

## 디누더 측정기를 이용한 여름철 청주시의 산성오염물질 측정과 분석

### Sampling and Analysis of Acidic Air Pollutants Using an Annular Denuder System during the Summer Season in Chongju City

이 학 성 · 강 병 옥<sup>1)</sup>

서원대학교 환경과학과

<sup>1)</sup>국립청주전문대학 환경공업과

(1996년 1월 20일 접수. 1996년 6월 2일 채택)

Hak-Sung Lee, Byung-Wook Kang<sup>1)</sup>

*Department of Environmental Science, Seowon University*

<sup>1)</sup>*Department of Environmental Industry, Chong Ju National Junior College*

(Received 20 January 1996; accepted 2 June 1996)

#### Abstract

The cyclone/annular denuder system/filter pack sampling system (ADS) was used to collect the acidic air pollutants in Chongju city. The data set was collected on nine different days with 24 hour sampling period from July 27 through August 27, 1995. The chemical species measured were  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  and  $\text{NH}_3$  in the gas phase, and  $\text{PM}_{2.5}$  ( $d_p < 2.5 \mu\text{m}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$  in the particulate phase.

Mean concentrations measured from this study were:  $0.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for  $\text{HNO}_3$ ,  $1.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for  $\text{HNO}_2$ ,  $10.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for  $\text{SO}_2$ ,  $4.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for  $\text{NH}_3$ ,  $27.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $5.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $1.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for  $\text{NO}_3^-$ , and  $1.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for  $\text{NH}_4^+$ . The fine particle ( $\text{PM}_{2.5}$ ) mass measured for the ADS samples was slightly higher than the fine particle mass measured for the corresponding dichotomous sampler. For the wind coming from Chongju industrial complex the concentrations of acidic air pollutants measured were higher when compared with other directions. Specially,  $\text{SO}_2$  and  $\text{PM}_{2.5}$  concentrations for the wind coming from Chongju industrial complex were 3.6 and about 2 times, respectively, higher than those of other wind directions. High correlations were observed between  $\text{PM}_{2.5}$  and fine particle's ion components ( $r=0.82$  with  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $r=0.76$  with  $\text{NO}_3^-$  and  $r=0.89$  with  $\text{NH}_4^+$ ).  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  was also highly correlated ( $r=0.97$ ).

**Key words :** acidic air pollutants, annular denuder system (ADS), Chongju.

#### 1. 서 론

청주시는 산업의 발달, 인구나 자동차의 급속한 증가

로 시민들이 느끼는 대기오염현상은 날로 심각해지고 있으며 (청주시, 1993; 신태당 등, 1992), 이로 인하여 시정악화현상이 자주 발생하고 특히 가을철에 시정악화 현상이 자주 발생하는 것으로 보고되고 있다 (이성범과

정용승, 1994). 대기 중에서 시정장애에 영향을 미치는 것은 주로 입경이  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 인 미세입자들이다 (Conner *et al.*, 1991; Countess *et al.*, 1980). 그러므로 시정장애의 요인을 알아보기 위해서는 입경이 작은 미세입자들에 대한 측정이 필수적이다. 미국에서는 황산화물과 질소산화물인 산성오염물질과 호흡기 계통의 질병에 대한 역학조사가 오래 전부터 연구되어 왔다 (Speizer, 1989; Spengler *et al.*, 1989; Ozkaynak and Spengler, 1985). Spengler *et al.* (1990)은 호흡기 계통의 질병률과 사망률은 1차 오염물질인  $\text{SO}_2$  가스보다 2차 대기오염물질로서 대기 중에서 에어로졸 상태로 존재하는 산성오염물질 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}^+$  or acid mist concentrations)과 밀접한 관계가 있다고 하였고 Ozkaynak와 Spengler (1985)는 대기오염물질에 의한 사망률은 미세입자가 조대입자보다 통계학적으로 더 관련이 있다고 보고하였다. Koutrakis *et al.* (1989)은  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{H}^+$  이온들은  $0.18 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 의 비슷한 입경분포를 가지고 있다고 하였다. 우리나라 대도시에서의 에어로졸 상태의 산성오염물질에 대한 자료는 아직 미미한 상태이고 연구의 대부분은 서울지역에 편중되어 있다. 지금까지 청주시의 대기오염에 관한 연구는 미미한 수준이고, 특히 미세입자인  $\text{PM}_{2.5}$  (입경  $< 2.5 \mu\text{m}$ )에 관한 연구자료는 전혀 없는 상태이고, 산성오염물질과 호흡기 계통의 질병에 대한 역학조사는 아직 보고된 바 없는 실정이다. 현재 미국에서는 이와 같은 연구들을 하기 위하여 디누더 측정기 (annular denuder system, ADS)를 많이 사용하고 있다.

