

도시환경의 총부유먼지 중 미지성분의 분포 특성에 대한 연구

김용현 · 김기현[★] · 박찬구¹ · 손장호² · 송상근³

세종대학교 환경에너지융합학과, ¹서울시보건환경연구원,

²동의대 환경공학과, ³부산대 지구환경시스템학과

(2012. 1. 10. 접수, 2012. 2. 17. 수정, 2012. 2. 22. 승인)

A study of distribution characteristics of unidentified particulate components in an urban area

Yong-Hyun Kim, Ki-Hyun Kim[★], Chan Koo Park¹, Zang-Ho Shon² and Sang-Keun Song³

Department of Environment & Energy, Sejong University, Seoul, Korea

¹Seoul Metropolitan Institute of Public Health & Environment, Seoul 137-734, Korea

²Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea

³Division of Earth Environmental System, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received January 10, 2012; Revised February 17, 2012; Accepted February 22, 2012)

요 약: 대기 중의 총부유먼지(total suspended particulate, TSP)를 구성하는 성분들 중 organic carbon (OC), element carbon (EC), 금속성분은 양적으로 중요한 구성인자에 해당한다. 이들을 제외한 나머지 부분은 아직까지 정성 및 정량분석이 취약한 미지 물질(ΣX)에 해당한다. 본 연구에서는 서울시 강서 지역에서 2009년 2-12월 기간동안 관측한 자료를 이용하여, TSP의 주요 성분들 간의 관계에 대한 분석을 시도하였다. 이를 통해, TSP의 거동을 다양한 각도에서 해석하기 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다. 전체 연구기간 동안, TSP를 이루는 주요인자로서 미지의 영역이 평균적으로 48.6%를 차지할 정도로 더 지배적이란 것을 확인하였다. 그리고 TSP에 대한 그 구성 성분들간의 관계를 검토하였을 때, 미지 물질들은 이온성분들과 밀접한 연관성을 보일뿐 아니라 TSP의 함량과 정비례 관계임을 확인하였다. 반면, 양자를 TSP의 농도로 표준화(normalization)를 하였을 경우, 뚜렷한 반비례 관계에(강한 역상관성)이 두드러지게 나타났다. 이러한 현상은 ΣX 가 이온성분과는 달리 수용성이 떨어지는 특성을 지닌 것을 반영한 것으로 사료된다. TSP의 거동을 보다 체계적으로 이해하고 이를 도시 대기질 관리에 적용하기 위해서는, ΣX 의 조성이나 거동을 명확하게 규정하기 위한 여러 가지 연구가 필요하다.

Abstract: The quantitative composition of total suspended particulates (TSP) in the atmosphere is identified to consist mainly of ions, organic carbon (OC), element carbon (EC), and metals. In terms of environmental analysis, the rest of the TSP composition may be defined as unknown fraction (ΣX) which is yet difficult to analyze both quantitatively and qualitatively. In this study, the major components of TSP were measured at an urban residential area (Gang Seo) in Seoul, Korea from February to December 2009. These TSP data were analyzed in various respects to explain the relationship between known and unknown constituents. During this

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-499-9151 Fax : +82-(0)2-3408-4320

E-mail : khkim@sejong.ac.kr

study period, TSP was comprised mainly of unknown compounds (48.6%) followed by ions, OC, EC, and metals. The results of this study indicate that the distribution of ΣX exhibits a strong similarity with $\Sigma Anions$, as they both increase with increasing TSP levels. However, if the concentrations of ΣX and $\Sigma Anion$ are normalized against TSP, they exhibit a strong inverse correlation with each other due probably to larges differences in solubility. To establish a better strategy for air quality control in urban atmosphere, more efforts are needed to characterize unidentified proportion of particulate matters.

Key words: Total suspended particulates (TSP), unknown compounds (ΣX), correlation, TSP-normalization

1. 서 론

입자상 오염물질은 파쇄, 선별, 퇴적, 이적, 연소, 합성, 분해 등으로 발생하는 고체상 또는 액체상의 미세한 물질들을 대표한다. 여러 경로를 통해 생성된 입자상 물질들은 매우 다양한 화학적, 물리학적 특성을 보인다.¹ 또한 입자상 물질들은 대기 중에서 빛을 산란 또는 흡수하여 직간접적으로 복사 강제를 유발하여 지구 복사평형에 영향을 줄 수 있다.²⁻⁵ 게다가 구름의 응결핵으로 작용하여 국지적, 또는 지구 규모의 기후 변화에 영향을 미치기도 한다.⁶

사막에서 발원한 모래폭풍은 넓은 범위에 걸쳐 피해를 초래한다. 특히 중국 국내에서 발원한 황사는 중국에서 발생하는 황산화물과 질소산화물을 함유한 채로 한국과 일본을 지나 미국 북서부까지 이동하여 피해를 주기도 한다.¹

이러한 입자상 오염물질은 포괄적으로 총부유먼지(total suspended particulates, TSP)로 표기한다. 대기 중 입자상 오염물질은 유해 금속을 함유하거나 가스상 오염물질들을 흡착한다. 따라서, 호흡기 등을 통해 인체에 유입 시 여러가지 질병을 일으킬 수 있다. 입자상 물질은 자동차 배출 매연, 산업활동, 황사 등과 같이 다양한 배출원에서 발생하고 있다. 특히, 대도시는 높은 인구밀도와 활발한 사회·경제활동으로 더욱 다양한 TSP 발생원이 존재한다. 현재, 정부는 TSP를 구성하는 중금속류와 같이 정량 가능한 기지 성분들 또는 SO₂와 같이 입자상물질의 조성에 크게 관여하는 기체상 성분들에 대한 관리를 함으로써, 그 농도 수준을 제어하기 위해 노력하고 있다. 반면, TSP의 구성인자 중 정량적 평가가 불가능한 미지 성분의 경우, 그 거동을 체계적으로 파악하고 이해하는데 어려움이 있다. 입자상물질을 효율적으로 제어하고 대기질을 관리하기 위해서는 궁극적으로, 이들 미지 성분의 특성을 체계적으로 조사연구하는 것이 바람직할 것이다.

본 연구에서는 2009년 2월부터 12월까지 서울의 강서 지역을 대상으로 TSP 성분과 이들에 대한 주요 구성 성분들에 대한 분석을 정기적으로 실시하였다. 그리고 이들 자료를 토대로 입자상물질의 농도 분포를 조사하고, 이들의 조성 특성을 다양한 관점에서 파악해 보고자 하였다. 이를 위해, 오염물질들의 농도가 계절과 풍향, 온도 및 습도변화에 따라 어떻게 달라지는지 비교분석하였다. 그리고 입자상물질의 구성인자들을 정량분석이 가능한 성분들과 정량분석이 불가능한 미지 성분들로 구분하였다. 그리고 이들 양자들간의 관계 및 상관 특성을 다각도로 분석하였다. 이를 통해, 미지 성분들의 대기환경 거동에 대한 특성을 파악하고, 도심환경의 대기질 관리 및 개선을 위한 기초자료로 활용하기 위한 기반을 제시하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 측정 정보

본 연구에서는 입자상 물질의 조성 특성을 평가하기 위해, TSP와 함께 이것의 주요 구성 성분들에 해당하는 OC, EC, 중금속, 이온 성분들에 대한 분포 특성을 조사하였다. 이를 위해, 서울특별시 강서구(GS: 126° 50.18', 37° 32.11') (Fig. 1)의 측정점을 중심으로, 2009년 2월부터 12월까지 야외측정을 실시하였다.

