

AC1) 미세입자(PM_{2.5}) 측정시 유발되는 질산염 휘발 Nitrate Volatilization Associated with Fine Particles (PM_{2.5}) Measurement

김병욱 · 이학성¹⁾

국립청주과학대학 환경공업과, ¹⁾서원대학교 환경과학과

1. 서론

미국 EPA에서 PM_{2.5}를 새로운 대기환경기준으로 설정함에 따라 PM_{2.5}를 측정하기 위한 새로운 Reference method가 설정되었다. 새로운 PM_{2.5}측정방법(Reference method)은 2.5 μm cut-diameter를 가진 cyclone을 통하여 16.7 L/min 유량으로 24시간동안 테프론 필터에 시료를 채집하는 것으로 규정하고 있다. 최근에 국내외에서 PM_{2.5}에 대한 활발한 연구가 수행되고 있으며 이들 연구의 대부분이 현재 미국 EPA의 PM₁₀ Reference method인 Dichotomous 샘플러를 이용하여 테프론 필터에 시료를 채취하고 있다(Willison et al., 1985; 김병화 등, 1999; 김창환 등, 2000; 박승식 등, 2000; 여현구 등, 2000). 그러나, 위와 같은 방법은 수용성 성분의 주요 물질인 NO₃⁻의 정량에 많은 문제점을 내포하고 있다. 일반적으로 대기 중 SO₄²⁻, NO₃⁻ 등 수용성 성분의 시료채취시에는 부의 오차(negative artifact) 및 정의 오차(positive artifact)가 발생할 수 있으며, SO₄²⁻ 및 양의 오차는 중성인 테프론 필터를 이용하므로써 최소화 시킬 수 있으나, NO₃⁻의 시료채취시에는 필터상에 포집된 후 휘발에 의해 상당한 NO₃⁻의 손실이 발생하는 것으로 알려져 있다(Appel et al., 1981; Eatough et al., 1988; Ellestad and Knapp, 1988; John et al., 1988; Solomon et al., 1988; Sickles et al., 1990; Zhang and McMurry, 1992). 필터상에서 NO₃⁻가 휘발되는 주요 원인으로는 입자상 NH₄NO₃가 휘발성이 크기 때문에 기온이 높은 경우에 쉽게 휘발하는 성질이 있으며 또한 SO₂와 같은 산성가스에 의해 산성도가 증가하면 NO₃⁻는 쉽게 휘발되어 손실이 발생하므로 현재 미세입자 중 NO₃⁻의 농도는 실제 농도보다 과소 평가되고 있다고 볼 수 있다.

본 연구의 목적은 PM_{2.5}의 시료채취시 테프론 필터에서 휘발되는 NO₃⁻의 휘발손실을 계절별로 정량화 하는데 있다.

2. 실험방법

질산염 손실을 정량화하기 위한 연구는 1995년 10월 9일 부터 1996년 8월 25일 까지 1년간에 걸쳐서 수행하였으며, 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 이루어졌다. 질산염 휘발손실을 측정하기 위한 시료채취는 Dichotomous sampler(Graseby Andersen사제, Model 241)와 디누더 측정기(University Research Glassware)를 시료채취 전 기간에 걸쳐 동시에 가동하였다. 디누더 측정기는 조대입자(입경>2.5μm)가 알칼리 성분을 포함하고 있기 때문에 2.5 μm 절단입경을 가진 싸이클론을 통하여 이들 성분들이 제거된 후에 산성가스들과 NH₃는 디누더를 이용하여 채집하고, 가스 성분과 분리된 미세입자(입경<2.5μm)는 47 mm 직경의 테프론 여과지(1μm pore size, Gelman Science)에 채집하였다. 테프론 여과지에서 휘발되는 에어로졸 상태의 NO₃⁻는 47 mm 직경의 나일론 여과지(1μm pore size, Gelman Science)에 의하여 채집된다.

3. 결과 및 고찰

표 1에는 디누더 측정기를 이용하여 테프론 및 나일론 필터에서 측정된 질산염의 농도를 계절별로 요약하여 나타내었다.

Table 1. Seasonal variations of nitrate loss on teflon filter.

Category	Season	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			N ^b
		Average	SD ^a	Range	
Teflon-Nitrate	Fall	3.39	3.35	0.48 ~ 11.90	15
	Winter	4.99	3.54	1.50 ~ 13.69	15
	Spring	2.22	1.20	0.83 ~ 4.92	15
	Summer	0.32	0.36	0.00 ~ 1.13	13
Nylon-Nitrate	Fall	0.97	1.16	0.00 ~ 4.01	15
	Winter	0.06	0.23	0.00 ~ 0.90	15
	Spring	1.69	1.01	0.59 ~ 4.15	15
	Summer	0.77	0.50	0.15 ~ 1.51	13
Total-Nitrate ^c	Fall	4.36	4.09	0.96 ~ 15.91	15
	Winter	5.05	3.70	1.50 ~ 14.59	15
	Spring	3.92	1.64	2.09 ~ 7.54	15
	Summer	1.10	0.78	0.21 ~ 2.48	13
Nitrate loss ^d (%)	Fall	23.5	26.2	0.0 ~ 72.1	15
	Winter	0.4	1.5	0.0 ~ 6.1	15
	Spring	42.6	16.1	20.6 ~ 83.2	15
	Summer	72.2	15.0	18.9 ~ 100.0	13
Temperature(°C)	Fall	10.6	4.5	1.4 ~ 16.3	15
	Winter	-2.4	4.3	-9.5 ~ 8.1	15
	Spring	12.1	4.8	4.0 ~ 20.0	15
	Summer	27.7	1.6	24.0 ~ 30.2	13

^a Standard deviations

^b Number of samples

^c Total nitrate = Teflon nitrate + Nylon nitrate

^d Nitrate loss = (Nylon nitrate / Total nitrate) × 100 (%)

참 고 문 헌

- 강병욱, 이학성, 김희강 (1997) 청주지역 산성 가스상물질과 미세입자의 계절 변동 특성, 한국대기보전학회지, 13(5), 333-343.
- 김병화, 김동술 (1999) 수원지역 PM_{2.5}와 PM₁₀의 화학적 특성, 한국대기환경학회 1999춘계학술대회, 21-23.
- 김창환, 김정호, 안준영, 김병곤, 한진석, 최양일 (2000) 서울지역의 시정과 입자상 물질과의 관계 분석, 한국대기환경학회, 2000춘계학술대회, 78-79.
- 박승식, 이권호, 김영준, 김상우, 윤순창 (2000) 시화지역 PM_{2.5} 분진의 화학적 조성 및 오염원 특성, 한국대기환경학회 2000춘계학술대회, 294-296.
- 여현구, 조기철, 최민규, 김희강 (2000) 강화도 지역에서 겨울철 PM_{2.5}의 화학적 성분 특성, 한국대기환경학회지, 16(4), 309-316.
- Appel, B.R., Y. Tokiwa, and M. Haik (1981) Sampling of nitrates in ambient air, Atmos. Environ., 15, 283-289.
- 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_{3(g)}, HNO_{2(g)} in the 1985 NSMC study, Atmos. Environ., 22, 1601-1618.
- Ellestad, T.G., and K. T. Knapp (1988) The sampling of reactive atmospheric species by transition flow reactor: application to nitrogen species, Atmos. Environ., 22, 1595-1600.