지금까지는 가스성분과 먼지성분들을 여과지에 함께 포집했는데, 이와 같은 측정기술의 단점은 여과지 내에서의 화학반응으로 가스성분이 먼지성분으로 전환 (또는 그 반대) 때문에 정확한 농도의 가스성분과 먼지성분을 측정할 수 없다는 것이다. 그러므로 그 결점을 보완해서 가스성분과 먼지성분을 분리하여 포집할 수 있는 디누더 측정기가 개발되었다 (Possanzini *et al.*, 1983). 디누더 측정기는  $2.5 \mu\text{m}$  cut-diameter를 가진 cyclone을 통과한 가스들은 디누더를 이용하여 먼저 포집하고 가스 성분과 분리된 미세입자는 여과지에 포집된다. 디누더 측정기에 의하여 측정할 수 있는 가스성분들은  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , 그리고  $\text{NH}_3$ 이고 입자상의  $\text{PM}_{2.5}$  농도,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , 그리고  $\text{NH}_4^+$ 이다.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , 그리고  $\text{NH}_3$ 에 대한 포집율은 98% 이상으로 보고되었다 (Brauer *et al.*, 1988). 현재는 산성우, 2차 대기오염물질 생성, 시정장애, 산성오염물질과 호흡기 계통의 질병에 대한 역학조사, 그리고 산성오염물질에 대한 추적

모델 (receptor model) 등의 연구들에 디누더 측정기가 많이 사용되어지고 있다 (Suh *et al.*, 1994; Lee *et al.*, 1993; Spengler *et al.*, 1990; Koutrakis *et al.*, 1988a; Pierson, *et al.*, 1987).

본 연구의 목적은 산성우, 시정장애 그리고 호흡기 계통의 질병에 악 영향을 미칠 수 있는 산성오염물질과 미세입자를 측정, 분석하여 여름철 청주지역의 대기질 현황을 알아보고자 한다.

## 2. 실험방법

본 연구는 여름을 대표할 수 있는 기간인 1995년 7월 27일부터 8월 27일 까지 한달 동안 수행되었으며, 측정장소는 주위에 큰 건물이나 산과 같은 장애물이 없고, 주위에 주택과 상가들이 밀집되어 있어서 청주시의 대기질을 대표할 수 있는 위치로 생각되는 청주전문화학 옥상 (지상에서 약 15 m 높이)에 측정기를 설치하여 9번에 걸쳐 측정을 실시하였다. 측정은 당일 오전 8시 부터 다음날 8시 까지 24시간 동안 포집하였고, 측정장소의 개략적인 위치를 그림 1에 나타내었다.

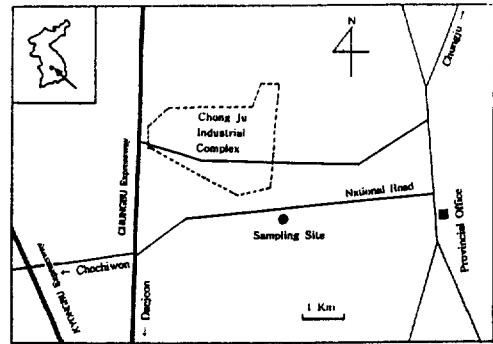


Fig. 1. Location of sampling site.

가스성분과 에어로졸 상태의 황산화물과 질소산화물인 산성오염물질들을 디누더 측정기 (University Research Glassware)를 이용하여 10 l/min의 유량으로 포집하였다 (그림 2).

디누더 측정기는 조대입자 (입경  $> 2.5 \mu\text{m}$ )가 알칼리성분을 포함하고 있기 때문에  $2.5 \mu\text{m}$  cut-diameter를 가진 cyclone을 통하여 이들 성분들이 제거된 후에 산성가스들과  $\text{NH}_3$ 은 디누더를 이용하여 포집하고 가스 성분과 분리된 미세입자 (입경  $< 2.5 \mu\text{m}$ )는 47 mm 직경의 Teflon 여과지 ( $1 \mu\text{m}$  pore size; Gelman Science)

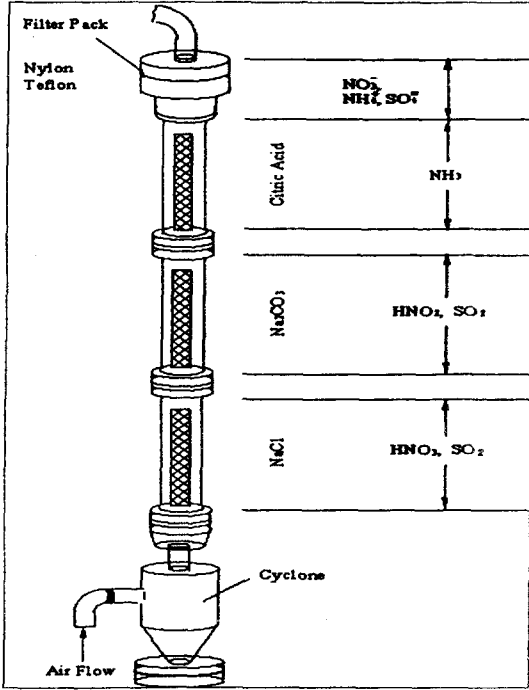


Fig. 2. Schematic view of annular denuder system.