2009년 기준으로 서울시의 총 인구는 10,464,051명이며, 총 4,116,660 세대가 있다.⁷ 강서구는 서울특별시를 구성하는 25개의 구 중에서 3번째로 많은 579,196명(5.54%)이 살고 있다. 인구밀도는 13,983명/km²로 서울시 평균 인구밀도인 17,289명/km²에 비해 낮다. 서울시 전체의 대기오염물질(가스·먼지·매연 및 악취) 배출사업장은 1,068 개소가 있고, 강서구에는 92 개소의 대기오염 배출사업장이 있다.⁷

본 연구에서는 TSP 및 관련 성분들의 분석을 위해, 전체 측정 기간 동안 매달 3일간 일별(24시간 주기)

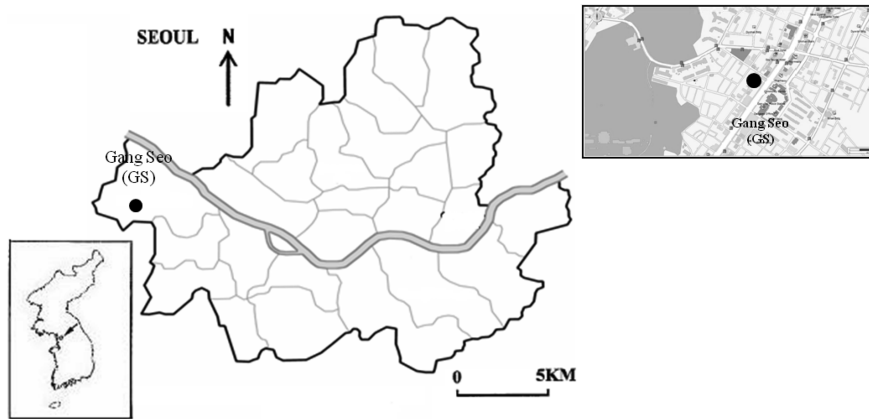


Fig. 1. Geographical location of Gang Seo (GS) district in Seoul, Korea.

기준으로 시료 추출하였다. 2009년 2월부터 12월까지 월별 조사 일정은 다음과 같다((1): 23-25 February, (2): 9-11 March, (3): 6-8 April, (4): 11-13 May, (5): 9-11 Jun, (6): 6-8 July, (7): 11-13 August, (8): 14-16 September, (9): 12-14 October, (10): 9-11 November, (11): 7-9 December). 본 연구에서는 입자상 오염물질의 주요 화학적 조성과 미지 인자들간의 거동을 연계하여 해석하기 위해, 이들에 대한 측정과 동시에 기본적인 기상 인자들(온도, 습도, 풍향, 풍속, 자외선 등)도 측정하였다.

2.2. 샘플링과 분석방법

TSP는 high-volume air sampler(SIBATA, HV-1000F, Japan)와 석영질의 필터(PALLFLEX membrane filter, 150 mm × 150 mm)를 사용하여 채취하였다. TSP 채

취용 필터는 시료 채취 전 오븐으로 850 °C에서 2시간 전처리 후 사용하였다. 시료는 유량을 800 L/min으로 조절하여 24시간 단위로 채취하였다. 이와 같이 채취한 TSP는 이온성분(이하 동일: ion), OC, EC, 금속성분(이하 동일: metal)과 같이 양적 주요 구성인자들을 중심으로 분석하였다.

Ion은 시료 필터에 증류수를 50 mL를 가하여 초음파 세척기(vranson 8510-E DTH)에서 30분간 용출한 후 ion chromatograph (Metrohm 850 °C Profic professional IC)로 분석하였다(Table 1). OC와 EC는 thermal/optical transmittance carbon aerosol analyzer (Sunset laboratory Inc.)로 분석하였다. 필터에 CaCO₃가 함유되어 있어서 OC의 농도를 과대평가할 수 있기 때문에, 분석 전 데시케이터 안에서 1 시간 동안 HCl 증기에 필터를 노출시켜 제거하였다. Metal 분석을 위해 시료 필터에 혼산

Table 1. Experimental conditions for the analyses of (a) ionic and (b) metallic components

a. Anionic and cationic species (IC method)

	Anion	Cation
Column	Metrosep A supp 5	Metrosep C 4 150
Detector	Conductivity detector	Conductivity detector
Eluent	(3.2 mM Na ₂ CO ₃ +1 mM NaHCO ₃)/1 L H ₂ O	(1.7 mM HNO ₃ +0.7 mM PDCA)/1 L H ₂ O
Flow rate	0.7 mL/min ⁻¹	0.9 mL/min ⁻¹
Injection volume	20 µL	10 µL
Column temp.	30 °C	30 °C

b. Metallic components (ICP system)

Plasma power	1400 W
Auxiliary flow	1.0 L min ⁻¹
Nebulized flow	1.0 L mL ⁻¹
Coolant flow	12.0 L mL ⁻¹

(5.55% HNO₃/16.75% HCl) 5 mL를 가하여 전처리하였다. 시료의 검량은 10 ppm Y₂O₃를 surrogate standard로 5 mL 추가한 후 분석하였다. 그리고 PFA 용기에 넣고 마이크로웨이브 전처리 시스템(Tekton Q 45)으로 180 °C에서 10분간 가열하였다. 5 mL 혼산으로 최종 25 mL의 용액을 용출한 후 ICP 시스템(spectro DE/CIROS vision, Germany)으로 분석하였다. Table 1b에는 ICP 시스템의 설정값을 제시하였다. 이들 시료의 분석에 대한 세부적인 정보는 이미 본 연구진의 선행연구를 통해 제시하였다.^{8,10}

3. 결과 및 토론

3.1. 전체적인 대기오염물질의 농도

Table 2에는 서울시 강서구에서 2009년 2월부터 12월까지 매달 3일간 연속 측정된 입자상 오염물질과 그에 연계된 주요 성분들(TSP, OC, EC, Fe, Σnon-Fe, ΣAnion, ΣCation)의 기본적인 통계량을 제시하였다. 이온성분들은 양이온과 음이온으로 구분하고, 중금속은 금속성분의 절대적인 부분을 차지하는 철금속과

Table 2. Summary of TSP and its major constituents (OC, EC, total metals, and ions) measured in Gang Seo district of Seoul, Korea (Feb. to Dec. 2009)

Compound	Concentration (unit in $\mu\text{g m}^{-3}$)
TSP	113.6 ± 67.9 (102.2) ^{a)} 27.8 – 294.1 (33) ^{b)}
OC	11.0 ± 4.67 (10.6) 3.41 – 22.6 (30)
EC	3.31 ± 1.81 (3.08) 0.94 – 8.07 (30)
Fe	2.41 ± 1.64 (2.36) 0.12 – 8.13 (33)
Σnon-Fe	0.58 ± 0.39 (0.47) 0.05 – 1.78 (33)
ΣCation	8.40 ± 6.56 (6.95) 1.51 – 28.4 (33)
ΣAnion	20.8 ± 17.24 (17.42) 1.03 – 70.7 (33)
ΣX	47.4 ± 28.7 (42.3) 2.45 – 119 (33)
Σnon-X ^c	42.3 ± 29.1 (36.2) 8.41 – 121 (33)

^{a)} mean ± SD (median)

^{b)} range (number of data)

