

## 청주지역 산성 가스상물질과 미세입자의 계절 변동 특성

### A Seasonal Variation of Acidic Gases and Fine Particle Species in Chongju Area

강 병 옥 · 이 학 성<sup>1)</sup> · 김 회 강<sup>2)</sup>

국립청주전문대학 환경공업과

<sup>1)</sup>서원대학교 환경과학과

<sup>2)</sup>건국대학교 환경공학과

(1997년 8월 26일 접수, 1997년 11월 1일 채택)

Byung-Wook Kang, Hak-Sung Lee<sup>1)</sup>, Hui-Kang Kim<sup>2)</sup>

Department of Environmental Industry, Chong Ju Junior college

<sup>1)</sup>Department of Environmental Science, Seowon University

<sup>2)</sup>Department of Environmental Engineering, Konkuk University

(Received 26 August 1997; accepted 1 November 1997)

#### 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 fifty-eight different days with 24 hour sampling period from October 27, 1995 through August 25, 1996. The chemical species measured were HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> in the gas phase, and PM<sub>2.5</sub> (d<sub>p</sub><2.5 μm), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in the particulate phase.

Mean concentrations measured for this study were: 0.45 μg/m<sup>3</sup> for HNO<sub>3</sub>, 3.39 μg/m<sup>3</sup> for HNO<sub>2</sub>, 26.4 μg/m<sup>3</sup> for SO<sub>2</sub>, 3.83 μg/m<sup>3</sup> for NH<sub>3</sub>, 44.2 μg/m<sup>3</sup> for PM<sub>2.5</sub>, 8.22 μg/m<sup>3</sup> for SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 3.63 μg/m<sup>3</sup> for NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and 2.84 μg/m<sup>3</sup> for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. HNO<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub> were higher during the summer. However, HNO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> were higher during the fall and winter. PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> were not showed seasonal variations, but NO<sub>3</sub><sup>-</sup> was higher in the winter.

**Key words** : annular denuder system (ADS), acidic gases, fine particle components, seasonal variation

#### 1. 서 론

대기 중에서 발견되는 입자상 물질은 매우 다양한 특성을 가지고 있다. 이러한 입자의 특성으로는 입자의 크기, 화학적 성분, 액적과의 친화력, 빛의 산란 및 흡수특성 등이다. 입자의 특성 중에서도 입자의 크기 특성은 입자를 분류하는데 많이 이용되고

있으며, 일반적으로 입자상 물질은 2.5 μm 보다 큰 입자를 조대입자라 하고, 이 보다 작은 입자를 미세입자로 분류하고 있다. 이들의 발생원을 보면 조대입자는 주로 기계적인 작업과정이나 지질기원 물질 등이 기여하고, 2.5 μm 이하의 입자는 연소과정에서 직접 배출되거나 배출된 후 대기 중에서 응집, 휘발성물질의 응축, 가스에서 입자로의 전환 등에 의해서 생성되는 이차입자상물질이 대부분이다. 이러한

이차입자상물질은 지구 규모적으로 전체입자의 40~50%를 차지하고 있으며, 특히 전구물질인 산성가스상 오염물질의 농도가 높은 도시의 경우  $2\mu\text{m}$  이하의 입자 중 이차입자상물질의 비율이 84%로 추정된다는 보고도 있다(Alpert and Hopke, 1981). 그리고 이러한 미세입자 등은 인체에 보다 많은 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(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, Ozkaynak and Spengler (1985)는 대기오염물질에 의한 사망률은 미세입자가 조대입자보다 통계학적으로 더 관련이 있다고 보고하였다. 또한  $\text{PM}_{2.5}$ 는 실내대기질에 주는 영향도 매우 커서 연구에 따르면 실외대기가 실내공기에 60% 이상 영향을 준다는 보고도 있다(Lee *et al.*, 1997; Brauer *et al.*, 1991).

대기 중에 존재하는 이차오염물질 중에서 관심의 대상은 인체와 생태계에 영향을 미칠 수 있는 황산화물 및 질소산화물 등이 대기 중에서 반응에 의하여 생성되는 것으로  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  등이 있다. 그러나 지금까지 이와 같은 이차오염물질들의 측정에는 각각 여과지에 포집하므로써 필터상에서 가스-입자사이의 전환으로 인하여 정확한 농도를 측정할 수 없었다. 그러므로 그 결점을 보완한 가스성분과 먼지성분을 분리하여 포집할 수 있는 디누더 측정기가 개발되었다(Possanzini *et al.*, 1983). 디누더 측정기는 가스성분들은 디누더를 이용하여 먼저 포집하고, 가스성분과 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, 먼지 및 이온성분들은  $\text{PM}_{2.5}$ (입경 $<2.5\mu\text{m}$ )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). 또한 시카고에서 디누더측정기와 형광분석기를 이용하여 측정한 결과 측정치간의 상관관계가 0.96으로 높게 나타났다(Lee *et al.*, 1993). 현재는 산성우, 2차 대기오염물질 생성, 시정장애, 산성오염물질과 호흡기 계통의 질병에 대한 역학조사, 그리고 산성오염물질에 대한 수용모델

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

대기 중 미세입자에 대한 농도와 구성성분에 관한 연구는 환경에 미치는 인위적인 오염물질의 영향을 이해하는데 가장 중요한 요소이기 때문에 적어도 1년 이상의 기간에 걸쳐서 오염물질의 계절변동 상태를 파악하는 것이 중요하다. 또한 미세입자는 계절에 따른 농도와 화학조성 변화가 큰 것으로 알려져 있기 때문에(Willison *et al.*, 1985), 미세입자의 계절별 농도의 측정은 대기질 관리에도 필수적인 요소가 된다. 그러나 아직까지 국내에서는 미세입자에 대한 장기간에 걸친 연구가 미미한 상태이다. 그래서, 본 연구의 목적은 미세입자와 더불어 산성가스성분의 측정 및 분석을 통하여 대기 중에서의 계절변동 특성을 고찰하고자 한다.

## 2. 실험방법

본 연구는 1995년 10월 9일 부터 1996년 8월 25일 까지 1년간에 걸쳐서 수행하였으며, 기상조건을 고려하여 각 계절의 대표적인 기간을 선택하여 측정하였다. 측정은 가을(95년 10월 9일부터 11월 18일까지), 겨울(96년 1월 6일부터 2월 14일까지), 봄(96년 4월 1일부터 5월 22일까지)과 여름(96년 7월 24일부터 8월 25일까지)까지 총 58회에 걸쳐서 이루어졌으며, 가을, 겨울 및 봄철은 각각 15회씩, 여름철은 대표적인 기상조건이 짧고 잦은 강우관계로 13회 측정하였다. 측정장소는 주위에 장애물이 없고, 주위에 주택과 상가들이 밀집되어 있어서 청주시의 대기질을 대표할 수 있는 위치인 청주전문대학 옥상(지상에서 약 15m 높이)에 측정기를 설치하여 측정을 실시하였다. 측정시간은 측정 당일 오전 8시부터 다음날 8시까지 24시간 동안 포집하였다. 측정장소의 개략적인 위치를 그림 1에 나타내었다. 측정에 사용된 각종 기상자료는 측정지점으로부터 1km 북북서쪽에 위치한 청주시 기상관측소 자료를 이용하였다.