에 포집된다. Teflon 여과지에서 기화된 에어로졸 상태의  $\text{NO}_3^-$ 는 47 mm 직경의 Nylon 여과지 ( $1 \mu\text{m}$  pore size; Gelman Science)에 의하여 포집된다. 디누더 측정기는 Teflon으로 코팅된 cyclone, 3개의 디누더, Teflon 여과지와 Nylon 여과지를 넣을 수 있는 여과지 팩 (filter pack), 그리고 디누더 측정기를 넣을 수 있는 포집상자로 구성된다. 측정을 위하여 디누더를 코팅 (coating)하고 분석은 미국 EPA 실험보고서 (1989) 방법을 이용하였다.

Cyclone으로 부터 첫번째 디누더는  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ 를 포집하기 위하여 0.1% (w/v) NaCl 용액 (0.1g NaCl, 90 ml 증류수, 그리고 10 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ )의 10 ml을 가지고 코팅한다. 초기에는  $\text{HNO}_2$ 나  $\text{HNO}_3$ 를  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 용액으로 코팅한 디누더에 동시에 포집했는데, 포집된  $\text{HNO}_2$ 가 다른 가스들 (예;  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ )에 의하여  $\text{HNO}_2$ 가  $\text{HNO}_3$ 로 산화될 수 있어서 현재는 정확한 농도를 측정하기 위하여  $\text{HNO}_3$ 를 먼저 포집한다. 두번째 디누더는  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ 를 포집하기 위하여 1% (w/v)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 용액 (1g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1g glycerol, 50 ml 증류수, 그리고 50 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ )의 10 ml을 가지고 코팅한다. 그리고 세번째 디누더는  $\text{NH}_3$ 를 포집하기 위하여 1% (w/v)

citric acid용액 (0.5g citric acid와 50 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ )의 10 ml을 가지고 코팅한다. 코팅된 디누더는 측정하고자 하는 성분들을 모두 제거한 아주 깨끗한 공기 (clean air system: bed of activated charcoal, ascorite, drierite and filter)를 약 2.5 l/min의 유량으로 디누더를 전조시킨다. 측정된 다음에는 10 ml의 증류수를 이용하여 디누더에 포집된 가스들을 추출한다. 사용되는 모든 증류수는 18 megaohm-cm 이상의 비저항을 가진 초순수물 (distilled deionized water; Barnstead)을 이용하였다. Teflon 여과지와 Nylon 여과지에 포집된 미세입자들도 10 ml의 초순수물을 이용하였고, 초음파 세척기 (ultrasonic bath; Branson 8210)로 추출하였다. 추출된 용액들은 분석하기 전까지는  $5^\circ\text{C}$ 로 유지된 냉장고에 보관하였다. 디누더에서 추출된 용액들과 여과지에서 추출된 용액들은 Ion Chromatography (Dionex DX-100)를 이용하여 각 성분들이 분석되었다. 초음파 세척기로 추출하기 전에 Teflon 여과지에 포집된 미세입자의 무게는 포집되기 전과 포집된 후의 여과지를 항온, 항습장치 (Nikko auto dry desiccator)에 12시간 이상 보관하여 습기를 제거한 다음 화학저울 (Ohaus AP250D)을 이용하여 측정하였다. 가스상 물질인  $\text{HNO}_3$ 는 첫번째 디누더에,  $\text{HNO}_2$ 는 두번째 디누더에,  $\text{SO}_2$ 는 첫번째와 두번째 디누더를 합하여,  $\text{NH}_3$ 는 세번째 디누더에 각각 100% 포집된다는 가정하에 농도들을 계산하였고, 입자상물질 성분들의 농도는  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ 는 Teflon 여과지에 100% 포집되고,  $\text{NO}_3^-$ 는 Teflon 여과지와 Nylon 여과지를 합하여 100% 포집된다는 가정하에 계산하였다. 이와 같은 시료포집 및 분석방법들의 계통도는 그림

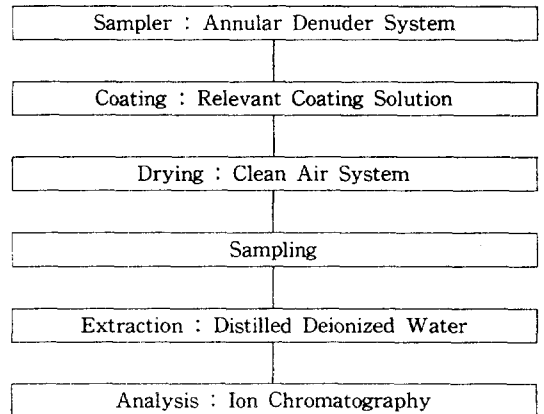


Fig. 3. Sampling and analytical diagram.