그에 대비한 비철금속으로 나누어 정리하였다. Table 3에서는 중금속과 이온에 대한 개별 구성 인자들에 대한 농도를 제시하였다. 이 밖에도 Table 4에 강서구의 대기오염에 영향을 미치는 환경인자들과의 관계를 파악하기 위해, 환경변수들에 대한 기본 통계량을 정리하였다. 이들 기준성 오염물질들의 자료를 비교해보면, NO₂와 PM₁₀의 경우 연간 평균치가 기본적인 대기환경의 규제 기준을 초과하였다[대기환경기준 - (1) SO₂: 연간 평균 0.02 ppm 이하, (2) CO: 8시간 평균 9 ppm 이하, (3) NO₂: 연간평균 0.03 ppm 이하, (4) PM₁₀: 연간평균 50 $\mu\text{g/m}^{-3}$ 이하, (5) O₃: 8시간 평균 0.06 ppm 이하, (6) Pb: 연간평균 0.5 $\mu\text{g/m}^{-3}$ 이하, (7) 벤젠: 연간평균 5 $\mu\text{g/m}^{-3}$ 이하].¹¹

3.2. 계절에 따른 TSP의 농도변화

TSP를 구성하는 주요 인자들 간의 관계를 파악하기 위한 기본적인 인자들을 찾기 위해, 전체 연구기간 동안 TSP의 계절별 농도 변화를 분석하였다. TSP는 바람의 세기나 방향 등 기상조건 또는 다른 외부조건에 의해 쉽게 변동할 수 있다. Fig. 2은 TSP 및 그것의 주요 구성성분 농도를 계절별로 구분하여 비교하였다. Table 5에는 계절별로 기상조건을 비교하였다. 우리나라에 계절별로 영향을 미치는 기단(양쯔강 기단, 적도 기단, 북태평양 기단, 오호츠크해 기단, 시베리아 기단)에 차이가 존재하기 때문에, 봄, 여름, 가을, 겨울 모두 주풍향이 조금씩 다르게 나타난다. Fig. 3을 보면 계절별 기단과 풍향간의 관계가 어느 정도 유사한 경향성을 보이는 것을 확인할 수 있다(Fig. 2에 의하면, 봄철에 TSP 농도가 가장 높음을 알 수 있다). 그리고 여름과 가을에 낮아지고 다시 겨울이 되면 그 농도가 상승한다. 봄과 겨울에 불어오는 기단은 양쯔강과 시베리아 기단의 영향이 강하므로 다른 계절에 비해, 육지에서 불어오는 기단과 TSP의 상승을 연계하는 것이 가능하다.

3.3. 분진을 구성하는 대기오염물질

TSP는 다양한 오염물질로 구성되어 있으며, 그 유해 정도는 TSP를 이루는 성분들에 의해 결정된다. 그런데 단순히 TSP의 농도만으로 대기오염 정도를 파악하는 데에는 한계가 있기 때문에, TSP의 구성 성분들에 대한 거동을 심층적으로 분석하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 TSP와 그 구성 성분들의 상대적인 관계에 대한 이해를 향상시키기 위해, 물리적인 함량 크기에 기초한 질량 농도를 하나의 주 기준으로 살펴 보았다. 또한 TSP와 구성인자들간의 상관관계를 파악

Table 3. The concentration of elements (ng m⁻³) and ions (µg m⁻³) in Gang Seo district of Seoul, Korea (Feb. to Dec. 2009)

Compound	
Fe	2412 ± 1645 (2362) ^{a)} 123 - 8134 (33) ^{b)}
As	7.27 ± 3.60 (6.24) 3.45 - 16.2 (23)
B	21.8 ± 14.4 (17.7) 5.58 - 57.9 (29)
Ba	79.2 ± 48.6 (68.3) 12.0 - 195.7 (33)
Cd	2.68 ± 2.13 (1.97) 0.19 - 9.03 (33)
Co	1.40 ± 0.88 (1.25) 0.26 - 4.32 (32)
Cr	13.6 ± 10.2 (11.0) 5.06 - 56.6 (27)
Cu	57.4 ± 39.3 (44.9) 7.46 - 175.3 (33)
Li	3.12 ± 2.45 (2.38) 0.34 - 10.1 (18)
Mn	67.6 ± 48.1 (69.1) 3.02 - 238.5 (33)
Mo	3.02 ± 3.01 (2.12) 0.64 - 11.5 (24)
Ni	8.24 ± 5.62 (6.53) 1.95 - 27.2 (29)
Pb	70.5 ± 55.7 (46.5) 8.83 - 238.2 (32)
Sr	10.5 ± 7.24 (10.5) 0.61 - 33.0 (33)
V	8.06 ± 6.47 (6.87) 0.24 - 29.2 (33)
Zn	237.2 ± 171.2 (173.7) 207 - 767.2 (33)

하여, 이들 간에 상호 연관성을 분석해 보았다.

3.3.1. TSP와 그 주요성분들의 관계

TSP의 측정일별 농도와 그 주요 구성 성분들 (OC, EC, Fe, Σnon-Fe, ΣAnion, ΣCation)의 통계치를 산출하였다. Table 6에 제시한 통계치 중 ΣX는 TSP를 구성하는 성분 중에서 본 연구에서 직접적으로 파악할 수 없는 미지성분들의 합으로 정의하였다. 따라서 ΣX

Table 3. Continued

Compound	
Na ⁺	0.83 ± 0.78 (0.65) 0.29 - 4.22 (32)
NH ⁴⁺	4.86 ± 4.31 (3.68) 0.07 - 18.3 (33)
K ⁺	0.56 ± 0.43 (0.49) 0.04 - 1.97 (33)
Ca ²⁺	2.02 ± 1.80 (1.61) 0.09 - 7.43 (32)
Mg ²⁺	0.22 ± 0.22 (0.17) 0.003 - 0.87 (33)
F ⁻	0.05 ± 0.05 (0.04) 0.002 - 0.22 (33)
Cl ⁻	0.91 ± 1.05 (0.41) 0.06 - 3.67 (33)
NO ³⁻	9.91 ± 9.87 (7.74) 0.38 - 39.3 (33)
SO ₄ ²⁻	9.97 ± 8.66 (8.00) 0.19 - 33.1 (33)

는 TSP의 농도와 분석된 주요 구성 성분들 (ΣAnion, ΣCation, OC, EC, Fe, Σnon-Fe)의 농도차이로 계산하였다. 따라서 TSP의 거동은 함량 정보를 파악한 정량 성분들(Σnon-X)과 함량 파악이 불가능한 미지성분(ΣX)과의 관계로 설명하는 것이 가능하다. 이를 통해, 미지성분들의 상대적인 기여도를 파악하는 것이 가능하다.

시간에 따른 TSP와 그 핵심 구성 성분들의 농도 변화를 좀더 자세히 확인하고자, Fig. 4의 형태로 주요 인자들간의 관계를 시간의 함수로 제시하였다. Fig. 4는 TSP와 그 구성 성분들의 농도를 매달 3일간 연속 측정된 자료로부터 월 기준의 평균치를 추정하는 방식으로 구한 결과를 그래프를 제시하였다. Fig. 4를 보면 TSP의 구성 성분 중에서 ΣX이 가장 큰 부분을 차지하는 것을 확인할 수 있다. 그 다음으로 이온성분과 OC, EC 순으로 TSP를 구성한다는 것을 알 수 있다. 철금속과 비철금속은 다른 오염물질들에 비해 농도가 낮지만, 시간에 따른 TSP 및 오염물질들의 농도 변화의 경향과 상당히 유사하게 변화하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 성향을 좀더 자세히 확인하고자, TSP를 이루는 구성 성분들에 대한 'TSP의 기여도'를 normalization 방식으로 산출하였다. 그 결과를 제시한 Fig. 5에는 TSP를 구성하는 각 오염물질들의 기여도를 월 평균 기준으로 비교하였다. TSP를 구성하는 오

Table 4. The concentration of criteria pollutants and meteorological parameters measured at Gang Seo district in Seoul, Korea from Feb. to Dec. 2009.