시료채취기간 중 펌프의 유량은 채취당일날 정오경과 오후 6시경에 각각 중간점검을 하여 전체적으로 4번에 걸쳐서 유량을 점검하였다. 유량에 대한

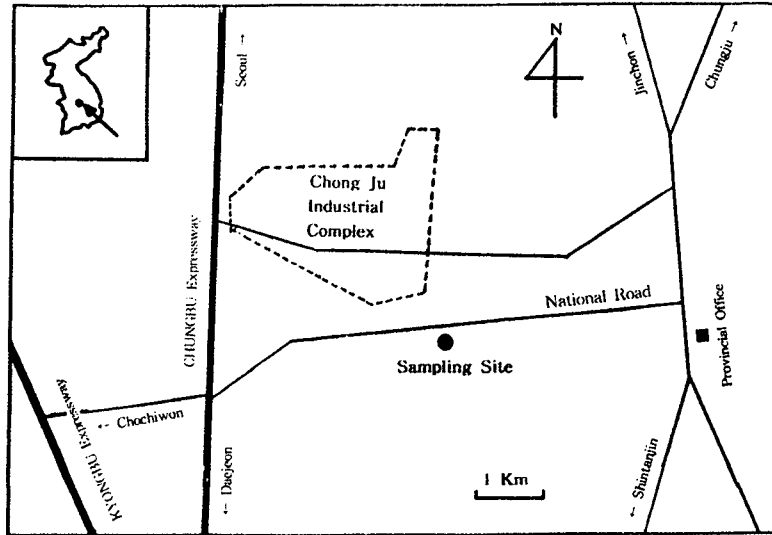


Fig. 1. Location of sampling site.

신뢰성을 높이기 위하여 각 시료채취장치에 사용되는 펌프의 유량교정은 Gilibrate (Gilian Instrument Corp.)를 이용하여 계절별로 시료채취전에 교정하였다.

가스성분과 에어로졸 상태의 황산화물과 질소산화물인 산성오염물질들은 디누더 측정기 (University Research Glassware)를 이용하여 10 l/min의 유량으로 포집하였다. 디누더 측정기는 조대입자(입경>2.5 μm)가 알칼리 성분을 포함하고 있기 때문에 2.5 μm 절단입경을 가진 싸이클론을 통하여 이들 성분들이 제거된 후에 산성가스들과 NH<sub>3</sub>는 디누더를 이용하여 포집하고, 가스성분과 분리된 미세입자(입경<2.5 μm)는 47 mm 직경의 테프론 여과지 (1 μm pore size, Gelman Science)에 포집된다. 테프론 여과지에서 기화된 에어로졸 상태의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 47 mm 직경의 나일론 여과지 (1 μm pore size, Gelman Science)에 의하여 포집된다. 디누더 측정기는 테프론으로 코팅된 싸이클론, 3개의 디누더, 테프론 여과지와 나일론 여과지를 넣을 수 있는 여과지팩 (filter pack), 그리고 디누더 측정기를 넣을 수 있는 샘플링 상자로 구성된다. 측정을 위하여 디누더를 코팅 (coating)하고 분석은 미국 EPA방법을 이용하였다 (U.S. EPA, 1989). 싸이클론으로부터 첫번째 디누더는 HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>를 포집하기 위하여 0.1% (W/V) NaCl-용액 (0.1 g NaCl, 90 ml

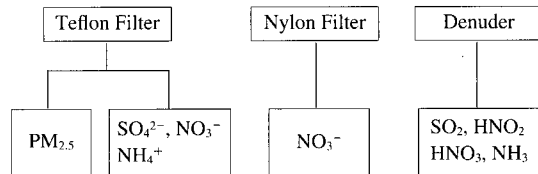


Fig. 2. Sampling and analytical diagram.

중류수, 그리고 10 ml CH<sub>3</sub>OH)의 10 ml을 가지고 코팅한다. 초기에는 HNO<sub>2</sub>나 HNO<sub>3</sub>를 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-용액으로 코팅한 디누더에 동시에 포집했는데, 포집된 HNO<sub>2</sub>가 다른 가스들(예: O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>)에 의하여 HNO<sub>2</sub>가 HNO<sub>3</sub>로 산화할 수 있어서 현재는 정확한 농도를 측정하기 위하여 HNO<sub>3</sub>를 먼저 포집한다. 두번째 디누더는 HNO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>를 포집하기 위하여 1% (W/V) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-용액 (1 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1 g glycerol, 50 ml 증류수, 그리고 50 ml CH<sub>3</sub>OH)의 10 ml을 가지고 코팅한다. 그리고 세번째 디누더는 NH<sub>3</sub>를 포집하기 위하여 1% (W/V) citric acid-용액 (0.5 g citric acid와 50 ml CH<sub>3</sub>OH)의 10 ml을 가지고 코팅한다.

코팅된 디누더는 측정하고자 하는 성분들을 모두 제거한 질소가스와 청정공기시스템 (bed of activated charcoal, ascorite, drierite and filter)으로 약 2.5 l/min의 유량으로 디누더를 건조시킨다. 시료포집 및 분석방법들의 계통도는 그림 2와 같다.

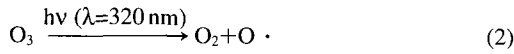
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 결과

표 1은 가스상의 HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>와 입자상의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PM<sub>2.5</sub> 등에 대한 계절별 평균, 표준편차, 최대, 최소 및 청주기상관측소에서 측정된 기상자료로서 온도, 상대습도 등을 나타내었다. 표 2에는 각 가스상 및 입자상 오염물질간의 상관관계를 계절별로 나타내었다. 대기 중에서의 서로 반응하는 것으로 알려진 오염물질이나 배출원 등이 같은 화학성분들 사이에서 대체적으로 높은 상관관계를 나타내었다.

#### 3.2 가스상물질의 특성 및 계절변동

HNO<sub>3</sub>는 대기 중의 O<sub>3</sub>이 광해리 되어 산소원자 라디칼이 생성되고, 이 라디칼이 대기 중의 수증기와 반응하여 OH 라디칼을 생성하며, OH 라디칼은 NO<sub>2</sub>와 반응하여 반응 (1), (2), (3)과 같은 반응경로를 통하여 생성된다 (Calvert, 1983; Spicer *et al.*, 1982; Orel and Seinfeld, 1977; Wang *et al.*, 1975).



