

연구논문

디누더(Denuder)장착 여부에 따른 초미세먼지(PM_{2.5}) 중 암모늄 과대 평가와 이온 밸런스에 관한 연구

엄정훈^{1,2} · 박세영¹ · 권승미¹ · 신진호¹ · 조석주¹ · 김현욱^{2†}

¹서울시보건환경연구원, ²서울시립대학교 환경공학과

Overestimation of Ammonium and its Relation to Ion Balance in Fine Dust (PM_{2.5}) According to the Denuder Installation

Jung-Hoon Uhm^{1,2}, Se-Young Park¹, Seung-Mi Kwon¹, Jin-Ho Shin¹, Seog-Ju Cho¹, and Hyunook Kim^{2†}

¹Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Gwacheon, Korea

²Department of Environmental Engineering, University of Seoul, Seoul, Korea

Received May 18, 2021 / Revised June 10, 2021 / Accepted June 18, 2021

When collecting air samples for analyzing the ionic components of fine dust, a (+) error may occur because gaseous precursors react with each other on the filter surface to form particles. To remove NO₂, SO₂, HNO₃, HNO₂, and NH₃, which may cause these errors, a denuder must be installed in front of the sampling port. However, with the extensive use of sequential samplers that automatically replaces filters once every 24 h, the use of denuders is decreasing. In this study, the effect of denuder installation was analyzed by operating a sampler simultaneously with and without a denuder on 279 samples collected from Gwangjin, Seoul. It was confirmed that the NH₄⁺ concentration of the sampler equipped with a denuder was 13.4%~26.9% less than that of the sampler without the denuder when the fine particle concentration was less than 30 µg/m³. Further, less nitrate and sulfate were detected when the denuder was installed. However, their levels were not as low as that of NH₄⁺. This is likely because nitrate and sulfate are collected in a form bound to water soluble organic carbon particles and then eluted to add anions to lower the ion balance. In addition, when the denuder was not installed, the ion balance value was higher than that with the denuder installed, which was attributed to the partial neutralization of negative ions by gaseous ammonia. Therefore, to determine whether an error occurs during the experiment, the ion balance should be carefully maintained.

Key words: PM_{2.5}, denuder, ion balance, ammonium, nitrate, sulfate, WSOC

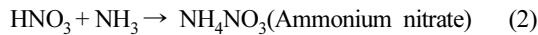
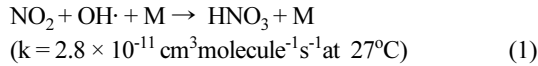
1. 서 론

초미세먼지 성분 중 가장 큰 부분을 차지하는 요소는 이온류(NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ 등)와 탄소류(EC, OC)이다.¹⁾ 특히, 초미세먼지(PM_{2.5})의 농도가 높을수록 대기중에서 2차 화학반응에 의하여 농도가 증가하는 이온류의 비중이 커진다. 그 중에서도, 질산염의 비율이 더욱 증가하게 되어 초미세먼지 중량이 2배 증가하면, 질산염 농도는 약 3배가 증가한다.²⁾ 이온류는 주로 IC(Ion chromatography)

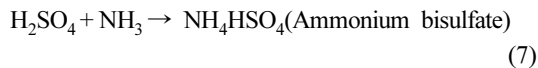
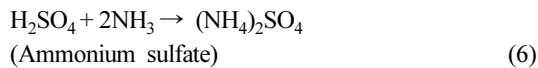
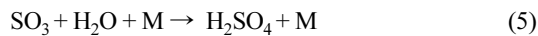
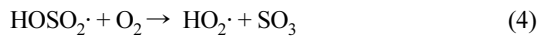
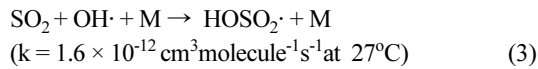
를 이용하여 음이온 성분(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)과 양이온 성분(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) 등 8종을 분석하는데, 이중 질산염, 황산염, 암모늄염이 가장 큰 비중을 차지^{3,4)}하고 있다. 이들 이온은 각각 NO_x, SO₂, NH₃ 등의 가스상 물질을 주요 전구체로 하여, 식 (1)~(7)의 반응으로 주로 OH 라디칼에 의하여 질산과 황산으로 산화된 후 암모니아와 결합하여 입자를 형성한다.⁵⁾ 다만 황산암모늄의 경우 암모니아가 대기 중에 충분히 존재할 때는 식 (6)과 같이 Ammonium sulfate로 완전 중

[†]To whom correspondence should be addressed.