A. Criteria pollutants			B. Meteorological parameter		
Compound	Unit		Parameter	Unit	
SO ₂	(ppb)	6.81 ± 3.62 (6) ^{a)}	Temp	(°C)	18.8 ± 7.6 (19.4)
		3 - 21 (30) ^{b)}			3.6 - 31.2 (33)
NO	(ppb)	27.1 ± 34.1 (13.5)	RH	(%)	57.5 ± 15.3 (61)
		3 - 144.6 (30)			32 - 85.2 (30)
NO ₂	(ppb)	38.7 ± 16.6 (36.5)	WS	(m s ⁻¹)	1 ± 0.11 (1)
		12 - 80 (30)			0.82 - 1.3 (30)
NO _x	(ppb)	65.9 ± 45 (54.5)	UV	(m W cm ⁻²)	0.32 ± 0.17 (0.31)
		10 - 200.2 (30)			0.06 - 0.72 (30)
CO	(ppb)	591.6 ± 273.7 (529.2)	Radiation	(W m ⁻³)	151.2 ± 78.2 (151.6)
		200 - 1192 (30)			18.1 - 292 (30)
O ₃	(ppb)	20.3 ± 13.7 (19.5)			
		1.68 - 50 (30)			
PM ₁₀	(mg m ⁻³)	60 ± 34.2 (54.5)			
		5.71 - 151 (30)			
PM _{2.5}	(mg m ⁻³)	32.3 ± 17.7 (27.3)			
		3.61 - 72 (30)			
CH ₄	(ppm C)	2.2 ± 0.19 (2.18)			
		1.93 - 2.66 (30)			
NCH ₄	(ppm C)	0.37 ± 0.1 (0.35)			
		0.24 - 0.67 (30)			
THC	(ppm C)	2.57 ± 0.27 (2.54)			
		2.2 - 3.33 (30)			

^{a)}mean ± SD (median)

^{b)}range (number of data)

염물질의 기여도는 시간에 따라 차이가 나타나지만, 우리가 파악하는 TSP의 기지인자들에 비해 미지 물질의 기여도가 양적 기준으로 더 중요하다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 미지 물질의 TSP에 대한 기여도는 여름철에 30% 이하로 가장 낮지만, 겨울철에 최대 약 70%까지 상승하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 미지 물질의 TSP에 대한 기여도는 선행연구에서도 일부 확인할 수 있다. '서울지역 미세먼지의 물리화학적 특성에 대한 김과 김¹²의 연구(김신도, 2008)'를 보면, PM_{2.5}를 이루는 구성물질 중 ion (봄: 43%, 여름, 가을, 겨울: 48%)이 가장 큰 기여도를 보였다(Aug, 2002-Feb, 2005).¹² 반면, PM₁₀에서는 ion 보다 미지 물질(ΣX)⁷이 더 큰 기여도를 보였다(봄, 가을, 겨울: 44%, 여름: 26%). 이는 부유 입자상 물질 중 조대입자 중의 미지 부분의 기여도가 증가한다는 것을 의미한다. 그리고 PM₁₀과 PM_{2.5}를 구성하는 성분들의 기

여도가 계절별로 달라지는 것을 확인하였는데, 이 때 입자 질량의 농도가 클수록 미지 물질의 기여도가 커지고, 먼지의 농도가 작아질수록 미지 물질의 기여도가 작아짐을 확인하였다. 또 다른 선행연구인 '배경지역의 미세먼지 생성 특성 연구(공부주¹³)'에서도 비슷한 결과를 확인할 수 있다.¹³ 이 연구에서는 서울지역 대신 비교적 청정한 백령도 지역에서 PM₁₀과 PM_{2.5}를 측정하여 이들의 화학조성을 조사하였다. 이 연구에서도 부유 입자상 물질의 농도에 따라 구성 성분들의 기여도가 달라지는 경향을 보였다. 예를 들어, PM₁₀의 농도가 적을 때(Jan-Oct, 2009, PM₁₀: 29 $\mu\text{g m}^{-3}$ 이하)의 경우, anion이 PM₁₀의 38%, cation이 21%로 가장 큰 기여도를 보였다. 반면 미지 물질은 4% 수준으로 PM₁₀의 농도가 감소할 때 기여도가 동시에 감소하는 것을 확인할 수 있다. 반면, PM₁₀의 농도가 증가하면(2009년 1월-10월, PM₁₀> 66 $\mu\text{g m}^{-3}$), 대부분이 ΣAnion

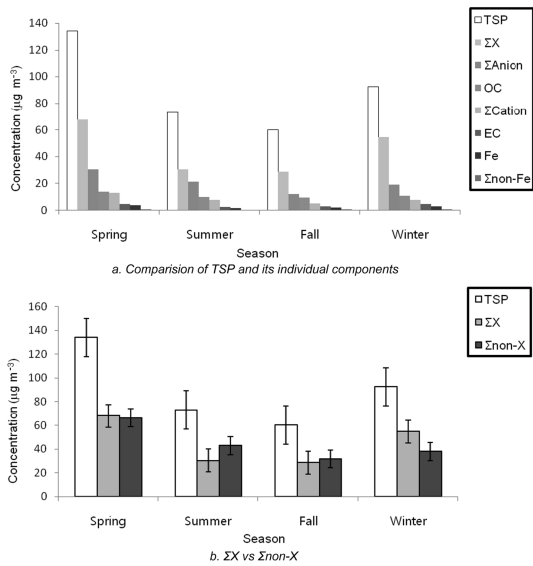


Fig. 2. Comparison of TSP concentrations with its identified (Σ_{non-X}) and unidentified components (ΣX) measured in Gang Seo district across seasons.

(34%), 미지 물질(23%)의 형태로 상대적 기여도가 달라짐을 보였다. 즉, 알려지지 않은 미지 물질의 농도는 부유 입자상 물질의 농도에 직접적인 영향을 미치는 것을 확인하였다. 그리고 이러한 연구에 의하면, 청정지역에서 ΣX 의 상대적 기여도가 낮아질 가능성을 추정할 수 있다.

본 연구에서는 TSP를 기준으로 그 구성성분들 간의 관계에 대해서 파악하고자 하였다. Fig. 6에 제시한 것처럼 전체적으로 TSP에 대해 ΣX 와 $\Sigma Anion$ 은 정비례 관계를 보인다. 그러나 양자를 모두 TSP에 normalization을 할 경우, 양자 간에는 역상관 형태의 반비례 관계가 형성된다(Fig. 7). TSP에 대한 기여도의 관점에서 단순히 비교하면, $\Sigma Anion$ 은 미지 물질 다음으로 중요한 성분이다. 즉, TSP를 구성하는 가장 큰 요인이 미지 물질이지만, TSP의 기여도에 대한 미지 물질의 성향은 $\Sigma Anion$ 과 반비례의 경향을 취한다는 점에 주목할 필요가 있다. 김신도와 김창환¹²의 연구에서도 PM_{10} 을 이루는 미지 물질의 기여도가 44%일 때, $\Sigma Anion$ 을 포함한 ion 성분의 기여도가 29%를 보였다.