따라서 HNO<sub>3</sub>의 농도는 대기 중의 질소산화물 (nitrogen oxides)의 농도에 의하며, 본 연구에서 측정된 HNO<sub>3</sub>의 농도는 0.07~1.78 µg/m<sup>3</sup> (평균 0.45 µg/m<sup>3</sup>)이었다.

HNO<sub>2</sub>는 대기 중에서 주간에 368 nm의 자외선에 의하여 광분해되어 NO와 OH를 생성하므로 주간의 OH 라디칼의 배출원이 된다. 이러한 OH 라디칼은 오존, 포름산, PAN 등 광화학스모그 관련 대기오염물질 생성을 유발하여 이로 인한 시정장애를 유발할 수 있다. 일반적으로 HNO<sub>2</sub>는 교통량 밀도가 높은 지역의 경우 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 보다 높은 농도를 나타낼 수 있다고 보고된 바 있다 (Sjodin and Ferm, 1986). HNO<sub>2</sub>의 생성메카니즘에 대하여 아직까지 확실히 밝혀진 것이 거의 없는 상태이며, 다만 야간에 NO와 OH 라디칼과의 반응에 의하여 생성되거나 NO,

Table 1. Statistical summary of data.

Species	Season	Concentration (µg/m <sup>3</sup> )			
		Mean	SD <sup>a</sup>	Range	N <sup>b</sup>
HNO <sub>3</sub>	Fall	0.40	0.42	0.08~1.78	15
	Winter	0.18	0.08	0.07~0.36	15
	Spring	0.49	0.25	0.20~1.11	15
	Summer	0.76	0.44	0.22~1.33	13
	All	0.45	0.38	0.07~1.78	58
HNO <sub>2</sub>	Fall	4.89	2.22	2.44~9.43	15
	Winter	3.95	2.47	1.10~11.0	15
	Spring	2.32	0.96	0.79~4.58	15
	Summer	2.25	1.04	0.29~3.72	13
	All	3.39	2.11	0.29~11.0	58
SO <sub>2</sub>	Fall	35.9	8.59	19.8~48.5	15
	Winter	31.8	8.50	22.4~46.6	15
	Spring	25.5	8.94	8.13~38.5	15
	Summer	10.4	6.31	1.10~21.9	13
	All	26.4	12.4	1.10~48.5	58
NH <sub>3</sub>	Fall	3.89	1.45	1.98~7.39	15
	Winter	1.29	0.98	0.12~3.66	15
	Spring	2.89	1.12	1.13~5.29	15
	Summer	7.75	2.84	0.16~11.3	13
	All	3.83	2.86	0.12~11.3	58
PM <sub>2.5</sub>	Fall	43.6	22.5	13.4~93.2	15
	Winter	44.1	19.4	20.8~95.4	15
	Spring	45.9	16.2	22.1~76.3	15
	Summer	43.1	21.6	15.9~78.7	13
	All	44.2	19.5	13.4~95.4	58
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fall	7.56	5.74	2.31~21.3	15
	Winter	5.81	3.71	2.30~16.3	15
	Spring	9.85	7.59	4.26~33.6	15
	Summer	9.87	6.66	1.08~20.1	13
	All	8.22	6.16	1.08~33.6	58
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fall	4.36	4.10	0.97~15.9	15
	Winter	5.05	3.70	1.50~14.6	15
	Spring	3.65	1.78	0.95~7.54	15
	Summer	1.11	0.78	0.22~2.49	13
	All	3.63	3.24	0.22~15.9	58
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Fall	2.65	2.00	0.30~7.96	15
	Winter	3.20	1.75	1.04~7.17	15
	Spring	2.42	1.42	0.74~6.24	15
	Summer	3.13	2.24	0.29~6.31	13
	All	2.84	1.84	0.29~7.96	58
Temp. <sup>c</sup>	Fall	10.6	4.50	1.40~16.3	15
	Winter	-2.43	4.37	-9.50~8.10	15
	Spring	12.2	4.87	4.00~20.0	15
	Summer	27.8	1.69	24.0~30.2	13
	All	11.5	11.3	-9.5~30.2	58
Humid. <sup>d</sup>	Fall	62.9	7.74	45.9~74.8	15
	Winter	64.7	11.4	44.8~91.5	15
	Spring	54.5	12.4	37.5~81.1	15
	Summer	70.1	6.26	54.5~80.3	13
	All	62.8	11.1	37.5~91.5	58

<sup>a</sup> Standard deviation

<sup>b</sup> Number of samples

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

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

Table 2. Correlation matrix for ambient data set.

Species	Season	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>	Tem.	R.H.
HNO <sub>3</sub>	Fall	1.00									
	Winter	1.00									
	Spring	1.00									
	Summer	1.00									
	Annual	1.00									
HNO <sub>2</sub>	Fall	0.48	1.00								
	Winter	-0.25	1.00								
	Spring	0.66	1.00								
	Summer	0.44	1.00								
	Annual	0.03	1.00								
SO <sub>2</sub>	Fall	0.36	0.85	1.00							
	Winter	0.04	0.62	1.00							
	Spring	0.61	0.66	1.00							
	Summer	0.48	0.76	1.00							
	Annual	-0.15	0.71	1.00							
NH <sub>3</sub>	Fall	0.50	0.40	0.19	1.00						
	Winter	0.00	0.75	0.37	1.00						
	Spring	0.50	0.63	0.37	1.00						
	Summer	0.25	0.80	0.44	1.00						
	Annual	0.57	0.05	-0.38	1.00						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fall	0.72	0.77	0.62	0.44	1.00					
	Winter	-0.15	0.43	0.01	0.43	1.00					
	Spring	0.12	-0.29	-0.28	-0.39	1.00					
	Summer	0.83	0.52	0.65	0.34	1.00					
	Annual	0.55	0.16	-0.03	0.25	1.00					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Fall	0.79	0.45	0.44	0.50	0.69	1.00				
	Winter	-0.13	0.66	0.36	0.53	0.92	1.00				
	Spring	0.08	-0.44	-0.41	-0.45	0.94	1.00				
	Summer	0.80	0.56	0.63	0.37	0.99	1.00				
	Annual	0.46	0.34	0.11	0.19	0.77	1.00				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fall	0.80	0.83	0.70	0.40	0.94	0.77	1.00			
	Winter	0.13	0.50	0.25	0.44	0.85	0.92	1.00			
	Spring	0.12	-0.38	-0.36	-0.34	0.72	0.82	1.00			
	Summer	0.70	0.74	0.63	0.50	0.87	0.91	1.00			
	Annual	0.10	0.60	0.50	-0.22	0.48	0.63	1.00			
PM <sub>2.5</sub>	Fall	0.68	0.91	0.73	0.48	<b>0.94</b>	<b>0.69</b>	<b>0.95</b>	1.00		
	Winter	-0.03	0.64	0.26	0.61	<b>0.91</b>	<b>0.95</b>	<b>0.91</b>	1.00		
	Spring	0.25	-0.03	-0.13	0.02	<b>0.48</b>	<b>0.51</b>	<b>0.63</b>	1.00		
	Summer	0.80	0.74	0.70	0.53	<b>0.89</b>	<b>0.91</b>	<b>0.94</b>	1.00		
	Annual	0.46	0.52	0.26	0.22	0.73	0.76	0.72	1.00		
Tem.	Fall	0.49	-0.02	-0.33	0.60	0.28	0.30	0.18	0.20	1.00	
	Winter	-0.05	0.51	0.08	0.71	0.76	0.76	0.72	0.76	1.00	
	Spring	0.34	0.24	-0.21	0.62	0.09	0.11	0.20	0.39	1.00	
	Summer	0.47	0.54	0.31	0.66	0.35	0.34	0.29	0.34	1.00	
	Annual	0.59	-0.21	-0.60	0.83	0.31	0.11	-0.28	0.12	1.00	
R.H.	Fall	0.17	0.38	0.22	0.26	0.55	0.14	0.38	0.43	0.21	1.00
	Winter	-0.53	0.42	0.07	0.21	0.67	0.66	0.44	0.50	0.62	1.00
	Spring	-0.16	-0.39	-0.48	-0.18	0.72	0.64	0.41	0.27	0.32	1.00
	Summer	-0.16	0.42	0.31	0.67	0.19	0.23	0.24	0.15	0.28	1.00
	Annual	0.01	0.20	-0.19	0.32	0.43	0.43	0.18	0.27	0.26	1.00