3에서 보여진다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 결 과

본 연구는 1995년도 여름을 대표할 수 있는 7월 27일 부터 8월 27일 까지 1달 동안 1회에 24시간의 주기로 9 회에 걸쳐 측정된 결과들을 표 1과 2에 나타내었다. 표 1에서는 디누더 측정기에서 포집된 산성오염물질들을 측정날짜에 의하여 표기하였다. 24시간의 측정시간과 10 ℓ/min의 유량을 가지고 Ion Chromatography의 감도에 따른 검출한계 (limits of detection)는 가스성분인 HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, 그리고 NH<sub>3</sub>에 대하여는 각각 0.20 µg/m<sup>3</sup>, 0.20 µg/m<sup>3</sup>, 0.25 µg/m<sup>3</sup>, 0.17 µg/m<sup>3</sup> 이었고, 여과지에 포집된 이온성분인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 그리고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>에 대하여는 각각 0.02 µg/m<sup>3</sup>, 0.02 µg/m<sup>3</sup>, 0.004 µg/m<sup>3</sup>이다. 표 1에 의하면 모든 성분들이 검출 한계 이상에서 측정되었다. 표 2에서는 실험결과에 대한 평균, 표준편차, 측정범위, 측정횟수를 나타냈는데 HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, 그리고 NH<sub>3</sub>의 평균농도는 각각 0.90 µg/m<sup>3</sup>, 1.27 µg/m<sup>3</sup>, 10.9 µg/m<sup>3</sup>, 그리고 4.82 µg/m<sup>3</sup>이었고, 여과지에 포집된 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 그리고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 평균농도는 각각 5.24 µg/m<sup>3</sup>, 1.22 µg/m<sup>3</sup>, 그리고 1.64 µg/m<sup>3</sup>이다. 그리고 역시 여과지에 포집된 PM<sub>2.5</sub>의 평균농도는 27.5 µg/m<sup>3</sup>이었다.

#### 3.2 PM<sub>2.5</sub> 농도 비교

디누더 측정기를 이용하여 산성오염물질들을 측정할 때 바로 옆에 이단분진포집기 (dichotomous sampler; d<sub>p</sub><2.5 µm and 2.5 µm<d<sub>p</sub><10 µm; Andersen SA241)를 동시에 사용하여 이 두 측정기에서 얻은

Table 2. Summary of data.

Species	Concentration (µg/m <sup>3</sup> )			N <sup>b</sup>
	Mean	SD <sup>a</sup>	Range	
HNO <sub>3</sub>	0.90	0.85	0.29~2.76	9
HNO <sub>2</sub>	1.27	0.97	0.39~2.98	9
SO <sub>2</sub>	10.9	8.65	3.27~29.1	9
NH <sub>3</sub>	4.82	1.13	4.09~7.52	9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5.24	3.81	1.58~11.8	9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.64	1.13	0.59~3.71	9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.22	1.28	0.47~4.53	9
PM <sub>2.5</sub>	27.5	12.6	14.5~54.5	9
Temp. <sup>c</sup>	28.3	2.61	25.4~34.8	9
Humid. <sup>d</sup>	68.4	2.61	64.4~73.0	9

<sup>a</sup> Standard deviation

<sup>b</sup> Number of samples

<sup>c</sup> Ambient temperature in °C

<sup>d</sup> Relative humidity in %

PM<sub>2.5</sub>의 농도를 비교하였다. 그림 4에서 처럼 두 측정기의 결과가 아주 비슷하게 (기울기=1.2, 상관계수=0.96) 보였지만, 만약에 이 두 측정기가 정확하게 PM<sub>2.5</sub>의 농도를 나타낸다면 이론상의 기울기는 1 이어야 하나 본 실험에서는 기울기가 1.2로 나타났다. PM<sub>2.5</sub>의 농도를 측정하기 위한 Andersen SA241의 이단분진포집기는 미국 EPA가 인정하는 reference 포집기이므로 (Chow, 1995) 정확하게 PM<sub>2.5</sub>의 농도를 측정한다는 가정에 의하면 디누더 측정기가 이단분진포집기 보다 PM<sub>2.5</sub>의 농도가 조금 높게 측정되었다고 볼 수 있다. 이것은 디누더 측정기가 이론상으로는 10 ℓ/min의 유량에 대하여 cyclone을 통하여 2.5 µm 이상의 입경의 먼지는 제거되어야 하는데, 실제적으로는 모두 제거되지 않고 얼마 정도의 2.5 µm 이상의 입경의 먼지는 어느 정도 cyclone을 통과하여 Teflon 여과지에 포집

Table 1. Ambient data set on sampling date.