Table 5. The basic environmental conditions at Gang Seo district of Seoul during the study period (Feb. to Dec. 2009)

Order	Seasons	Month	Date	Temp °C	RH %	WD $m s^{-1}$	WS $mW cm^{-2}$	UV $W m^{-3}$	Radiation	Weather
1	Winter	Feb	09-02-23	14.4	58.0	ESE	0.90	0.12	62.0	Clear
2			09-02-24	13.3	61.0	N	1.00	0.17	88.0	UAR ^{a)}
3			09-02-25	7.40	35.0	N	1.00	0.25	129	Clear
4	Spring	Mar	09-03-09	10.2	47.0	WNW	1.10	0.30	203	Clear
5			09-03-10	8.40	33.0	WNW	1.10	0.28	180	Clear
6			09-03-11	9.60	32.0	NW	1.00	0.23	130	Clear
7		Apr	09-04-06	15.9	44.0	S	1.10	0.35	221	Clear
8			09-04-07	20.5	42.0	NW	0.90	0.31	218	Clear
9			09-04-08	22.8	34.0	S	1.00	0.31	215	Clear
10	May	09-05-11	16.4	85.0	S	1.10	0.32	85.0	Rain	
11		09-05-12	23.5	38.0	NW	1.00	0.65	280	UAR	
12		09-05-13	21.7	45.0	S	1.10	0.52	240	Clear	
13	Summer	June	09-06-09	25.6	78.0	ESE	1.10	0.43	120	Clear
14			09-06-10	21.9	64.0	SW	1.20	0.65	264	Rain
15			09-06-11	20.6	47.0	NNE	1.30	0.72	292	Unclear
16		July	09-07-06	28.4	61.0	WNW	1.00	0.39	141	Unclear
17			09-07-07	29.6	61.0	S	1.10	0.45	191	CAR ^{b)}
18			09-07-08	30.5	73.0	NW, S	1.20	0.08	43.0	Clear
19	Aug	09-08-11	23.9	85.2	ESE	1.11	0.12	19.8	Rain	
20		09-08-12	25.9	70.1	N	0.95	0.40	157	Rain	
21		09-08-13	31.2	63.8	S	1.14	0.55	247	Clear	

Table 5. Continued

Order	Seasons	Month	Date	Temp °C	RH %	WD	WS m/s	UV mW/cm ²	Radiation W/m ³	Weather
22			09-09-14	22.7	67.8	N	0.88	0.32	141	Unclear
23		Sep	09-09-15	24.9	66.5	N	0.98	0.38	184	Clear
24			09-09-16	25.7	49.4	ESE	0.94	0.32	177	Clear
25			09-10-12	18.9	53.5	WNW	0.93	0.19	102	Clear
26	Fall	Oct	09-10-13	18.1	71.8	N	1.06	0.27	148	RAC ^{c)}
27			09-10-14	19.4	61.0	WNW	0.89	0.26	155	Clear
28			09-11-09	18.9	- ^{d)}	-	-	-	-	Clear
29		Nov	09-11-10	14.8	-	-	-	-	-	Unclear
30			09-11-11	19.4	-	-	-	-	-	Clear
31			09-12-07	3.60	57.9	ESE	0.82	0.06	37.4	Clear
32	Winter	Dec	09-12-08	4.00	75.4	N	0.88	0.15	49.9	Snow
33			09-12-09	7.20	63.8	ESE	1.02	0.07	18.1	Unclear

^{a)}UAR=Unclear after rain

^{b)}CAR=Clear after rain

^{c)}RAC=Rain after clear

^{d)}Not measured

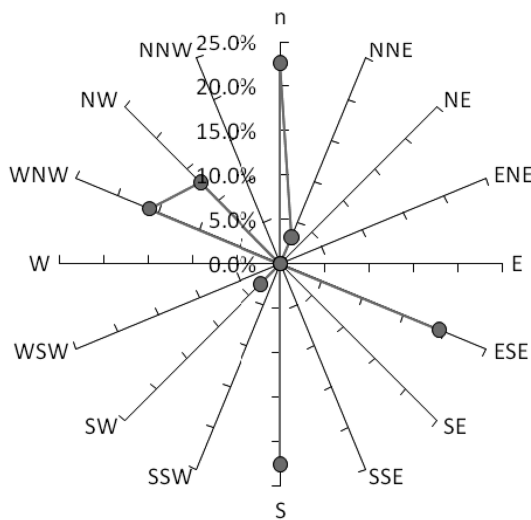


Fig. 3. Frequency distribution of windrose at the Gang Seo district during the study period (Feb. to Dec. 2009).

반면, 미지 물질의 기여도가 28%일 때는 ion의 기여도가 47%를 보였다. 역시 본 연구와 마찬가지로 미지 물질과 ion간의 TSP 기여도가 반대의 경향을 유지할 수 있다는 것을 확인하였다. TSP를 이루는 주요 두 성분인 미지 물질과 ΣAnion 물질의(TSP에 대한 기여도는 각각 ΣX : 48.6%과 21.6%를 기록하였다. 이 외에 OC, ΣCation , EC, Fe, $\Sigma\text{non-Fe}$ 성분들은 평균 15% 이내(OC: 13.2%, ΣCation : 9.25%, EC: 3.81%, Fe:

2.82%, $\Sigma\text{non-Fe}$: 0.68%)의 기여도를 보였다. 그러나 TSP에 대한 물리적 기여도만으로 TSP의 거동을 전적으로 설명하기는 어렵다. 따라서 각 오염물질들 중에서 TSP의 거동에 가장 민감하게 반응하는 인자들을 파악하기 위해, 오염물질들간의 관계를 더 체계적으로 분석할 필요가 있다.

Fig. 6은 TSP와 TSP를 이루는 주요 성분들과의 상관관계를 제시한 결과로, TSP의 농도 변화에 기여하는 인자들의 상대적인 비중을 평가하고자 하였다. Fig. 6은 TSP의 농도 증가에 따라 ΣX 가 다른 오염물질에 비해 가장 큰 기울기 값을 유지하였다. 따라서 TSP에 대한 기여도는 기울기의 크기를 기준으로 $\Sigma X > \Sigma\text{Anion} > \Sigma\text{Cation} > \text{OC} > \text{EC} > \text{중금속}$ 등의 순으로 쉽게 확인할 수 있다. TSP와 TSP를 이루는 주요 성분들간의 상관관계를 알아 볼 수 있는 결정계수(R^2)는 모든 주성분들에서 0.6 이상으로 나타나, 이들이 TSP의 농도 변화에 뚜렷하게 기여한다는 것을 알 수 있다.

3.3.2. TSP 구성 성분으로서 기지 대비 미지 성분의 관계

대기 중에 부유하는 입자상 물질들은 그와 연계된 다양한 성분들로 구성되어 있다. TSP는 EC, OC, metals, ion과 같이 잘 알려진 물질들과, 일반적 분석 기법으로 직접 정량분석이 용이하지 않은 미지 성분으로 구성되어 있다. Fig. 7은 TSP에 대한 구성 성분들의 농도를 표준화(normalization)하는 방식으로, 구

Table 6. The concentrations of TSP and its major components (OC, EC, Fe, Σ non-Fe, Σ Cation, Σ Anion, Σ X, and Σ non-X) measured at the Gang Seo district of Seoul, Korea during the study period (Feb. to Dec. 2009; unit in $\mu\text{g m}^{-3}$ (n=33))

