

필터방식을 이용한 이산화질소 및 호흡성 분진의 동시 측정

양원호[†] · 임성국 · 김문현*

대구가톨릭대학교 산업보건학과, *대구대학교 환경공학과
(2008. 2. 18. 접수/2008. 4. 16. 채택)

Simultaneous NO₂ and RSP Measurements Using Filtration Method

Won-Ho Yang[†] · Sung-Kuk Im · Moon-Hyeon Kim*

Department of Occupational Health, Catholic University of Daegu

*Department of Environmental Engineering, Daegu University

(Received February 18, 2008/Accepted April 16, 2008)

ABSTRACT

Coated filters were developed to replace the glass impinger methods that use reagent solutions. The purpose of this study was to simultaneously measure nitrogen dioxide (NO₂) and respirable suspended particles (RSP) by a filtration method with a cyclone connected to a pump. A first pre-filter for RSP and second filter for NO₂, which was soaked in a TEA (Triethanolamine) solution, were loaded into a filter cassette with a pump flow rate of 1.7 l/m. After sampling, the TEA soaked filter was removed from the cassette, placed in a large test tube (10 ml), mixed, and allowed time to develop. The absorbance (abs) of the diazo compound of the NO₂ and N-(1-Naphthylethylenediamine dihydrochloride) in the color reagent was measured at 545 nm on a spectrophotometer. The collection efficiency(%) of NO₂ by each 3 filter soaked in TEA solution and used in the cyclone with a pump flow rate 1.7 l/m was 89±3% and the correlation coefficient between the true NO₂ concentration and that determined by the TEA soaked filters was 0.993(p<0.001).

Keywords: nitrogen dioxide, respirable suspended particle, filter method

I. 서 론

최근 국내에서는 새집증후군(Sick House Syndrome, SHS)이 많은 국민들에게 큰 관심이 되고 있으며, 원인 유해인자로 포름알데히드(HCHO)와 휘발성유기화합물(VOCs) 등이 실내공기질의 주요 위해 오염물질로 인식되어 그에 대한 연구가 활발하다.¹⁾ 그러나 신축 주택 뿐만 아니라 오래된 주택에서 계속적으로 문제가 될 수 있는 실내공기 오염물질은 가스렌지(gas range) 등에서 발생하는 연소 도구에 의한 이산화질소(NO₂) 및 분진(particle)이다.²⁾ 또한 국내에서는 주택에서 취사 및 난방으로 가스렌지의 사용이 대부분이기 때문에 NO₂ 및 분진에 대한 노출 및 위해성평가는 더욱 중요할 수 있다.³⁾

영국과 스페인에서 조사된 주택 실내환경의 NO₂ 농도에 주된 영향 요인은 지역의 기후, 실내외 환기, 대기오염물질 농도, 건축특성에도 불구하고 가스 연소 도구와 흡연이었다.⁴⁾ Li 등(1993)은 가스렌지를 이용하여 취사하는 동안 미세분진이 유의하게 증가하는 경향을 보고하였다.⁵⁾ 이와 같이 주택 실내환경에서 가스렌지 등과 같은 연소 도구에서 발생하는 가스상 및 입자상 오염물질에 대해 많은 연구가 수행되었다.^{6,7)} 그 이유는 입자상 물질과 가스상 물질의 동력학적 현상이 차이가 있을 수 있고 서로 반응하여 더 유해한 물질로 변환될 수 있으며 재실자에게 동시 노출시 위해성이 상승될 수 있기 때문이다. 따라서 주택의 실내공기질 평가시 입자상 및 가스상 오염물질을 동시에 측정하는 것이 필요하다. 특히 한국 주택의 경우 취사로 가스렌지의 사용이 대부분인 것을 고려하면 NO₂ 및 분진의 동시 측정이 주택 실내환경의 공기질 평가시 필수적이라고 할 수 있다.

NO₂는 고온의 연소과정에서 발생하는 부산물로써 실

[†]Corresponding author : Department of Occupational Health, Catholic University of Daegu
Tel: 82-53-850-3739, Fax: 82-53-850-3739
E-mail : whyang@cu.ac.kr

의 대기환경에서는 차량, 발전소와 산업장 등에서 발생되고 있다. 인간에 대한 NO₂의 체감양상은 1~3 ppm에서 냄새를 감지하고, 13 ppm 정도의 농도에서 눈의 고통과 코의 자극이 심하며, 100 ppm 이상의 농도에서는 치명적이고 폐수종과 사망에까지 이르게 된다. 많은 역학(疫學) 연구에서 실내의 NO₂는 비록 저농도 일지라도 반복하여 장기간 노출시에는 폐기능의 감소와 특히 소아들에게는 기관지염, 천식 및 폐질환 등의 호흡기 질환 발생율이 높다고 하였지만, 이런 결과는 일정하게 나타나지 않았다.⁸⁾ 이런 결과는 NO₂의 노출경로 및 노출량이 명확하게 확인되지 못했기 때문으로 생각한다.⁹⁾ 한편, 미국정부산업위생전문가협회(ACGIH)에서는 입자상 물질을 흡입성, 황파성 및 호흡성 분진(Respirable Suspended Particle, RSP)로 구분하였고, 입경별로 호흡기에 침착하는 율을 방정식으로 제시하였다. 특히 호흡성 분진을 폐포에 침착할 때 유해한 물질로 정의하였다.¹⁰⁾

본 논문은 한국 주택 실내환경의 취사도구로 대부분 이용되는 가스렌지 연소에 따른 주요 공기 오염물질인 NO₂와 RSP의 동시 측정 필요성을 인식하여, 기존에 Cyclone 필터(filter) 방식으로 NO₂ 및 RSP를 동시에 측정할 수 있도록 하는 것이다. 특히 필터에 의한 NO₂ 포집 및 농도 측정을 중심으로 연구하였다.