NO<sub>2</sub>의 불균일 반응에 의해서 생성되는 것으로 현재까지 알려지고 있다(Sjodin and Ferm, 1986). 또한 자동차에 의하여 직접 대기 중으로 배출된다는 보고도 있으나(Eatough *et al.*, 1988), 위의 생성과정 중 어느 것도 현재와 같이 높은 HNO<sub>2</sub> 농도를 설명하기는 어렵다. 본 연구에서 측정된 HNO<sub>2</sub> 농도는 0.29~11.0 μg/m<sup>3</sup> (평균 3.39 μg/m<sup>3</sup>) 이었고, HNO<sub>3</sub>에 비하여 높은 농도를 나타내었다. 외국의 경우, HNO<sub>2</sub> 농도보다 HNO<sub>3</sub> 농도가 비슷하거나 높은 농도를 보이는 반면에, 청주시는 HNO<sub>2</sub> 농도가 높은 농도를 나타내었다(Kitto and Harrison, 1992).

화석연료의 연소로부터 배출되는 것으로 알려진 대표적인 SO<sub>2</sub>의 연평균 농도는 26.4 μg/m<sup>3</sup> (10.1 ppb) 이었고, 측정된 농도범위는 1.10~48.56 μg/m<sup>3</sup> (0.42 ppb~17.6 ppb)으로 나타났다. 대기 중의 NH<sub>3</sub>는 유

기물질의 분해와 비료 등과 같은 농업활동이나 가축의 분뇨 등에서 주로 배출되며 최근 연구에 의하면, 비농업지역의 경우 NH<sub>3</sub>의 농도가 인구밀도나 교통량 등과 관련된다는 보고도 있다(Suh *et al.*, 1995). 대기 중의 NH<sub>3</sub>는 SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 등의 화학반응에 의하여 변화되고 배출된 황산, 질산, 염산과 반응하여 암모늄 입자를 생성하며 황산, 질산 등의 생성 반응을 촉진할 수 있는 중요한 역할을 한다. 청주시에서 측정된 연평균 NH<sub>3</sub> 농도는 3.83 μg/m<sup>3</sup> (5.49 ppb) 이었고, 측정 농도 범위는 각각 0.12~11.3 μg/m<sup>3</sup> (1.84 ppb~11.1 ppb)이었다. 미국의 환경대기 중 NH<sub>3</sub>의 배경농도는 1 μg/m<sup>3</sup> 이고(Suh *et al.*, 1995), 미국 북동부지역의 비농업지역에서 측정된 NH<sub>3</sub>의 농도가 0.9~3.9 ppb으로 도시지역의 경우 인구밀도나 자동차 등에 의한 기여도도 상당하다는 보고도

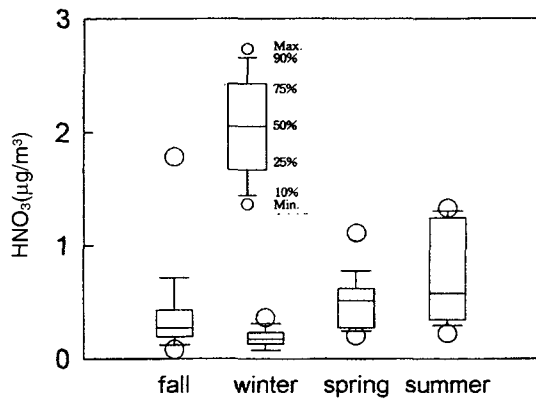


Fig. 3a. Seasonal variation of HNO<sub>3</sub>.

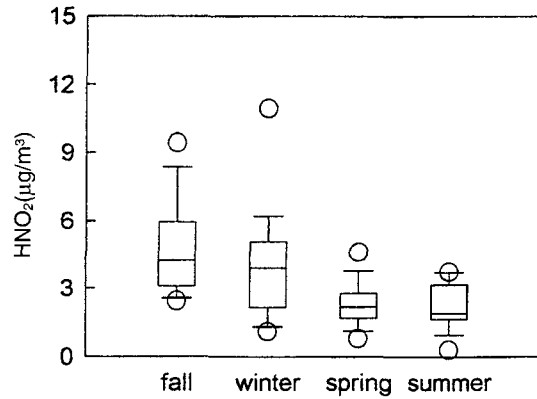


Fig. 3b. Seasonal variation of HNO<sub>2</sub>.

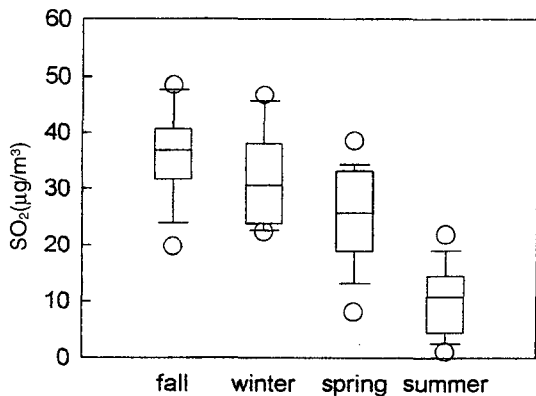


Fig. 3c. Seasonal variation of SO<sub>2</sub>.