화되지만, 암모니아가 부족할 때는 식 (7)과 같이 Ammonium bisulfate가 형성된다. 암모니아는 질산과 황산에 모두 결합하고, 중화시켜 입자를 형성하는 가장 중요한 알칼리성 가스이다.



여기서 M은 반응에 직접 참여하지 않는 에너지 흡수, 전달체



입자형태로 존재하는 이온은 음이온과 양이온의 결합으로 중화된 상태이므로, 두 그룹의 당량비인 이온밸런스(Ion Balance, IB)로써 분석과정의 적정성을 평가하곤 한다.^{6,7)} 즉,이론적으로 (양이온 당량 합)/(음이온 당량 합)이 1이 되어야 한다는 개념을 근거로 IB가 1을 많이 벗어나면, 분석과정에 오차가 있는 것으로 판단한다.

$$\text{이온 밸런스(Ion Banance)} = \frac{(\text{양이온 당량 합})}{(\text{음이온 당량 합})} = \frac{[\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{K}^+] + [\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{22.99 + 18.04 + 39.01 + 20.04}{35.45 + 62.00 + 48.03} \quad (8)$$

이상적인 시료분석과정이 수행되더라도 모든 이온에 대한 측정이 이루어지진 않기 때문에 당량비가 정확히 1이 될 순 없을 것이다. IB의 허용 범위에 대한 규정

Table 1. Allowable ranges for R₁ in different concentrations

(C+A) (meq/L)	R ₁ (%)
<50	±30
50-100	±15
>100	±8

은 대기오염측정망 설치 운영지침에 0.8~1.2로 규정⁶⁾되어 있다. 또 UN 산하기관인 Acid Deposition Monitoring Network in East Asia(EANET)은 조금 다른 계산방식으로 다음과 같이 이온량에 따라서 허용범위를 달리하여 규정하고 있다.⁸⁾

$$R_1(\%) = 100 \times (C-A) / (C + A) \quad (9)$$

여기서 A와 C는각각음이온과양이온의당량합(μeq/L)임

초미세먼지를 채취하여 이온성분을 분석하는 경우, 응축과 휘발에 의해서 오차가 발생할 수 있다. 즉, 흡입되는 공기에 포함되는 질산, NO₂, SO₂, NH₃, HCl등 가스상 물질이 여지표면에서 응축되거나 상호 결합하여 입자가 형성됨으로써 양의 오차를 생성할 수 있으며, 포집된 입자의 휘발로 인해서 음의 오차가 발생할 수 있다.^{9,10)} 이런 오차를 제거하기 위해서 가스상 물질을 흡수할 수 있는 Denuder를 포집 여지의 상단과 후단에 설치하는 것을^{3,11,12)} 미국의 대기환경측정망인 IMPROVE(Interagency Monitoring of Protected Visual Environments)는 권장하고 있다.³⁾ 하지만, Denuder를 알칼리와 산성 용액으로 코팅하고 건조하는 과정이 매우 번거로워, 사용이 선호되고 있지 않다.^{3,13)} 한편, 한국의 경우, “대기오염 측정망 설치 운영 지침”에 2016년부터 “초미세먼지(PM-2.5) 성분측정망” 규정이 신설되어, 정기적으로 초미세먼지의 성분을 분석하고 있다. 하지만, 이온성분 분석에 Denuder 사용에 관한 규정은 없다⁶⁾. 다만, 최근에는 전통적인 미세먼지 중 이온성분의 분석보다는 carboxylic acids, organosulfates등 특정 성분에 대한 가스상이나 입자상 종류를 확인하기 위하여^{14,15)} 선택적으로 Denuder를 사용하는 경우는 있다. 한편, 초미세먼지 성분 분석을 위한 시료채취는 공정시험기준에 따라 Low Volume Air Sampler를 이용한 24시간 시료채취 방식으로 하고 있다. 그런데, 넓은 지역을 관리하고 있는 도(道) 보건환경연구원이나 지방 환경청 등에서는 지역 내 흩어져 있는 측정소에 출장하여 매일 여지를 교체, 수거하기가 쉽지 않다. 따라서, 대체

로 매일 여지를 수거하지 않고 자동으로 여지가 교체되는 Sequential 타입의 샘플러를 이용하여 5일 이상 연속 가동 후 한번에 여지를 수거하여 분석하고 있는 실정이다. 이러한 시료채취 방법은 Denuder를 장착하더라도 여러 날 교체하지 않고 운전하게 되어 Denuder에 코팅된 흡수액의 파괴점을 초과하거나 시간경과에 따른 성능저하를 일으킬 가능성이 커 효과를 기대하기 어렵다.