Order	Month	Date	Julian		TSP	OC	EC	Fe	Σ non-Fe	Σ Cation	Σ Anion	Σ X	Σ non-X
			Date	Date									
1	Feb	09-02-23	54	81.0	9.94	4.37	1.95	0.39	6.95	17.4	40.0	41.0	
2		09-02-24	55	112	12.4	5.01	2.73	0.63	11.4	29.7	50.2	61.8	
3		09-02-25	56	81.0	9.58	3.73	2.05	0.36	3.70	8.9	52.7	28.3	
4	Mar	09-03-09	68	111	8.89	2.74	3.35	0.49	7.94	20.3	67.3	43.7	
5		09-03-10	69	76.0	8.32	3.08	2.36	0.40	3.83	7.04	51.0	25.0	
6		09-03-11	70	94.0	11.8	3.76	2.37	0.47	5.08	10.2	60.3	33.7	
7	Apr	09-04-06	96	195	17.1	5.10	4.10	0.93	28.4	70.7	68.6	126	
8		09-04-07	97	234	22.6	8.07	8.13	1.78	24.3	59.8	109	125	
9		09-04-08	98	226	21.4	7.72	5.21	1.36	25.5	63.6	101	125	
10	May	09-05-11	131	37.0	4.71	1.74	3.98	0.74	5.98	13.4	6.4	30.6	
11		09-05-12	132	116	14.01	4.04	3.44	0.49	3.97	8.3	81.8	34.2	
12		09-05-13	133	117	16.03	5.14	0.44	0.20	9.32	21.7	64.2	52.8	
13	June	09-06-09	160	148	15.5	3.55	2.35	0.57	12.2	38.7	75.1	72.9	
14		09-06-10	161	64.0	7.17	1.34	0.74	0.24	3.93	9.26	41.3	22.7	
15		09-06-11	162	70.0	7.05	1.45	1.62	0.34	7.31	20.4	31.8	38.2	
16	July	09-07-06	187	81.0	12.8	2.90	1.00	0.30	10.4	29.6	24.0	57.0	
17		09-07-07	188	63.0	13.4	2.63	1.43	0.35	9.69	27.3	8.14	54.9	
18		09-07-08	189	65.0	9.12	1.77	1.06	0.33	7.24	20.1	25.4	39.6	
19	Aug	09-08-11	223	10.9	3.41	1.10	0.12	0.05	1.72	2.18	2.27	8.59	
20		09-08-12	224	24.9	9.03	2.71	1.05	0.30	1.57	2.47	7.74	17.1	
21		09-08-13	225	131	11.9	3.08	3.27	1.01	15.6	39.8	56.3	74.7	
22	Sep	09-09-14	257	70.2	10.9	3.83	2.50	0.72	6.46	16.9	28.8	41.4	
23		09-09-15	258	81.1	10.3	2.56	2.38	0.61	8.20	20.3	36.7	44.4	
24		09-09-16	259	77.2	12.7	4.05	2.90	0.73	5.69	13.1	38.0	39.2	
25	Oct	09-10-12	285	86.3	12.5	3.99	3.53	0.84	7.22	18.0	40.2	46.1	
26		09-10-13	286	49.3	6.49	1.42	0.95	0.29	6.42	17.1	16.6	32.7	
27		09-10-14	287	86.8	14.8	5.06	3.27	1.02	6.31	15.9	40.4	46.3	
28	Nov	09-11-09	313	29.2	6.57	1.33	0.89	0.26	1.51	1.6	17.0	12.1	
29		09-11-10	314	27.8	4.75	1.04	0.77	0.16	1.68	1.03	18.3	9.43	
30		09-11-11	315	33.2	4.83	0.94	0.72	0.15	2.86	3.41	20.3	12.9	
31	Dec	09-12-07	341	118	- ^{a)}	-	4.46	1.13	10.2	25.4	77.1	41.2	
32		09-12-08	342	109	-	-	3.19	1.08	9.65	22.9	71.9	36.8	
33		09-12-09	343	53.3	-	-	1.26	0.40	5.12	11.3	35.2	18.1	

^{a)}Not measured

성 성분들간의 기여도를 비교하였다. 즉, Σ X의 기여도와 개별 가지 성분들(OC, EC, metal, and ion)의 기여도를 이용하여, 이들의 상관관계를 비교하였다. Fig. 7에 의하면, TSP에 대한 Σ X의 기여도가 증가할수록 Σ Anion의 기여도가 줄어드는 역상관 관계가 형성되는 것을 확인할 수 있다. 가장 큰 음의 기울기 값(-0.475)과 R² 값은 0.534로 Σ X와 Σ Anion의 TSP에 대한 기여

도의 역상관성이 일정 수준 유지된다는 것을 알 수 있다. 이와 유사하게, Σ Cation도 Σ X의 기여도가 증가할수록 반비례 관계를 확인할 수 있다. Σ Cation과의 R² 값도 0.685으로 TSP에 대한 각각의 상관성이 양호함을 알 수 있다. OC, EC의 TSP에 대한 기여도도 TSP에 대한 Σ X의 기여도가 클수록 줄어드는 성향을 보였다. OC는 기울기 값이 -0.166, EC는 -0.047으로

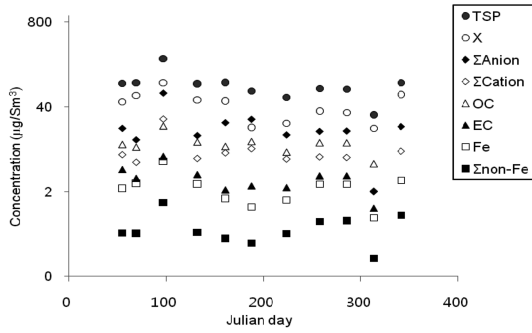


Fig. 4. Plot of monthly concentrations of TSP and its major constituents (OC, EC, metal, ionic components, etc) in the Gang Seo district (n = 11).

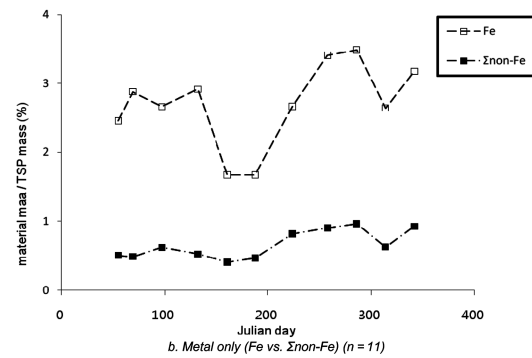
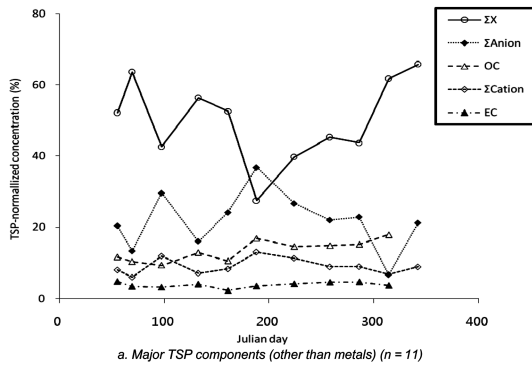


Fig. 5. TSP-normalized monthly concentrations of PM components (%) in the Gang Seo district.

이온성분들에 비해서는 기여도가 미미하지만 역상관성을 확인할 수 있다. ΣCation 과 ΣAnion 을 이루는 주요 이온들(Cation: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 대비 Anion: F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) 간의 electric balance를 평가하였다. Fig. 8에 제시한 결과는 당량 기준으로 음이온의 상대 결핍이 나타났다. 그러나 함량 기준으로 TSP의 구성인자를 비교할 경우, 이러한 차이는 크게 역전되는 것을 알 수 있다(ΣCation : $277.25 \mu\text{g m}^{-3}$ 대

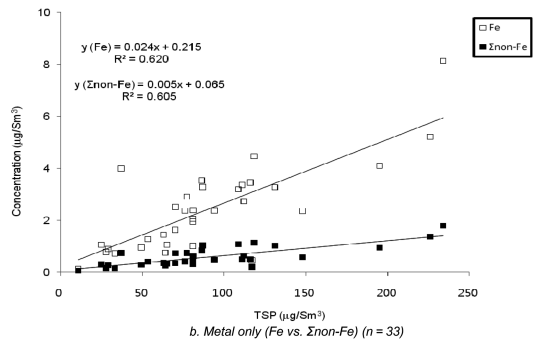
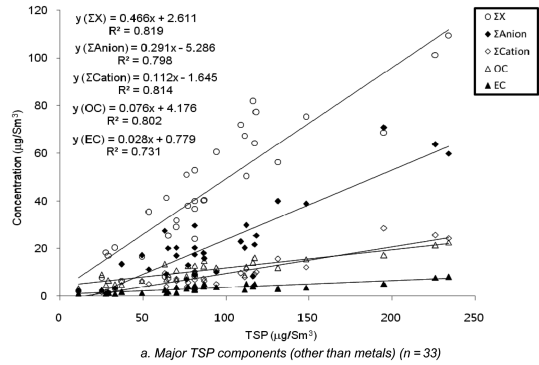


Fig. 6. Correlation of TSP with its major constituents (OC, EC, metal and ion).