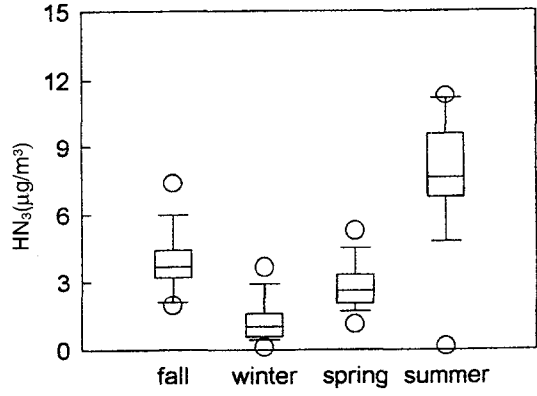
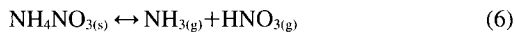
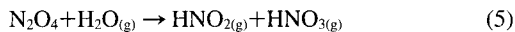
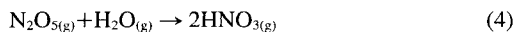


Fig. 3d. Seasonal variation of NH<sub>3</sub>.

있으나(Suh *et al.*, 1995), 92년 서울에서 측정된 연평균 NH<sub>3</sub>의 농도는 3.89 ppb와 비교해 볼 때(천만영, 1994), 청주시의 NH<sub>3</sub>농도가 서울보다 1.5배 높게 나타난 것은 인공과 교통량에 의한 결과이기 보다는 주변지역이 대부분 농업지역으로 농업관련부문에서 발생한 NH<sub>3</sub>의 기여로 인하여 농도가 높게 나타난 것으로 생각된다.

계절에 따른 농도변화를 통계학적 방법인 일원분산분석(one-way ANOVA)에 의하여 비교한 결과, HNO<sub>3</sub> (p=0.0003), HNO<sub>2</sub> (p=0.0004), SO<sub>2</sub> (p=0.0001) 그리고 NH<sub>3</sub> (p=0.0001)의 농도가 계절에 따라서 확실한 계절변동을 하는 것으로 나타났다. 계절에 따른 농도변화는 그림 3a~d와 같다.

표 1과 그림 3a에서 HNO<sub>3</sub>의 농도는 겨울(0.18 µg/m<sup>3</sup>)보다 여름(0.76 µg/m<sup>3</sup>)이 4배 이상 높은 농도를 나타내었다. 도시대기 중에서 HNO<sub>3</sub>를 생성하는 중요한 반응식은 (1)식 이외에도 (4), (5)식에 의해서도 생성되나 생성량 측면에서 보면 이 중에서 (1)식에 의한 생성이 대부분이라 할 수 있다. 위의 반응경로를 통하여 생성된 HNO<sub>3</sub>는 대기 중에서 (6)식에 의하여 입자상물질로 전환되는데 이 평형에 관여하는 조건으로서 가장 커다란 영향인자는 온도이다. 여름에 HNO<sub>3</sub>의 농도가 높은 것은 반응식 (6)에서, 높은 온도조건일 경우, NH<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 평형조건에 의하여 온도가 높으면 가스상으로 이동하여 NH<sub>3</sub>와 HNO<sub>3</sub>농도가 높아지고, 온도가 낮으면 역반응으로 반응이 진행되어 고체상태인 NH<sub>4</sub>NO<sub>3(s)</sub>가 많이 생성된다(Stelson *et al.*, 1979). 그러므로 여름에 HNO<sub>3</sub>의 농도가 최고치를 나타내는 것으로 생각된다.



HNO<sub>2</sub>의 농도는 가을(4.89 µg/m<sup>3</sup>)과 겨울(3.95 µg/m<sup>3</sup>)에 높은 농도를 나타내었으며, 여름(2.25 µg/m<sup>3</sup>)에 가장 낮은 농도를 나타내는 계절변동 패턴을 나타내었다(표 1과 그림 3b). 지금까지 HNO<sub>2</sub>에 대한 계절 변동 패턴에 대하여 명확히 밝혀진 바는 없으나, 유럽지역에서 연구된 바에 따르면, 겨울철이 여름보다 2배 이상 높은 농도를 나타내는 계절변동

을 밝힌 바 있으나(Hoek *et al.*, 1996), 청주시의 경우 이와는 다른 결과를 나타내었다.

SO<sub>2</sub>의 계절에 따른 농도변화는 HNO<sub>2</sub>의 계절 변동 형태와 유사하게 나타났는데, 즉 가을(35.9 µg/m<sup>3</sup>)과 겨울(31.8 µg/m<sup>3</sup>)이 여름(10.4 µg/m<sup>3</sup>)보다 3배 이상 높은 농도를 나타내었다(표 1과 그림 3c). 청주시의 경우 가을철인 10월과 11월에 공단중유사용량은 19,341, 16,702 kl이었던 반면에 겨울철인 1월과 2월은 각각 16,416, 11,792kl로 나타났으며 경유사용량은 가을과 겨울에 거의 비슷한 사용량을 보였다. 따라서 가을과 겨울에 높은 농도를 나타낸 것은 이 기간 중에 화석연료의 사용량 증가에 따른 SO<sub>2</sub> 배출량이 커졌기 때문에 나타난 결과로 생각된다.

NH<sub>3</sub>의 농도는 여름(7.75 µg/m<sup>3</sup>)에 최고 농도를 나타내었으며, 겨울(1.29 µg/m<sup>3</sup>)에 가장 낮은 결과를 나타내었다(표 1과 그림 3d). 이는 일반적으로 알려진 바와 같이, NH<sub>3</sub>의 주 발생원이 토양으로 기온이 높은 여름에는 토양 중의 NH<sub>3</sub> 생성 박테리아의 활동이 왕성하여 대기 중 NH<sub>3</sub>농도가 높고 겨울에는 토양의 동결로 NH<sub>3</sub> 생성 박테리아의 활동이 저하되어 NH<sub>3</sub>의 농도가 낮게 나타난 것으로 생각된다.

### 3.3 미세입자 (PM<sub>2.5</sub>)의 특성 및 계절변동

측정된 PM<sub>2.5</sub>의 농도범위는 13.4~95.4 µg/m<sup>3</sup>(연평균 44.2 µg/m<sup>3</sup>)이었고, 연평균 44.2 µg/m<sup>3</sup>은 미국 EPA에서는 대기 중의 입자상물질의 환경기준으로 PM<sub>10</sub> 대신에 PM<sub>2.5</sub>를 향후 새로운 기준으로 고려되고 있는 농도 수준이 연평균 12.5~20 µg/m<sup>3</sup>인 것과 비교해 볼 때 본 연구의 측정결과가 상당히 높은 농도임을 알 수 있다(Wolff, 1996).