실제 초미세먼지의 이온성분 분석 후 이온밸런스를 계산해보면 1에서 벗어나는 경우가 많으며, 특히 초미세먼지의 농도가 낮을 경우에는 번번히 작은 수치가 나와 결과를 모두 분석오차에 기인하였다고 보기도 어렵다. 결국 이온밸런스는 (양이온 당량 합)/(음이온 당량 합)으로 계산하기 때문에 1보다 작은 수치는 IC 분석에서 측정되지 않은 양이온이 존재하는 것을 의미한다.

이와 같이 IB의 값이 1을 하회하게 되는 현상을 Denuder를 장착하지 않은 경우와 비교함으로써 이유를 확인할 수 있었다. 또 Denuder를 사용하지 않는 경우 특히 암모늄염의 과대 측정이 이루어질 수 있음을 알 수 있었다.

본 연구에서는 2017~2019년 서울시 광진구에서 Denuder를 장착한 샘플러와 장착하지 않은 샘플러를 동시 가동하여 채취한 초미세먼지 278개(139일 × 2기)에 대하여 질산염, 황산염, 암모늄염을 분석하여 농도값 및 이온 밸런스에 차이가 있음을 확인하고자 하였다. 또한 특히 초미세먼지 저농도 구간에서 두 방식의 결과값에 차이가 나는 이유를 추론해보았다.

2. 재료 및 방법

시료채취는 서울시 광진구 대기질 측정소에서 이루어졌다. 국립환경과학원 PM_{2.5} 형식승인을 완료한 Low Volume Air Sampler(LV-250R, SIBATA, JAPAN) 장비를 이용하여 16.7 L/min의 유량으로 24시간 채취하였다. 2개의 샘플러를 동시에 가동하여 하나의 장비에는 Honey-

comb Denuder를 Inlet 부분에 설치하였다. 시료 회수는 24시간 시료채취 종료 후 1시간 이내에 이루어졌으며, 아이스박스를 이용하여 실험실로 운반하였다. 회수된 여지는 실험전까지 냉장보관 하였으며, 높은 온도에서 질산암모늄의 분해 가능성을 고려하여 상온의 노출은 최소한으로 하였다. 시료 포집을 위한 여지는 직경 47 mm, pore size 1 μm Nylon filter(PALL, USA)를 사용하였으며, 초순수 세척과 Blank 테스트 이후 시료채취에 사용하였다.

시료채취에 사용한 Honey-comb denuder(KNJ, Korea)는 2단으로 구성되어 있으며 1단은 1% Na₂CO₃/glycerol 용액, 2단은 1% Citric acid 용액에 침지시키는 방법으로 코팅 후 상온에서 건조하였다. 1단에서는 질산, SO₂ 등 산성물질, 2단에서는 암모니아 등 염기성 가스 제거를 위한 구성이다. 아울러 Honey-comb denuder는 예전 사용되어왔던 Annular Denuder에 비하여 효율이 뛰어나며 일반 대기 중 암모니아를 24시간 가동으로 제거하기에 충분한 용량을 가지고 있다.¹⁶⁾ 코팅이 끝난 Denuder는 실험실에서 조립 후 Caging을 알루미늄 호일로 포장하였으며 현장으로 이동한 후 포장지를 제거하여 바로 장착하였다. Fig. 2에 Denuder 형상을 나타내었다.

포집된 시료 여지는 미리 초순수로 행구어 놓은 50 mL 폴리프로필렌 튜브(Falcon tube, FALCON, USA)에 여지 1장 전체를 넣고 초순수(PURELAP OPTION, ELGA, USA)를 포집된 먼지의 농도에 따라 25~40 mL를 넣어 30초간 Vortexing 한 후, 1시간 동안 초음파 추출하였다. 초음파 추출이 끝나면 15°C, 120 rpm 회전교반기에서 12시간 교반하여 추출하였다. 추출한 액은 0.45 μm-membrane cap filter로 다시 여과 후 분석하였다. 이후 이온크로마토그래프(850 Professional IC, Metrohm, Switzerland)로 음이온 성분(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)과 양이온 성분(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Denuder를 장착한 샘플러에서 채취한 시료의 이온 밸런스(De-IB)와 Denuder를 장착하지 않은 샘플러의 이온 밸런스(Non-De-IB)를 Fig. 3에 나타내었다. “대기오염 측정망 설치·운영 지침”에 규정되어 있는 이온 밸런스 0.8을 기준으로 하여 붉은선으로 표현하였다. 그림에서 보듯 두 경우 모두 초미세먼지 저농도의 범위에

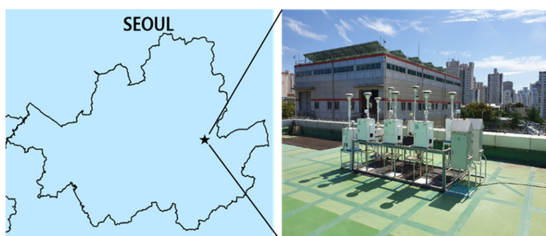


Fig. 1. Sampling site at Gwangjin in Seoul.