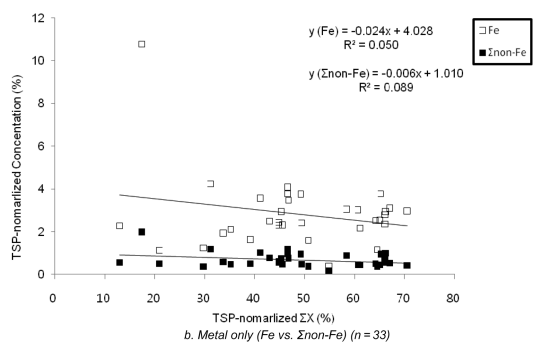
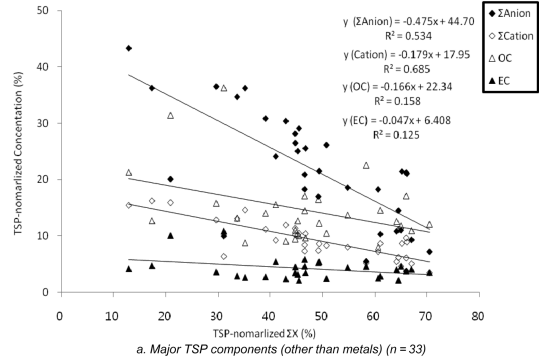


Fig. 7. Correlation of monthly mean values of $\Sigma\text{X}/\text{TSP}$ (%) with its TSP-normalized components (OC, EC, metal, ion).

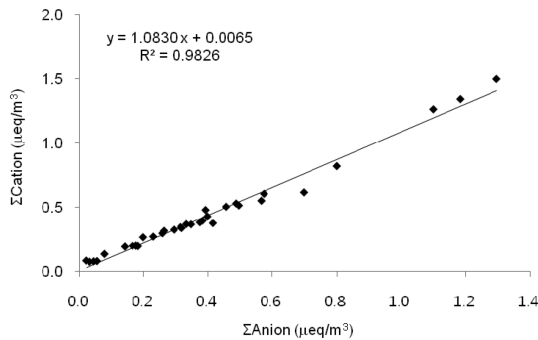


Fig. 8. Comparison of the sum concentration data of cation (Σ Cation) and anion (Σ Anion) in the Gang Seo district (n=33).

비 Σ Anion: $687.86 \mu\text{g m}^{-3}$). Fe와 Σ non-Fe의 TSP에 대한 기여도를 TSP에 대한 Σ X의 기여도와의 관계로 비교해 보면, 금속성분들은 상대적으로 낮은 기여도와 함께 상관성도 떨어진다는 것을 알 수 있다. 종합적으로 Σ X의 분포는 Σ Cation과 Σ Anion의 거동에 가장 민감하게 조절받는다는 것을 확인할 수 있다.

TSP의 절대량을 가장 잘 대표하는 Σ X의 거동을 파악하기 위해서는 Σ Anion과의 관계를 보다 신중하게 분석하는 것이 필요하다. Σ Anion은 물에 잘 녹는 수용성 물질로 대기 중의 수분 함량 및 inertial impaction이나 interception 같은 물리적 요인에 따라 그 거동이 영향을 받는다. 우리나라는 계절별로 강수량의 차이가 뚜렷하기 때문에, 계절에 따른 Σ X와 Σ Anion의 거동을 파악하였다(Fig. 2). Fig. 2는 TSP, Σ X, Σ Anion의 계절별 농도변화를 나타낸 것으로, 강수량이 많은 여름철에 TSP를 비롯한 Σ X와 Σ Anion의 절대 농도가 감소하는 것을 알 수 있다. 그리고 건조한 겨울철이 되면 다시 TSP와 두 성분의 농도가 증가한다. 이는 Σ X와 Σ Anion이 강수 등의 영향으로 대기 중의 농도가 줄어 들었음을 의미한다. Fig. 9는 계절별 TSP에 대한 Σ X와 Σ Anion의 기여도를 제시한 그래프이다. Σ Anion은 절대값의 계절별 경향과는 정반대로 여름철에 TSP에 대한 기여도가 29%로 다른 계절에 비해 가장 높은 수치를 보였다(Spring: 23%, Summer: 29%, Fall: 20%, Winter: 21%). 반면, 여름철에 미지 성분인 Σ X는 TSP에 대한 기여도가 41%로 다른 계절에 비해 낮은 수치를 보였다(Spring: 50%, Summer: 41%, Fall: 47%, Winter: 59%). 구성인자의 절대량을 기준으로 계절별 변화만을 확인한 Fig. 2에서는 여름철에 Σ X와 Σ Anion이 모두 감소하는 경향성을 보였다. 그러나, Fig. 9의 TSP에 normalization 한 결과는 수용성이 강

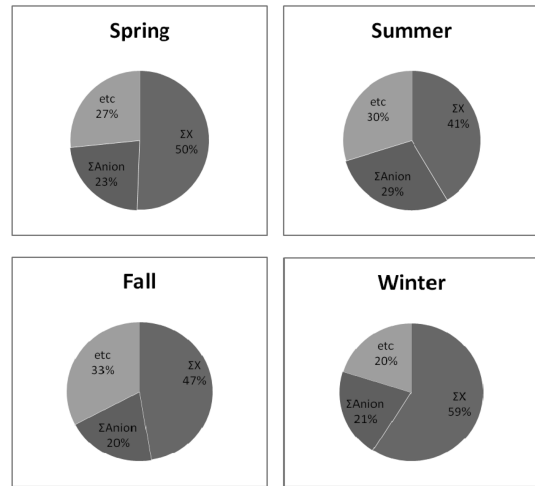


Fig. 9. Comparison of TSP-normalized seasonal mean values (%) of Σ X with Σ Anion and others measured in the Gang Seo across seasons.