Scheff와 Valiozis (1990)는 그리스의 아테네, Barbiaux *et al.* (1992)은 멕시코의 멕시코시와 Lee *et al.* (1993)은 미국의 시카고에서 ADS를 이용한 측정자료들을 본 연구의 결과와 비교하였을때, 청주시의 PM<sub>2.5</sub>의 농도(44.2 µg/m<sup>3</sup>)는 멕시코시(94.4 µg/m<sup>3</sup>)와 아테네(80.7 µg/m<sup>3</sup>) 보다는 낮았지만 미국의 3대 도시로서 인구가 300만 이상인 시카고(23.3 µg/m<sup>3</sup>)보다 2배 높은 농도를 나타내었다. 미국의 시카고, 그리스의 아테네, 그리고 멕시코의 멕시코시는 대도시에 속하고 특히, 아테네와 멕시코시는 대기오염이 심한 지역으로 분류할 수 있는 지역이다. 이 밖에도

미국의 청정지역인 San Nicolas Island에서 측정된 PM<sub>2.5</sub>의 농도가 평균 9.7 μg/m<sup>3</sup>이고 (Chow *et al.*, 1996), 대기오염이 심한 것으로 알려진 LA지역에서 1986년과 1987년 측정된 PM<sub>2.5</sub>의 연평균 농도가 27.4~51.5 μg/m<sup>3</sup>인 것과 비교할 때 (Kao and Friedlander, 1995), 청주시의 미세입자의 농도가 상당히 높은 수준임을 알 수 있다.

PM<sub>2.5</sub>의 주요한 이온성분인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 연평균 농도는 각각 평균 8.22, 3.63 μg/m<sup>3</sup>이었고, 측정 농도 범위는 각각 1.08~33.6 μg/m<sup>3</sup>, 0.22~15.9 μg/m<sup>3</sup>이었다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 평균 농도는 2.84 μg/m<sup>3</sup>이었고, 최소와 최대농도는 각각 0.29, 7.96 μg/m<sup>3</sup>으로 나타났다 (표 1). 각 이온성분의 최소와 최대농도의 차이는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 72배로 가장 컸으며, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 각각 33, 27배로 나타나 이온성분의 변화량이 매우 크다는 것을 알 수 있다. 이온의 농도에 미치는 기

상조건의 영향을 알아보기 위하여 풍향, 풍속과 농도와의 관계를 검토한 결과 일반적으로 알려진 바와 같이 풍속이 작을수록 농도가 높게 나타나는 경향이 나타났으나, 시료채취지점으로부터 북북서~북쪽에 위치한 공단으로부터 바람이 불어오는 풍향 조건시에 오염물질의 농도는 확실한 경향이 나타나지 않았다. PM<sub>2.5</sub>에 대한 기여도는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 각각 평균 18.6%, 6.4%, 8.2%로 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 순으로 기여도가 낮게 나타났으며, PM<sub>2.5</sub>에 기여하는 이온성분의 연평균 비율은 전체적으로 33.2%를 차지하는 것으로 나타나, Chow *et al.* (1996)이 연구한 PM<sub>10</sub>의 15~25%보다 본 연구의 결과가 높게 나타났음을 알 수 있다.

표 2에서 PM<sub>2.5</sub>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 그리고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 상관계수는 가을에 각각 0.94, 0.69, 0.95이었고 겨울에 각각 0.91, 0.95, 0.91 그리고 여름에 각각 0.89,

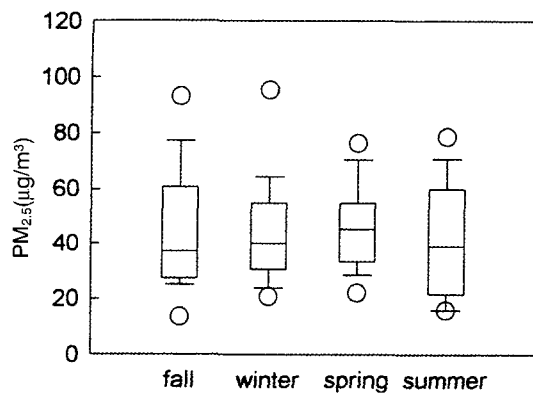


Fig. 4a. Seasonal variation of PM<sub>2.5</sub>.

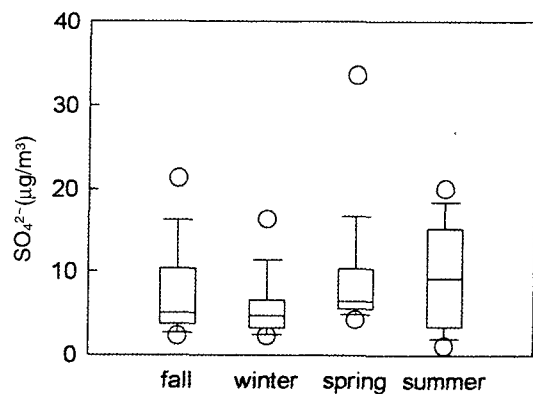


Fig. 4b. Seasonal variation of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

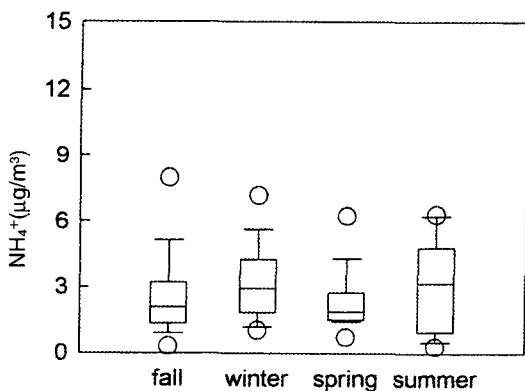


Fig. 4c. Seasonal variation of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

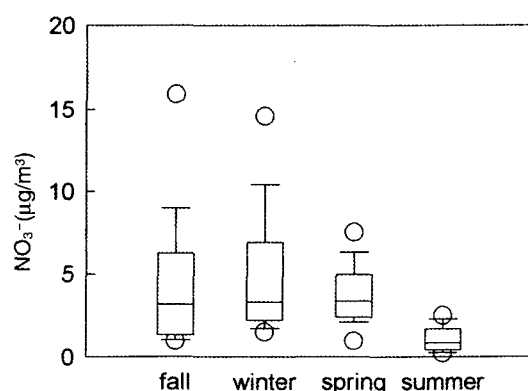


Fig. 4d. Seasonal variation of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.