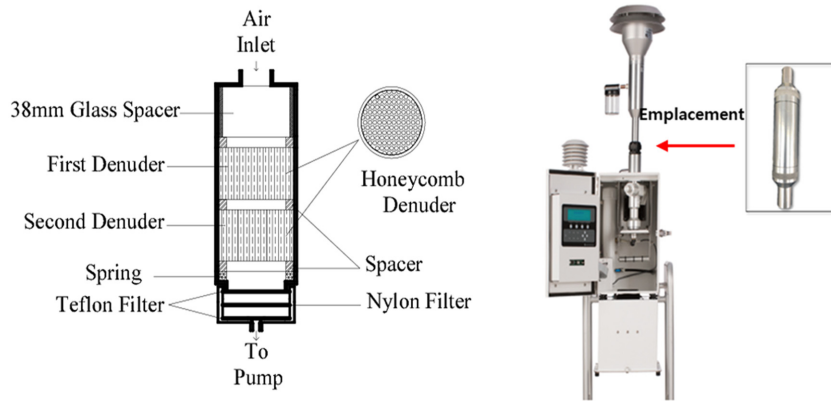


Fig. 2. Inside view and installation of Honeycomb denuder.

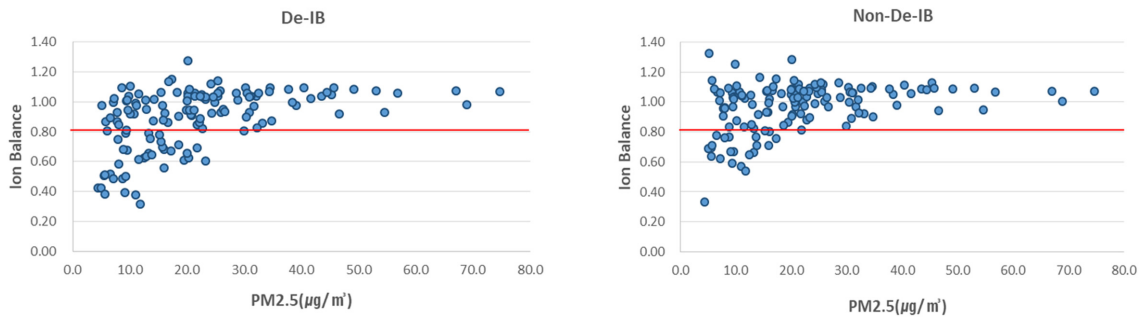


Fig. 3. Ion balance of Denuder equipped (a) and not equipped (b).

서 이온 밸런스 0.8을 하회하는 경우가 많으며 특히 Denuder를 설치하는 경우 더욱 이온 밸런스 값이 낮은 경우가 많음을 알 수 있다. 다만, 전체 시료에 대한 평균 당량값은 Denuder를 장착한 경우 음이온 0.16 $\mu\text{eq}/\text{m}^3$, 양이온 0.15 $\mu\text{eq}/\text{m}^3$ 이었고, Denuder를 장착하지 않은 경우 음이온 0.17 $\mu\text{eq}/\text{m}^3$, 양이온 0.17 $\mu\text{eq}/\text{m}^3$ 으로 당량비(이온 밸런스)는 1에 가까웠다. 이는 저농도의 초미세먼지에 포함된 이온의 양이 많지 않아 전체 평균에 미치는 영향이 크지 않았기 때문이다.

전체 시료에 대한 평균 이온 밸런스 값은 Denuder를 장착한 경우 0.89, 장착하지 않은 경우 0.97이었다. 이는 통상적인 초미세먼지 이온 성분 분석과정에서 음이온이 과대 측정되고 있거나, 또는 측정되지 않고 있는 양이온이 있음을 의미한다. 다만, 초미세먼지 농도가 높은 경우 이온 밸런스가 1에 가까워지는 것을 보아 초미세먼지 농도가 낮은 경우 상대적으로 그 영향이 두드러지고 있다고 볼 수 있다. 이온 밸런스가 1을 벗어날 경우 고려하는 F^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} 등의 미측정 산정은^{8,17)} 오히려 음이온 양을 늘려 이온 밸런스 값을 더욱 작게 하기 때문에 이들 이온의 고려는 배제하였다.