한 Σ Anion의 상대적 함량이 증가하는 경향을 보였다. 이는, Σ X, Σ Anion의 거동이 절대량 기준으로는 TSP에 대비하여 (또는 농도만의 관계에서) 양의 상관관계를 이루지만, TSP를 구성하는 내부 인자로서는 서로 경쟁하는 대조적 관계임을 의미한다. Σ X와 Σ Anion의 양자간 대조적 관계는 강수량이 많은 여름철에 뚜렷하게 나타나며, 건조한 겨울에는 그 성향이 줄어들는다. 대기 중의 수분은 대부분의 TSP를 흡수하여 제거하지만, 일부 TSP는 대기 중에 남는다. 여름철 습한 대기 중에 잔류한 TSP는 조해성을 갖는 입자로 인해 수분 함량이 높다. 이로 인해, 가스상 물질의 흡수가 용이하다. 그리고 가스상 물질은 수용성 미세입자의 전구체로서, 고온에서 농도가 높아져서 여름철 TSP를 이루는 물질 중 수용성 성분들의 상대적 기여도를 증가시킨다. 이와 대조적으로 Σ X는 Σ Anion류들에 비해 상대적으로 수용성이 떨어지기 때문에, TSP에 대한 상대적 함량은 Σ Anion과 반대 방향으로 거동을 취하는 것으로 유추해 볼 수 있다. 겨울철에 Σ X의 TSP에 대한 기여도가 증가하는 현상 또한 이러한 관계의 연장선 상에서 해석할 수 있다. 대륙성 기단의 영향을 많이 받는 겨울철은 건조한 날씨를 보이며, TSP와 그를 이루는 성분들의 거동에 대한 수분의 영향이 줄어든다. 그래서 TSP에 대한 Σ X와 Σ Anion의 기여도는 여름철과 달리 Σ X는 상대적으로 증가하고 Σ Anion은 감소한다. 이처럼, TSP의 조성에 지배적인 Σ X는 상대적으로 수용성이 떨어지므로(또는 불용성에 가까우므

로), 대기 중 수분 함량의 변화를 통해 거동특성을 일정 수준 예측하는 것이 가능하다.

4. 결 론

본 연구에서는 도심환경의 대기질에 중요한 영향을 미치는 입자상 오염물질의 조성과 그를 구성하는 물질들간의 관계를 분석해 보았다. 대기 중 입자상 오염물질을 총괄적으로 대표하는 TSP와 그 주 구성 성분들을 서울특별시 강서구의 측정점을 중심으로 2009년 2월부터 12월까지 조사하였다. 채취한 TSP 시료는 OC, EC, metal (Fe, $\Sigma_{\text{non-Fe}}$), ion (Σ_{Anion} , Σ_{Cation})을 중심으로 분석하였다. 그 외의 물질은 미지 물질 (ΣX)로 정의하였다. 계절에 따른 TSP의 농도를 분석한 결과, 계절에 상관없이 미지 물질이 양적으로 TSP의 최대 구성인자라는 것을 확인하였다(48.6%). 그리고 TSP를 이루는 핵심 성분들은 모두 규칙적으로 여름철에 농도가 감소하며, 겨울철에 증가하는 경향을 보였다. TSP와 그 구성인자들의 거동을 면밀히 파악하고자, 상관관계를 분석해 보았다. TSP와 TSP의 구성 성분은 모두 양호한 상관관계를 보였다(R^2 값 0.6 이상). 그 중 미지 성분인 ΣX 는 TSP에 대해 가장 큰 기율기 값(0.466)을 보였으며, 그 다음으로 Σ_{Anion} (0.291) > Σ_{Cation} (0.112) > OC (0.076) > EC (0.028) > Fe (0.024) > $\Sigma_{\text{non-Fe}}$ (0.005) 순으로 나타났다.

TSP와 그를 구성하는 인자들은 모두 TSP의 함량에 정비례 관계를 유지하는 것을 확인하였다. TSP의 거동에 가장 민감하게 반응하는 ΣX 성분의 특성을 파악하고자, TSP에 대한 ΣX 의 기여도와 TSP에 대한 개별 기지 성분들(OC, EC, ion, metal)의 기여도를 normalization 방식으로 구하고, 이들의 상관관계를 비교하였다. 그 결과, TSP에 대한 ΣX 의 기여도는 ion의 기여도와 뚜렷한 역상관관계를 형성하였다. 특히 Σ_{Anion} 의 기율기 값이 -0.475로 TSP에 대한 ΣX 의 기여도에 가장 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 즉, TSP의 함량에 대해 정비례 관계를 보이는 ΣX 와 Σ_{Anion} 은 TSP를 normalization 할 때 가장 밀접하게 대칭의 관계를 형성하였다. 이러한 관계는 계절의 변화에 따라서 더욱 분명하게 나타났다. 여름철에 TSP에 대한 ΣX 의 기여도는 전체 계절 중 가장 낮은 기여도를 보였지만, 반대로 Σ_{Anion} 은 가장 높은 기여도를 보였다. 이는, 여름철에 강수량의 증가로 대기 중에 부유하는 TSP의 상당 부분이 제거되지만, 습도가 높은 TSP는 수용성인 Σ_{Anion} 을 흡수하는 것이 용이하다. 결과적

으로 TSP에 대한 Σ_{Anion} 의 기여도가 증가하였음을 예상할 수 있다. 반면, 미지 물질인 ΣX 는 여름철에 TSP에 대한 기여도가 감소하는 것으로 보아, Σ_{Anion} 에 비해 수용성이 현저하게 떨어지는 특성을 보였다. 결과적으로 Σ_{Anion} 과 마찬가지로, ΣX 도 대기 중의 수분 함량에 민감하게 반응하는 양상을 보이게 된다.

도심환경의 대기오염물질인 TSP의 농도를 제어 또는 관리하기 위해서는 TSP를 이루는 핵심 성분들의 거동을 파악하는 것이 중요하다. 특히 TSP를 이루는 미지 성분인 ΣX 는 TSP의 대부분을 이루기 때문에, ΣX 의 거동에 대한 이해의 폭을 넓힘으로써 도심환경의 대기질 관리를 효과적으로 도모할 수 있다. 불용성 성분이라 예상되는 ΣX 의 거동은 대기 중의 수분 함량 변화에 민감하게 반응하는 특성을 보인다. 따라서 이러한 특징들을 더 상세하게 조사함으로써, 대기질 관리에 다양한 방식으로 활용하는 것이 가능할 것이다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행한 연구임 (No. 2010-0007876).

참고문헌

1. Y.-H. An, Master's Thesis of Hallym University in Korea, 1-3 (2004).
2. P. R. Buseck, Jacob, D. J., Posfai, M., Li, J. and J. R. Anderson, *Int. Geol. Rev.*, **42**, 577-593 (2000).
3. Y. Rudich, O. Khersonsky and D. Rosenfeld, *Geophys. Res. Lett.*, **29**(22), doi:10.1029/2002GL016055 (2002).
4. D. Rosenfeld, T. Rudich and R. Lahav, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **98**(11), 5975-5980 (2001).
5. Intergovernmental Panel on Climate Change, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental panel on climate Change, Cambridge University Press, U.K. (2001).
6. H. J. Lim, B. J. Turpin, L. M. Russell and T. S. Bates, *Environ. Sci. Technol.*, **37**(14), 3055-3061 (2003).
7. Seoul metropolitan government, Seoul Statistical Yearbook, Periodical report, 438-444 (2010).
8. H. T. Nguyen, C. G. Park, J. A. Kim, J. S. Lee, J. H. Lee and K.-H. Kim, *THE SCIENTIFIC WORLD.*, **10**, 742-759 (2010).

9. Z.-H. Shon, K.-H. Kim, S. K. Song, K. Jung, N. J. Kim and J. B. Lee, Fractionation of secondary organic carbon in aerosol in the megacity of Seoul, Korea, **50**, 225-233 (2012).
10. A. Anthwal, K. Jung, H. J. Kim, I.-S. Bae and K.-H. Kim, *Fresenius Environ. Bull.*, **19**(7), 1356-1368 (2010).
11. National institute of Environmental Research, Annual Report of Air Quality in Korea 2009 (2010).
12. S.-D. Kim and C.-H. Kim, Seoul development institute, **9**(3), 23-33 (2008).
13. B. J. Kong, S. K. Kim, J. S. Park, S. D. Lee, J. C. Kim, J. S. Kim, D. W. Lee and S. J. Lee, *J. Korean Atmos. Environ*, **16**(2), 97-105 (2010).