0.91, 0.94로 가을, 겨울 및 여름에 높은 상관관계가 나타났으나, 봄철에는 각각 0.48, 0.51, 0.63으로 낮은 상관관계를 보였는데, 이는 봄철에 미세입자에 대한 토양의 기여가 증가하기 때문으로 생각된다.

PM<sub>2.5</sub>의 가을, 겨울, 봄과 여름의 계절별 평균 농도는 각각 43.6, 44.1, 45.9, 43.1 µg/m<sup>3</sup>이었다. 수용성 성분의 계절별 농도를 보면, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 각각 7.56, 5.81, 9.85, 9.87 µg/m<sup>3</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 각각 2.65, 3.20, 2.42, 3.13 µg/m<sup>3</sup>, 그리고 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 각각 4.36, 5.05, 3.65, 1.11 µg/m<sup>3</sup>이었다(표 1). 각 계절별 농도변화를 통계학적 방법으로 비교할 수 있는 일원분산분석에 의하여 살펴본 결과, 가스상 오염물질의 계절변화가 확실히 나타나는 것과는 대조적으로 이온의 경우에는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p=0.0065)만이 계절별 차이를 나타내었고, PM<sub>2.5</sub>(p=0.9837), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p=0.2175) 그리고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p=0.6143)은 계절변동을 나타내지 않았다. PM<sub>2.5</sub>의 농도는 계절에 따라서 상당한 계절변화를 나타내는 것으로 알려져 있으나(Willison *et al.*, 1985), 본 연구에서 PM<sub>2.5</sub>농도는 뚜렷한 계절변화를 볼 수 없었다. PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>농도의 계절변동은 그림 4a-d에 나타낸 바와 같다.

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 생성메카니즘은 대기 중에서 연소과정에서 배출되는 가스상 SO<sub>2</sub>가 시간이 경과함에 따라 대부분 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>형태로 산화되며, 이 반응 과정은 대기 중의 수분이나 태양광의 강도 및 유기산화물, 탄소, 암모니아 등의 타 오염물질의 농도에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도는 뚜렷한 계절변화를 보이지 않았으며, 농도상으로 여름철에 가장 높은 9.87 µg/m<sup>3</sup>이었고, 겨울철에 가장 낮은 5.81 µg/m<sup>3</sup>으로 나타났다. 이와 같은 결과는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 여러 가지 생성메카니즘 중에서 직, 간접 광화학 산화에 의한 영향이 여름이 겨울보다 높아지기 때문에 나타난 결과로 사료된다(표 1과 그림 4b).

도시 대기 중에 존재하는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 경우, 자연적으로 발생된 NH<sub>3</sub>가 대기 중에서 수분에 용해된 후 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 또는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등과 결합하여 생성된다고 지적하고 있으며, 또한 주로 가스상으로 부터 성장하여 생성되는 관계로 대기 중 농도는 대기온도와 매우 밀접한 관계가 있다고 보고하고 있다(Utsunomiya and Wakamatsu, 1996). 이는 반응식 (6)에서 기온이 낮아질 경우 입자상쪽으로 진행되기 때문에 기온이

낮은 겨울철에 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 농도가 높게 된다. 그러나 본 연구에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 계절에 따른 변화를 나타내지 않았다(표 1과 그림 4c).

대기 중의 NH<sub>3</sub>의 양을 고찰하기 위해서 총암모니아(NH<sub>3(g)</sub>+NH<sub>4</sub><sup>+(p)</sup>) 농도의 계절 변동을 보면 그림 5에 나타낸 바와 같다. 총암모니아의 변화는 여름에 최대와 겨울철에 최소가 되는 패턴을 나타내어, 주로 여름철 토양이나 농업부분에서의 발생량이 많다는 것을 보여주고 있다. 그러나 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 농도는 계절에 따라서 암모니아의 변화에 따라서 증가하지 않고 일정한 농도를 나타내고 있음을 알 수 있다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>과 결합하여 생성된다는 면에서 보았을 때, 겨울철에는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 높았고, 여름철에는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 높았던 관계로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 농도가 계절변동을 나타내지 않고 전 계절에 걸쳐서 비슷한 농도를 나타낸 것으로 판단된다.

도시대기 미세입자상물질 중 주요 이온성분의 하나인 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 계절 변동 특성은 겨울철에 최대 농도를 나타내고, 여름철에 최소농도를 나타낸다(표 1과 그림 4d). 이러한 계절 변동 패턴은 미세입자 중 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 특징이고, 환경 대기 온도에 따라서 반응식 (6)에서 가스-입자간의 상변화에 따른 결과이다. 본 연구에서도 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도는 겨울철(5.05 µg/m<sup>3</sup>)이 여름철(1.11 µg/m<sup>3</sup>)보다 4.6배 높은 농도를 나타내었는데, 겨울철의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>농도가 이와 같이 높은 것이 NOx농도에 의한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>생성량 증가에 의한 것인지 아니면 총무기질산염(HNO<sub>3(g)</sub>+aerosol NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)이 증가된 것인지 규명이 필요하다. 본 연구에서 측정된 총무기질산염의 농도는 그림 6과 같다.

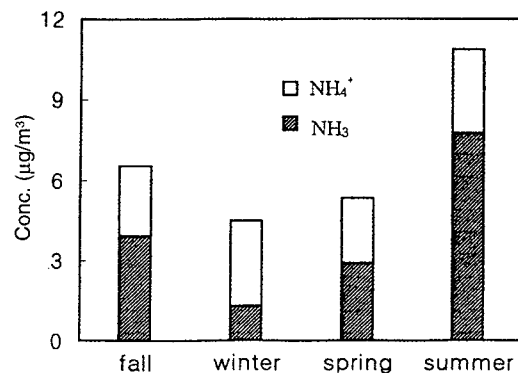


Fig. 5. Seasonal variation of total ammonia.

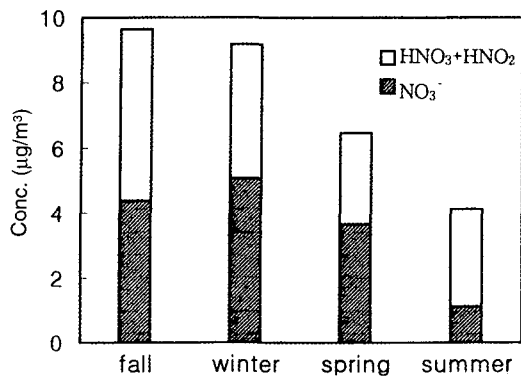


Fig. 6. Seasonal variation of total inorganic nitrate.