이처럼 낮은 농도의 초미세먼지 농도 구간에서 명백하게 이온 밸런스 값이 1을 크게 하회하는 것을 확인하기 위하여 초미세먼지를 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 구간별로 구분하여 이온 밸런스 및 주요 이온의 농도를 평가하였다.

Table 2에 초미세먼지 농도 구간 별 이온 밸런스와 표준편차를 나타내었다. Denuder 장착 여부에 관계없이 두 경우 모두 저농도에서는 이온 밸런스 값이 작아지

Table 2. Ion Balances of PM_{2.5} mean concentration section

PM _{2.5} Conc.	De-IB (Std. Dev.)	Non-De-IB (Std. Dev.)	No. of samples(n)
~10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.74 (0.23)	0.89 (0.22)	30
10~20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.83 (0.20)	0.92 (0.17)	38
20~30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.96 (0.14)	1.03 (0.09)	40
30~40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.99 (0.09)	1.02 (0.07)	17
40~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.05 (0.06)	1.07 (0.06)	8
50~ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.03 (0.06)	1.04 (0.06)	6

며, $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하의 구간에서는 평균 0.74와 0.89까지 낮아졌다. 개별 시료로는 약 0.4를 기록하기도 하였다. $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 구간까지 Denuder를 설치하지 않는 경우가 이온 밸런스 값이 더 크며, 이는 Denuder를 설치하지 않는 경우 양이온 측정 항목인 Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 5개 항목 전구물질 중 일부가 시료채취 과정에 제거되지 않고 포집필터 표면에서 반응하여 입자를 형성함으로써 양이온을 제공하고 있음을 의미한다. 하지만 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 양이온들은 Denuder 장착 여부에 따른 농도 차이를 보이지 않았는데, 애초에 전구물질이 가스상이 아니기 때문에 Denuder 제거대상물질이 아니고 결과적으로 이온 밸런스에 영향을 끼치는 요소는 아니다. 따라서 Denuder를 설치하지 않는 경우 암모니아 가스가 제거되지 않고 포집필터에서 NH_4^+ 를 형성하여 양이온을 제공하는 역할을 하였으며 이에 따라 이온 밸런스의 차이가 결정되었다고 볼 수 있다.

한편, Table 3에는 농도 구간 별 주요 이온의 정량 값을 Denuder 장착 시료에 대하여 장착하지 않은 경우의 상대 비율로 나타내었다. 즉, 값이 100% 미만이면 Denuder를 장착하여 채취한 이온의 값이 더 작은 것이다. 이런 경우 가스상 전구물질들이 Denuder에 흡수되어 포집여지 표면에서 2차 생성반응이 억제되는 작용이 실제로 일어나고 있음을 의미한다

Denuder를 장착하는 경우 초미세먼지 농도 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 미만에서 암모늄염(NH_4^+)의 비율이 크게 낮아졌다. 질산염(NO_3^-), 황산염(SO_4^{2-}) 역시 암모늄염(NH_4^+)만큼은 아니지만 역시 Denuder를 장착한 경우 농도가 더 낮았다. 다만 고농도 구간이 될수록 두 그룹간 차이는 감소하였다. 이 결과로 상대적으로 낮은 초미세먼지 농도 영역에서 암모니아가 Inlet에 위치하는 Denuder에 흡착 제거 되는 영향이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 다만, 질산염과 황산염의 경우는 암모늄과 결합되지 않은 “입자” 형태의 다른 공급원이 있으며, Denuder에서 제거되지 않고 포집되고 있음을 추정할 수 있다. 이와

같이 대기중에서 암모늄 대신 질산염, 황산염과 결합하여 전하를 중화시키며, 또 IC추출과정에 수용액에 의해 용출되는 물질로 Water Soluble Organic Carbon (WSOC)을 생각할 수 있다. 즉 WSOC에 결합되어 있는 RONO_2 등의 Organic Nitrate^{18,19}나 Organosulfate^{20,21} 등이 입자형태로 포집된 후 질산염²², 황산염 등으로 분석되어 초미세먼지 저농도에서 이온 밸런스에 크게 영향을 끼치고 있다고 판단된다. 또 Denuder를 설치하지 않는 경우는 제거되지 않은 가스상 암모니아가 WSOC에 존재하는 과잉의 질산염, 황산염과 결합하여 이온 밸런스 저하를 어느 정도 보완하기 때문에 Denuder를 설치하는 경우 보다는 이온 밸런스 값 저하 현상은 줄어든다.