Date	Concentration (µg/m <sup>3</sup> )								WS <sup>a</sup>
	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PM <sub>2.5</sub>	
<b>7/27/95</b>	0.49	2.68	<b>29.1</b>	7.52	4.78	1.19	1.02	<b>34.1</b>	1.88
7/30	0.76	0.39	3.27	4.14	6.58	2.52	0.57	19.1	2.55
8/02	0.34	0.68	5.61	4.50	1.98	0.68	1.07	21.4	2.68
8/05	0.35	0.60	4.02	4.30	1.58	0.59	0.47	19.6	2.83
8/08	0.29	0.70	4.73	4.09	3.07	1.05	0.49	14.5	3.48
<b>8/14</b>	1.85	0.87	<b>9.52</b>	4.12	11.0	2.93	1.31	<b>36.8</b>	1.28
<b>8/16</b>	2.76	2.98	<b>18.9</b>	5.68	11.8	3.71	4.53	<b>54.5</b>	1.09
8/18	0.76	0.76	7.76	4.21	2.69	0.79	0.78	19.5	2.66
<b>8/27</b>	0.46	1.79	<b>15.3</b>	4.85	3.68	1.26	0.70	<b>27.7</b>	1.34

<sup>a</sup> Wind speed in m/sec

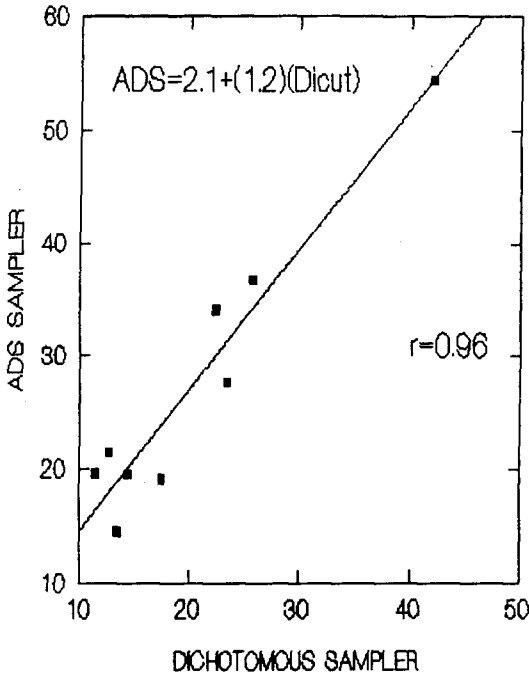


Fig. 4. Comparison of  $PM_{2.5}$  concentrations ( $\mu g/m^3$ ) measured using the ADS and the dichotomous sampler.

되는 것으로 생각된다.

### 3.3 청주공업단지에서의 영향

측정장소인 청주전문대학을 기준으로 하여 서북서쪽(WNW)에서부터 북쪽(N)으로 약 1 km 떨어진 곳으로부터 시작하여 약 4.25 km<sup>2</sup>의 면적을 가지고 청주공업단지가 위치하고 있다. 이 공업단지가 청주의 대기질에 얼마나 영향을 미치는지 대략적으로 알기 위하여 청주 기상관측소에서 측정한 기상자료를 이용하였다. 이 기상자료에 의하면 측정날짜 중에서 7월 27일(24시간 측정시간 중 13시간 동안), 8월 14일(7시간 동안), 8월 16일(11시간 동안), 그리고 8월 27일(16시간 동안)에서만 공업단지 쪽에서 측정장소로 바람이 불어왔고, 다른 측정기간에는 공업단지 쪽에서 전혀 바람이 불어오지 않았다. 공업단지에서 측정장소로 바람이 불어오는 시간 동안의 시간당 평균풍속은 7월 27일 13시간 동안 0.96 m/sec, 8월 14일 7시간 동안 1.39 m/sec, 8월 16일 11시간 동안 1.33 m/sec, 그리고 8월 27일 16시간 동안 1.69 m/sec이었다. 측정기간 중의 평균

풍속은 2.20 m/sec이어서, 공업단지 쪽에서 바람이 불 때의 평균 풍속(1.34 m/sec)과 비교할 때 공업단지 쪽에서의 풍속은 상대적으로 낮으나 공업단지와 측정장소와의 거리는 약 1 km 떨어져 있고, 낮은 풍속에서는 공업단지에서 배출되는 대기오염물질들이 확산이 잘 안되어서 농도가 높아질 것으로 생각된다. 표 1에 의하면 공업단지에서 바람이 불어올 때(7/27, 8/14, 8/16, 그리고 8/27) 대부분의 대기오염물질들의 농도가 높게 관측되었고, 특히 호흡기 계통의 질병과 산성비에 영향을 많이 미치고 오염원에서의 방지시설의 성능과 관계가 깊은 SO<sub>2</sub>와 PM<sub>2.5</sub>의 농도는 아주 높게 관측되었다. 공업단지에서 바람이 불어온 측정날짜의 SO<sub>2</sub>의 평균농도(18.2  $\mu g/m^3$ )가 다른 풍향(남쪽에서부터 서쪽방향)에서의 평균농도(5.1  $\mu g/m^3$ )보다 3.6배 높게 관측되었다. PM<sub>2.5</sub>의 경우에서도 공업단지 쪽에서의 풍향에 대한 평균농도(35.8  $\mu g/m^3$ )가 다른 풍향에 대한 PM<sub>2.5</sub>의 평균농도(18.8  $\mu g/m^3$ )보다 약 2배 높았다. 그러므로 측정 결과로부터 여름철 청주시의 대기질은 청주공업단지의 대기오염 배출량에 영향을 많이 받는다고 하겠다.