한편, 측정기간 중 청주시 자동측정망에 의해 측정된 NO<sub>2</sub>의 농도는 가을, 겨울, 봄, 여름에 각각 22.5, 25.5, 21.0, 8.0ppb로 총무기질산염과 NO<sub>2</sub>의 계절별 변동 패턴이 겨울에 최고를 나타내고 여름에 최소를 나타내는 같은 양상을 나타내었다. 이것은 위의 두가지 생성과정이 동시에 작용했을 가능성을 보여준다. 그러나 NO<sub>2</sub>의 농도수준이 낮은 것을 고려하면 겨울철의 높은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도를 NO<sub>x</sub>농도에 의한 것이라고 보기는 어렵다. 따라서 본 연구에서 겨울철에 측정된 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>농도는 위의 두가지 과정에 의한 생성요인이 동시에 영향을 미친 것으로 볼 수 있으나, 고농도 NO<sub>x</sub>에 의한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>생성량 증가보다는 겨울철에 온도가 낮아져서 NH<sub>3</sub>와의 반응에 의해서 입자로의 전환이 증가되어서 계절별 커다란 변화를 나타낸 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

청주에서 1995년 10월 9일부터 1996년 8월 25일 까지 1년동안 1회에 24시간씩 총 58회에 걸쳐서 연구결과는 다음과 같다.

- 1) 가스성분인 HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 그리고 NH<sub>3</sub>의 평균농도는 0.45 µg/m<sup>3</sup>, 3.39 µg/m<sup>3</sup>, 26.4 µg/m<sup>3</sup> 그리고 3.83 µg/m<sup>3</sup>이었다.
- 2) HNO<sub>3</sub>와 NH<sub>3</sub>는 여름에 높고 겨울에 낮아지는 계절변동을 보이는 반면에, HNO<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub>는 가을과 겨울에 높아지고 여름에 낮아지는 계절변동양상을 나타내었으며 이와 같은 계절변동은 연료의 사용량과 기온의 변화에 의하여 나

타나는 것으로 사료된다.

- 3) PM<sub>2.5</sub>의 평균농도는 44.2 µg/m<sup>3</sup>이었다. 미세입자 중 이온성분인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 그리고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 평균농도는 각각 8.22 µg/m<sup>3</sup>, 3.63 µg/m<sup>3</sup>, 2.84 µg/m<sup>3</sup>이었다.
- 4) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 겨울에 높고 여름에 낮아지는 계절변동을 나타내었으나, PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 계절변동이 나타나지 않았다.
- 5) PM<sub>2.5</sub>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 그리고 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 상관계수는 가을, 겨울 및 여름에 높은 상관관계를 보였으나 봄철에는 대체적으로 낮은 상관관계를 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

천만영(1994) 서울의 대기 중에서 nitrate의 거동에 관한 연구, 건국대학교 박사학위논문.

Alpert, D.J. and P.K. Hopke (1981) A determination of the sources of airborne particles collected during the regional air pollution study, *Atmos. Environ.*, 15, 675-687.

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.

Brauer, M., P. Koutrakis, G.J. Keeler, and J.D. Spengler (1991) Indoor and outdoor concentrations of inorganic acidic aerosols and gases, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41, 171-181.

Calvert, J.G. (1983) Acid generation in the troposphere by gasphase chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 428A-443A.

Chow, J.C., J.G. Watson, Z. Lu, D.H. Lowenthal, C.A. Frazier, P.A. Solomon, R.H. Thuillier, and K. Magliano (1996) Descriptive analysis of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX, *Atmos. Environ.*, 30(12), 2079-2112.

Eatough, N.L., S. Mcgregor, E.A. Lewis, D.J. Eatough, A. A. Huang, and E.C. Ellis (1988) Comparison of six denuder methods and a filter pack for the collection of ambient HNO<sub>3(g)</sub>, HNO<sub>2(g)</sub> and SO<sub>2(g)</sub> in the 1985 NSMC study, *Atmos. Environ.*, 22(8), 1601-1618.

Hoek, G., M.G. Meunen, G.A. Allen, P. Hofsch-reuder, and

- T.V.D. Meulen (1996) Concentrations of acidic air pollutants in the Netherlands, *Atmos. Environ.*, 30(18), 3141-3150.
- Kao, A.S. and S.K. Friedlander (1995) Frequency distributions of PM<sub>10</sub> chemical components and their sources, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 19-28.
- Kitto, A-M.N. and R.M. Harrison (1992) Nitrous and nitric acid measurements at the sites in south-east England, *Atmos. Environ.*, 26A(2), 235-241.
- Koutrakis, P., J.M. Wolfson, J.L. Slater, M. Brauer, J.D. Spengler, R.K. Stenens, and C.L. Stone (1988) Evaluation of an annular denuder/filter pack system to collect acidic aerosols and gases, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1463-1467.
- 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.
- Lee, H.S., B.W. Kang, J.P. Cheong, and S.K. Lee (1997) Relationships between indoor and outdoor air quality during the summer season in Korea, *Atmos. Environ.*, 31(11), 1689-1693.
- Orel, A.E. and J.H. Seinfeld (1977) Nitrate formation in atmospheric aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 11, 1000-1007.
- 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.
- Possanzini, M., P. Masia, and V.D. Palo (1992) Speciation of ammonium containing species in atmospheric aerosols, *Atmos. Environ.*, 26A(11), 1995-2000.
- Scheff, P.A. and C. Valiozis (1990) Characterization and source identification of respirable particulate matter in Athens, Greece, *Atmos. Environ.*, 24A(1), 203-211.
- Spicer, C.W., J.E. Howes, T.A. Bishop, L.H. Arnold, and R. K. Stevens (1982) Nitric acid measurement methods: An intercomparison, *Atmos. Environ.*, 16, 1487-1500.
- 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.
- Sjodin, A. and M. Ferm (1985) Measurements of nitrous acid in an urban area, *Atmos. Environ.*, 19, 985-992.
- 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.
- Stelson, A.W., S.K. Friedlander, and J.H. Seinfeld (1979) A note on the equilibrium between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate, *Atmos. Environ.*, 13, 359-371.
- 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.
- Suh, H.H., G.A. Allen, and P. Koutrakis (1995) Spatial variation in acidic sulfate and ammonia concentrations within metropolitan Philadelphia, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 45, 442-452.
- 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.
- Utsunomiya, A. and S. Wakamatsu (1996) Temperature and humidity dependence on aerosol composition in the Northern Kyushu, Japan, *Atmos. Environ.*, 30(13), 2379-2386.
- Wang, C.C., L.L. Davis, J.C. Wu, J.H. Niki, and B. Weinstock (1975) Hydroxyl radical concentrations measured in ambient air, *Science*, 189, 797-800.
- Willison, M.J., A.G. Clarke, and E.M. Zeki (1985) Seasonal variation in atmospheric aerosol concentration and composition at urban and rural sites in Northern England, *Atmos. Environ.*, 19(7), 1081-1089.
- Wolff, G.T. (1996) The scientific basis for a particulate matter standard, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 46, 26-31.