Denuder를 설치하는 경우는 암모니아 가스에 의한 중화현상이 없어 암모늄 농도가 크게 낮아지고, WSOC에 흡착되어 있던 질산염, 황산염이 용출됨으로써 이들의 상대 농도 차이가 크게 나지 않았다고 판단된다. 다만 WSOC는 휘발성유기화합물 또는 1차 배출성분의 대기 중 산화, 식생연소 등에 의해 발생하는 Organic Carbon의 일종으로 Dicarboxyl acids, free amino acids, monomeric carbohydrates 등으로 구성되어 있는 탄소, 수소, 산소의 결합물로서²³⁻²⁵ 질소나 황 산화물의 결합은 제한적이다. 따라서 초미세먼지 농도가 높아질수록 WSOC에 결합되어 전체 이온양에 미치는 질산염, 황산염의 영향은 감소하며 이온 밸런스 역시 1에 수렴하게 되는 것으로 생각된다.

결론적으로 초미세먼지 중 이온분석 과정의 검증을 위한 이온 밸런스의 규정은 좀 더 폭넓게 적용될 필요가 있으며, 특히 낮은 농도의 초미세먼지 시료를 분석할 때는 이온 분석에서 음이온의 양이 많아질 수 있음을 고려하여야 한다.

한편, Denuder 설치 여부에 따른 주요 이온의 분석 결과값에 대한 검토가 필요한 것으로 판단된다. Table 3에서 보듯 특히 암모늄이온의 경우 Denuder를 장착하지 않는 경우 암모늄염의 과대평가가 일어날 수 있다. Denuder 설치 여부에 따른 초미세먼지의 이온분석 결과의 농도 구간별 차이 유무에 대한 비교를 Wilcoxon-Mann-Whitney Signed rank test를 이용하여 실시하고 Table 4에 p-value를 나타내었다.

Table 4에 보듯 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하의 농도에서 암모늄염의 농도 차이는 p-value가 0.0001이하로 두 그룹간 유의미한 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 즉 Denuder를 채용하지 않을 경우 암모니아 가스가 포집필터에서 입

Table 3. Relative ratio of De-IB to De-Non-IB for three important ions (%)

PM _{2.5} Conc.	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
~10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	96.2	92.2	73.1
10~20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	96.4	95.5	85.8
20~30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	91.9	94.4	86.6
30~40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	99.6	103.5	98.0
40~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	99.6	100.0	96.9
50~ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	101.4	100.2	99.5

Table 4. Statistical comparison of two groups (Denuder and Non-Denuder) *p*-value

PM _{2.5} Conc.	NO ₃ ⁻ (<i>p</i> -value)	SO ₄ ²⁻ (<i>p</i> -value)	NH ₄ ⁺ (<i>p</i> -value)
~10 μg/m ³	0.237	0.025	<0.0001
10~20 μg/m ³	0.051	0.232	<0.0001
20~30 μg/m ³	0.001	0.022	<0.0001
30~40 μg/m ³	0.782	1.000	0.025
40~50 μg/m ³	0.641	0.461	0.195
50~ μg/m ³	0.688	0.844	0.844

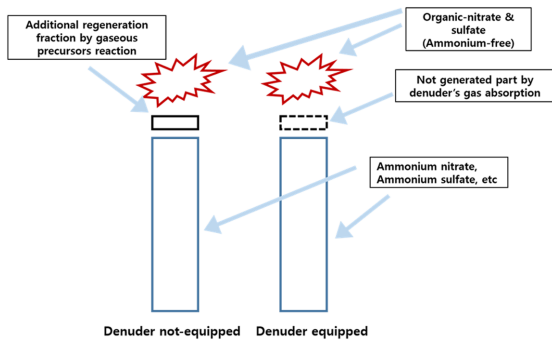


Fig. 4. Principle of ion balance determination by the Denuder.

자를 형성하게 되고, 암모늄 농도 정량에 명백하게 영향을 미칠 수 있다. 한편, 질산염과 황산염은 30 μg/m³ 이하의 농도에서 *p*-value값이 0.05를 초과하는 경우와 미만인 여부가 혼재되어 있다. 암모늄염의 경우는 초미세먼지 농도 30~40 μg/m³의 범위에서도 *p*-value가 0.05 미만으로 Denuder 장착여부에 따라 검출량이 다르게 나오고 있다. 하지만, 지역에 따라, 또 대기환경 조건에 따라 Denuder에서 제거되는 암모니아 등의 전구물질의 양, WSOC 농도, WSOC에 흡착되어 있는 물질의 양 등이 항상 달라지기 때문에 10~30 μg/m³ 범위의 암모늄염을 제외하고 측정값에 차이가 있다고 단정하기는 어렵다. 하지만 초미세먼지 농도 40 μg/m³ 이하의 경우에는 암모늄 농도 해석에 주의가 요구됨을 알 수 있다.