### 3.4 ADS를 이용한 다른 연구와의 결과 비교

현재 한국에는 디누더 측정기를 이용하여 산성오염물질에 대한 공식적인 자료가 없어서 외국의 자료를 인용하여 표 3에 정리하여 청주시의 결과들과 비교하였다. 표 3에서 미국의 시카고, 그리스의 아테네, 그리고 멕시코의 멕시코시는 대도시에 속하고 아테네와 멕시코시는 대기오염이 심한 지역으로 분류할 수 있다. 2차 오염물질인 HNO<sub>3</sub>는 1차 오염물질인 질소산화물이 대기 중에서 광화학 반응에 의하여 생성되는 물질로서 대기오염이 심한지역인 아테네와 멕시코시 보다는 청주지역의 HNO<sub>3</sub> 농도가 적게 측정되었다. HNO<sub>2</sub>는 시카고와 비교하여 비슷한 결과를 나타냈고, SO<sub>2</sub>의 농도는 다른 지역 보다는 낮게 측정되었다. 청주시 주위에는 농촌으로 구성되어서 농촌에서 많이 발생하는 NH<sub>3</sub>(예: 비료사용, 가축분뇨) 농도가 다른 어느 지역 보다는 높게 나타났다. 대기 중의 산성도(H<sup>+</sup>)에 관련이 많은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도와 폐 깊숙이 침투할 수 있는 PM<sub>2.5</sub>의 농도는 미국 5대 도시의 하나인 시카고 지역과는 비슷하지만 아테네와 멕시코시 보다는 낮게 측정되었다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도는 다른 어떤 지역 보다는 낮게 나타났다. 이상의 결과로부터 청주시의 대기질 상태는 좋다고는 말할 수는 없고, 청주시가 점차로 산업의 발달, 인구, 그리고 자동차의 증가로 대기질은 앞으로 현재보다 나빠질 수 있다

고 하겠다.

3.5 각 오염물질과의 상관관계

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 그리고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이온들은 주로 미세입자로 구성되며 미세입자 성분 중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, elemental carbon (EC), 그리고 organic carbon (OC)이 시정장

에 영향을 많이 주는 성분으로 알려져 있다 (Conner *et al.*, 1991; Countess *et al.*, 1991). 이 실험에서도 (그림 5) 미세입자와 미세입자에서 추출한 성분들인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 그리고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 상관관계수가 각각 0.82, 0.76, 0.89으로 높게 관측되어서 문헌에서 설명했듯이 이들 성분들은 주로 미세입자로 분포하고 있음을 알 수

Table 3. Comparison of the ADS studies.

Study	Location	Concentration (µg/m <sup>3</sup> )							PM <sub>2.5</sub>
		HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
Scheff <i>et al.</i> (1990) <sup>a</sup>	Athens	6.1		83.3		10.4		2.0	80.7
Barbiaux <i>et al.</i> (1992) <sup>b</sup>	Mexico City	7.1		51.7		11.8		5.3	94.4
Lee <i>et al.</i> (1993) <sup>c</sup>	Chicago, IL	0.81	0.99	21.2	1.63	5.55	2.74	4.21	23.3
This study (1995)	Chongju City	0.9	1.27	10.9	4.82	5.24	1.64	1.22	27.5

<sup>a</sup> Twenty seven 12.5 hour samples from 15 April to 12 June 1987 in Central Athens, Greece

<sup>b</sup> Thirty three 12 hour samples from December 19, 1989 to February 5, 1990 in Mexico city, Mexico

<sup>c</sup> Eighty one 12 hour samples from April 2, 1990 to March 17, 1991 in Chicago city, USA

