K., M.W. Jack, and D.S. John (1988) An Improved Method for Measuring Aerosol Strong Acidity in St Louis, Missouri and Kingston, Tennessee, Atmos. Environ., 22(1), 157-162.
- Possanzini, M., P. Masia, and V.D. Palo (1992) Speciation of Ammonium-Containing Species in Atmospheric Aerosols, Atmos. Environ., 26A(11), 1995-2000.
- Sweet, C.W. and D.F. Gatz (1998) Short Communication Summary and Analysis of Available PM_{2.5} Measurements in Illinois, Atmos. Environ., 32(6), 1129-1133.
- Sweet, C.W. and S.J. Vermette (1993) Sources of Toxic Elements in Urban Air in Illinois, Environ. Sci. Technol., 27, 2502-2510.
- Wolff, G.T., M.S. Ruthkosky, D.R. Stroup, P.E. Korsog, M.A. Ferman, G.R. Wendel, and D.H. Stedman (1986) Measurement of SO_x, NO_x, and Aerosol Species on Bermuda, Atmos. Environ., 20, 1229-1239.