4. 결 론

초미세먼지의 중요 구성성분인 이온류를 분석하기 위하여 시료채취를 하는 과정에는 질산염, 황산염, 암모늄염의 전구물질인 HNO₃, HNO₂, HCl, SO₂, NH₃ 등의 가스상 물질이 포집여지에서 반응하여 입자가 생성되는 양의 오차가 발생할 수 있다. 이를 방지하기 위하여 샘플러 전단에 흡수 Denuder를 설치할 수 있는데, Denuder는 취급이 까다롭고 번거로운 일상적인 시료채

취에서는 많이 사용되고 있지 않다. 하지만 본 연구에서 서울 광진에서 채취한 279개의 시료에 대하여 Denuder 채용 여부에 따른 이온 분석결과값을 비교한 결과, 초미세먼지 농도 30 μg/m³ 이하에서는 Denuder를 사용하는 경우 암모늄의 농도가 13.4~26.9% 적게 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 질산염, 황산염 역시 암모늄만큼은 아니지만 denuder를 장착하는 경우 적은 양이 검출되었다. 따라서 초미세먼지의 이온성분을 분석하는 경우 Denuder를 장착하지 않고 시료채취를 하는 경우에 분석되는 저농도 범위에서 특히 암모늄의 양이 과대평가될 수 있음을 고려하여야 한다. 다만, 대기질의 조건이 항상 다르기 때문에 정량적 수치는 지역별·시기별로 다를 수 있다.

한편, Denuder 장착여부와 관계없이 양이온과 음이온의 당량비는 초미세먼지 농도 30 μg/m³ 이하에서 음이온이 과대하게 검출되는 경향이 있었다. Denuder를 장착한 경우 이러한 경향은 더욱 두드러졌으며, 이는 Denuder에 의하여 Inlet에서 암모니아 가스가 제거되어 양이온 부족현상이 심화되기 때문이다. 이와 같이 Denuder 장착여부에 관계없이 음이온 과대에 의한 이온 밸런스가 1.0 이하가 되는 이유는 입자상으로 포집되는 수용성 유기 탄소(Water soluble Organic Carbon)에 결합되어 있는 질산염과 황산염 때문인 것으로 판단되며, 특히 초미세먼지 저농도 범위에서 WSOC에 결합되어 있는 음이온의 양이 전체 초미세먼지 농도에 미치는 영향이 크기 때문이다. 따라서 이온 분석 과정의 실험오차가 없더라도 이온 밸런스 값이 1.0을 크게 벗어날 수 있으며, 편차에 대한 허용범위의 확대와 더불어 질량농도 구간 별 차이를 적극적으로 고려하여야 한다고 판단된다.

참고문헌

1. 한상희, 김용표, “서울시 대기 중 초미세먼지(PM_{2.5})질량과 화학성분 농도의 장기 변동 추이”, *한국대기환경학회지*, **2015**, 31(2), 143-156
2. 서울특별시, “서울시 초미세먼지 상세모니터링 해석 연구”, **2019**, 136-137
3. 김유정, 정성운, 강충민, 마영일, 김수향, 우정현, 선우영, “미세입자(PM_{2.5})의 질산염(NO₃⁻)휘발 특성 분석(서울시 4개 측정지역을 중심으로)”, *한국대기환경학회지*, **2008**, 24(5), 613-621
4. X. Yao, C. K. Chan, M. Fang, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa, K. He, and B. Ye, “The Water-soluble ionic composition of PM2.5 in Shanghai and Beijing, China”,