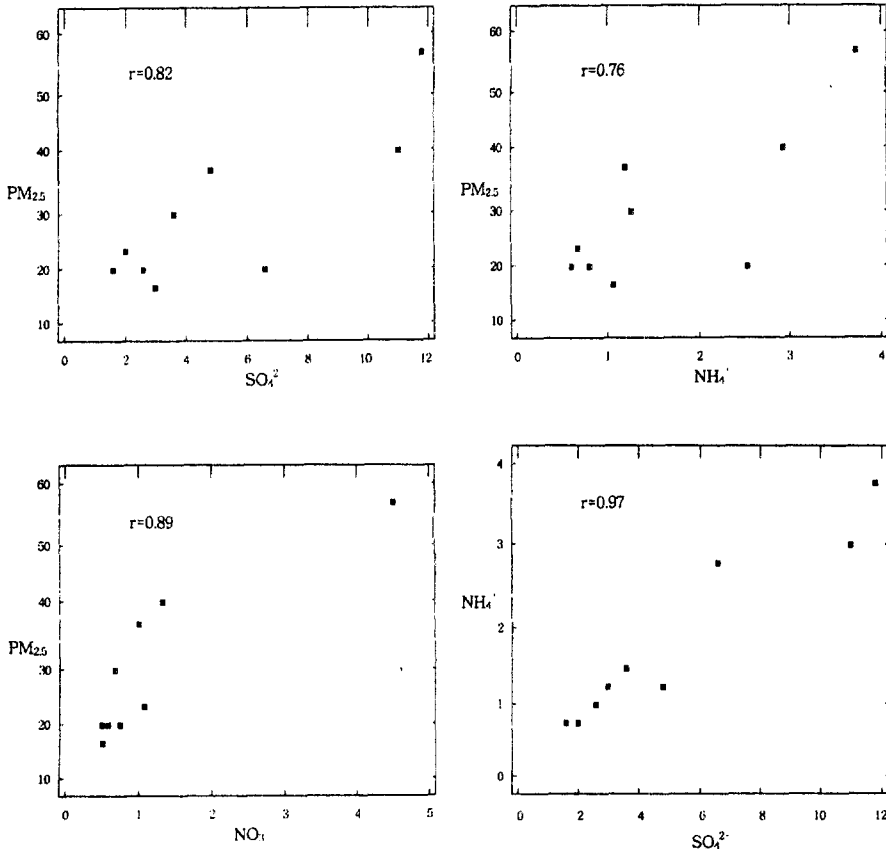


Fig. 5. Relationship plots for each component.

있었다.  $SO_4^{2-}$ 와  $H^+$ 는 서로 비슷한 입자크기를 가지고 있어서 대기 중의 산성도( $H^+$ )를 예측할 때는  $SO_4^{2-}$ 의 농도를 이용하고 있고, 실제로  $SO_4^{2-}$ 와  $H^+$ 의 상관관계는 아주 높은 것으로 보고되었다(이학성, 1995; Lee *et al.*, 1993; Koutrakis *et al.*, 1988b).  $NH_4^+$ ,  $H^+$ , 그리고  $SO_4^{2-}$ 의 상관관계가 높으면 대기 중에서 서로 결합하고 있다고 할 수 있지만, 다른 양이온이나 음이온 하기도 결합하고 있다.  $NH_4^+$ ,  $H^+$ , 그리고  $SO_4^{2-}$ 만 고려하여 몰 비율에 의하여 실제로 새 성분들이 어떤 형태의 화합물(예:  $[NH_4]_2SO_4$ ,  $[NH_4]_3H[SO_4]_2$ ,  $NH_4HSO_4$ , 그리고  $H_2SO_4$ )로 구성하고 있는지도 알 수 있다(Koutrakis *et al.*, 1988b). 그림 5에 의하면  $NH_4^+$ 와  $SO_4^{2-}$ 의 상관계수( $r=0.97$ )는 아주 높게 측정되었다. 미국 시카고 도시에서는 실제로 위에서 언급한 세가지 성분들의 몰비율에 의하여 얻어진 결과로부터  $[NH_4]_2SO_4$ 와  $[NH_4]_3H[SO_4]_2$ 의 형태로 존재하고 있다는 것을 추정할 수 있었다(Lee *et al.*, 1993). 시카고 도시와 청주시의  $SO_4^{2-}$  농도는 비슷하지만(표 3)  $H^+$ 의 농도는 다를 것 같다. 이학성(1995)은 미세입자에 포함된 산성도( $H^+$ )를 정확히 측정하기 위해서는 미세입자가 여과지에 포집되기 전에 대기 중의 가스상 물질로 존재하는  $NH_3$ 를 제거해야 한다고 하였다. 이는 대기 중의  $NH_3$  농도가 에어로졸 상태의  $H^+$ 이온을 중화시킨다고 볼 수 있기 때문에, 청주시의  $NH_3$ 의 농도는 시카고 도시보다 높기 때문에 청주시에서는  $[NH_4]_2SO_4$ 에 가까운 결합형태로 이루고 있는 것으로 생각되나, 실제로  $H^+$ 이 같이 측정되어야 보다 정확한 결합형태를 알 수 있다.

4. 결 론

청주시에서 여름을 대표할 수 있는 기간인 1995년 7월 27일부터 8월 27일 까지 한달 동안 1회에 24시간의 주기로 9회에 걸쳐 디누더 측정기를 이용하여 측정한 결과들은 다음과 같다.

- 1) 가스성분인  $HNO_3$ ,  $HNO_2$ ,  $SO_2$ , 그리고  $NH_3$ 의 평균농도는 각각  $0.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $10.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 그리고  $4.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 여과지에 포집된 이온성분인  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , 그리고  $NH_4^+$ 의 평균농도는 각각  $5.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 그리고  $1.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다. 또한 여과지에 포집된 미세입자인  $PM_{2.5}$ 의 평균농도는  $27.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다.
- 2) 디누더 측정기에서 측정된  $PM_{2.5}$ 의 농도는 이단분진포집기에서 얻은 결과 보다 조금 높게(기울기 = 1.2; 상관계수 = 0.96) 나타났다.

- 3) 청주공업단지로부터 바람이 불어 올때 각 측정오염물질의 농도가 높게 나타났고, 특히  $SO_2$ 와  $PM_{2.5}$ 의 농도는 아주 높게 관측되었다. 공업단지에서 바람이 불어올 때,  $SO_2$ 의 평균농도( $18.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )는 다른 풍향에서의 평균농도( $5.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )보다 3.6배 높게 관측되었고,  $PM_{2.5}$ 의 경우에는 공업단지 쪽에서의 풍향에 대한 평균농도( $35.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )가 다른 풍향에 대한 평균농도( $18.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )보다 약 2배 높았다.
- 4) 디누더 측정기를 이용한 다른 연구의 결과들과 비교한 결과  $SO_4^{2-}$ 와  $PM_{2.5}$ 의 농도는 미국 5대 도시의 하나인 시카고 도시와 비슷한 결과를 얻었다.

감 사

본 연구는 1995년도 서원대학교 응용과학연구소의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

신태당, 황태모, 김동천, 김용호, 김동수, 박자(1992) 청주시 지역 대기오염에 관한 연구, 충북보건환경연구원보, 85-117pp.

이성범, 정용승(1994) 청주지방의 시정 변화에 관한 연구, 한국환경과학회지, 3(4), 25-32.

이학성(1995) 대기중의 산성도( $H^+$ ) 측정, 한국환경과학회지, 4(1), 53-62.

청주시(1993) 청주통계연보.

Barblaux, M., P.A. Scheff, and L.R. Babcock (1992) Characterization of respirable particulate matter in Mexico city, Mexico, Presentation at the 9th World Clean Air Congress and Exhibition, Montreal, Canada, August 30-September 4, IU-7.07.

Chow, J.C.(1995) Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, J. Air Waste Manage. Assoc., 45, 320-382.

Conner, W.D., R.L. Bennett, W.S. Weathers, 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.

- Countess, R.J., G.T. Wolff, and S.H. Cadle (1980) The Denver winter aerosol : A comprehensive chemical characterization, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 30(11), 1194-1200.
- Koutrakis, P., J.M. Wolfson, J.L. Slater, M. Brauer, J.D. Spengler, R.K. Stenens, and C.L. Stone (1988a) Evaluation of an annular denuder/filter pack system to collect acidic aerosols and gases, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1463-1467.
- Koutrakis, P., J.M. Wolson, and J.D. Spengler (1988b) An improved method for measuring aerosol strong acidity : Results from a nine-month study in St Louis, Missouri and Kingston, Tennessee, *Atmos. Environ.*, 22(1), 157-162.
- Koutrakis, P., J.M. Wolson, J.D. Spengler, B. Stern, and C.A. Franklin (1989) Equilibrium size of atmospheric aerosol sulfates as a function of the relative humidity, *J. Geophys. Res.*, 94(D5), 6442-6448.
- Lee, H.S., R.A. Wadden, and P.A. Scheff (1993) Measurement and evaluation of acid air pollutants in Chicago using an annular denuder system, *Atmos. Environ.*, 27A(4), 543-553.
- Ozkaynak, H. and J.D. Spengler (1985) Analysis of health effects resulting from population exposures to acid precipitation precursors, *Environ. Health Perspect.* 63, 45-55.
- Pierson, W.R., W.W. Brachaczek, R.A. Gobert, S.M. Japar, J.M. Norbeck, and G.J. Keeler (1987) Acid rain and atmospheric chemistry at Allegheny Mountain, *Environ. Sci. Technol.*, 21(7), 679-691.
- Possanzini, M., A. Febo, and A. Liberti (1983) New design of a high performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants, *Atmos. Environ.*, 17(12), 2605-2610.
- Scheff, P.A. and C. Valiozis (1990) Characterization and source identification of respirable particulate matter in Athens, Greece, *Atmos. Environ.*, 24A(1), 203-211.
- Speizer, F.E. (1989) Studies of acid aerosols in six cities and in a new multi-city investigation : Design issues, *Environ. Health Perspect.*, 79, 61-67.
- Spengler, J.D., G.J. Keeler, P. Koutrakis, P.B. Ryan, M. Raizenne, and C.A. Franklin (1989) Exposures to acidic aerosols, *Environ. Health Perspect.*, 24, 43-51.
- Spengler, J.D., M. Brauer, and P. Koutrakis (1990) Acid air and health, *Environ. Sci. Technol.*, 24(7), 946-956.
- Suh, H.H., G.A. Allen, B. Aurian-B, P. Koutrakis, and R. Burton (1994) Field method comparison for the characterization of acid aerosols and gases, *Atmos. Environ.*, 28(18), 2981-2989.
- U.S. EPA (1989) *Determination of Reactive Acidic and Basic Gases and Particulate Matter in Indoor Air*, U.S. Environmental Protection Agency Compendium Chapter IP-9, Atmospheric Research and Exposure Assessment Laboratory, Research Triangle Park, NC.