- Atmospheric Environment*, **2002**, 4223-4234
5. J. H. Seinfeld, and S. N. Pandis, "Atmospheric Chemistry and Physics", **2016**, 3rd Edition, WILEY, U.S.
 6. 환경부-국립환경과학원, "대기오염 측정망 설치·운영 지침 2021.1", **2021**, 413
 7. 강공언, 김남송, 이현주, "익산지역에서 봄철 비황사기간 중 입경별 대기먼지농도와 이온조성", *한국환경보전학회지*, **2008**, 34(4), 300-310
 8. The Second Interim Scientific Advisory Group Meeting of Acid Deposition Monitoring Network in East Asia, "Quality Assurance/Quality Control(QA/QC) Program for Wet Deposition Monitoring in East Asia", **2000**
 9. 정장표, 정창용, 이학성, "Annular Denuder System을 이용한 부산시 대기 중 산성오염물질의 특성", *한국대기보전학회지*, **1997**, 13(5), 397-410
 10. 김정연, 김용표, "테플론 여과지를 이용한 미세입자 무기이온 성분 측정에서의 오차 정량", *한국대기환경학회지*, **2007**, 23(1), 74-83
 11. U.S. Environmental Protection Agency, "Compendium Method IO-4.2 Determination of reactive acidic and basic gases and strong acidity of atmospheric fine particles (<2.5 μm)", **1999**, 4.2.2-4.2.3
 12. U.S. Environmental Protection Agency, "Compendium Method IO-4.1 Determination of the strong acidity of atmospheric fine-particles(<2.5 μm)", **1999**, 4.1.4
 13. 이시혜, 김영성, 김용표, 김진영, "평화학 상자모델과 기체/입자 평형모델을 이용한 서울수도권의 계절별 질산염 농도 변화", *한국대기환경학회지*, **2004**, 20(6), 729-738
 14. K. Gao and T. Zhu, "Analytical methods for organosulfate detection in aerosol particles: Current status and future perspectives", *Science of the Total Environment*, **2021**, 147244
 15. K. Kristensen, M. Bilde, P. P. Aalto, T. Petäjä, and M. Glasius, "Denuder/filter sampling of organic acids and organosulfates at urban and boreal forest sites: Gas/Particles distribution and possible sampling artifacts", *Atmospheric Environment*, **2016**, 36-53
 16. P. Koutrakis, C. Sioutas, S. T. Ferguson, and J. M. Wolfson, "Development and evaluation of a glass honeycomb denuder/filter pack system to collect atmospheric gases and particles", *Environmental Science & Technology*, **1993**, 27, 2497-2500
 17. 이경빈, 김신도, 김동술, "서울지역 미세먼지(PM₁₀)중 이온성분의 존재형태 추정", *대한환경공학회지*, **2015**, 37(4), 197-203
 18. J. L. Fry, D. C. Draper, K. C. Barsanti, J. N. Smith, J. Ortega, P. M. Winkler, M. J. Lawler, S. S. Brown, P. M. Edwards, R. C. Cohen, and L. Lee, "Secondary organic aerosol formation and organic nitrate yield from NO₃ oxidation of biogenic hydrocarbons", *Environmental Science & Technology*, **2014**, 48, 11944-11953.
 19. W. Huang, Y. Yang, Y. Wang, W. Gao, H. Li, Y. Zhang, J. Li, S. Zhao, Y. Yan, D. Ji, G. Tang, Z. Liu, L. Wang, R. Zhang, and Y. Wang, "Exploring the inorganic and organic nitrate aerosol formation regimes at a suburban site on the North China Plain", *Science of the Total Environment*, **2021**, 768, 144538.
 20. A. P. Sullivan, R. J. Weber, A. L. Clements, J. R. Turner, M. S. Bae, and J. J. Schauer, "A method for on-line measurement of water-soluble organic carbon in ambient aerosol particles: Result from an urban site", *GEO-PHYSICAL RESEARCH LETTERS*, **2004**, VOL. 31, L13105
 21. H. J. In, S. U. Park, and B. Y. Ku, "Chemical Characteristics of Acidic Gases and Inorganic Fine Aerosols Observed in Seoul, Korea", *JOURNAL OF THE KOREAN METEOROLOGICAL SOCIETY*, **2004**, 40, 3, 305-316.
 22. 주서령, 유근혜, 박승식, 이지이, 이상일, 지준범, 이광열, 이민도, "충남 서산에서 가을에 측정된 초미세먼지의 오염 특성 조사", *한국대기환경학회지*, **2020**, 36(3), 329-345
 23. 오세호, 박은하, 이승묵, 손장호, 박기홍, 배민석, "교외 지역 수용성유기탄소 내 식생연소 및 2차 유기탄소에 의한 기여량 연구", *한국대기환경학회지*, **2018**, 34(2), 259-268
 24. 최나래, 이지이, 정창훈, 이선영, 이승묵, 김용표, "서울시 대기 중 미세먼지 내 탄소성 입자의 농도 및 특성: 2006~2007년 측정결과", *한국대기환경학회지*, **2015**, 31(4), 345-35524.
 25. H. Yang, J. Z. Yu, S. S. H. Ho, J. Xu, W. S. Wu, C. H. Wan, X. Wang, X. Wang, and L. Wang, "The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in PM_{2.5} in Nanjing, China", *Atmospheric Environment*, **2005**, 3735-3749.