II. 연구방법

1. 포집 및 투과실험

본 실험을 수행하기 위하여 SUS(stainless steel) 재질의 챔버(chamber)를 제작하였다. 챔버의 크기는 5.59 m³ (1575(H) mm × 1300(W) mm × 2730(L) mm)이었고, 챔버의 공기 침투는 없도록 최대한 기밀구조(ACH<0.1)로 하였다. 대형 챔버 안에 일정량의 NO₂ 및 RSP를

발생시키기 위하여 휴대용 가스렌지를 중앙에 설치하였고, 완전혼합을 위하여 소형 축류 송풍기 3대를 설치하였다. NO₂ 발생원으로 가스렌지를 사용한 것은 연소시 공기중 질소(N₂)와 산소(O₂)의 열적반응(thermal NO_x)에 의한 것이다. NO₂의 저, 중, 고농도를 생성하기 위하여 가스레인지의 사용량을 저, 중, 고로 30분 동안 작동하였다. 이것은 임 등(2007)의 연구에서 휴대용 가스렌지 1시간 작동시 최고 460 ppb까지 검출된 결과를 바탕으로 결정하였으며, NO₂의 대기환경기준(연간 평균치 30 ppb, 24시간 평균치 60 ppb, 1시간 평균치 100 ppb)을 충분히 포함하는 것이다.¹¹⁾

본 연구에서 응용·개발될 NO₂와 RSP 동시 측정은 기존의 RSP 측정기(Respirable Dust Aluminum Cyclone, SKC, USA, 유량 2.5 l/min, cut-off: 4.0 um와 Gilian, USA, 유량 1.7 l/min, cut-point 10 um)에서 Support pad 대신 NO₂ 측정용 필터를 이용하였다(Fig. 1). NO₂ 측정용 필터는 Yanagisawa와 Nishimura(1982)가 개발한 수동식 시료채취기(passive sampler)를 응용하여 NO₂를 포집하는 Triethanolamine(C₆H₁₅NO₃, TEA) 용액을 여지에 0.25 ml 주입(doping) 및 코팅시켜 이용하였다.¹²⁾ NO₂ 포집용으로 TEA가 doping된 Cellulose 필터는 1단(TEA doping 필터 1개), 2개단(TEA doping 필터 2개 삽입), 3단(TEA doping 필터 3개 삽입)으로 각각 포집효율을 Cyclone 출구에 NO₂ 흡수액(azodye-forming reagent)을 넣은 임판저(impinger)를 연결하여 포집 및 투과효율 실험을 하였다.

Cyclone에 연결된 3 piece cassette에 Support pad 대신 TEA 용액을 주입(doping)시킨 Cellulose 필터 또는 유리 신터필터(glass sinter filter)를 삽입하였다. 투과실험 결과에 따라 Cellulose 필터가 1개(1단), 2개(2단), 3개(3단) 각각 실험하여 포집 효율 및 투과율을 분석하였다. 매 실험시 유량계를 이용하여 정확히 될

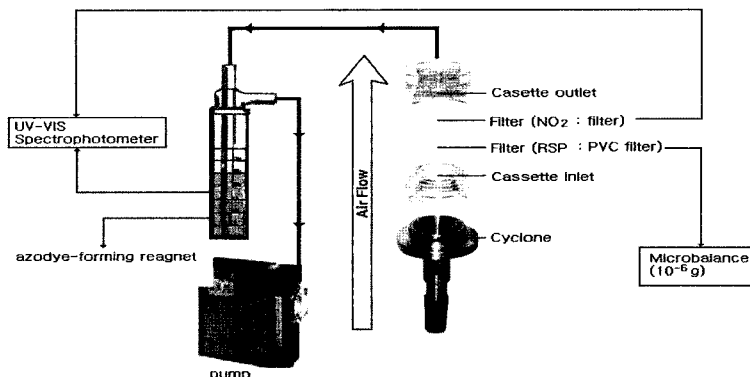


Fig. 1. Method outline for collection of NO₂ and RSP by filtering.

수 있도록 하였으며, TEA 용액이 주입될 Cellulose 필터(직경 37 mm)의 pore-size는 현재 상업적으로 판매되는 0.3 μm 와 0.5 μm 를 각각 이용 효율성을 비교하였다. TEA 용액이 주입될 Cellulose 필터는 NO₂ 측정용 수동식 시료채취기 방식에 따라 37 mm로 제작하여 100°C에서 12시간 이상 고온화 처리하였고, 투과실험에서 3단까지도 NO₂ 포집효율이 100%에 이르지 못하면 투과율을 감안하여 보정한 농도식이 유도될 수 있도록 하였다.

본 실험에서 Fig. 1과 같이 Cyclone 후단에 임핀저(impinger)를 2개 연결하여 필터에서 포집되지 못한 NO₂를 임핀저에서 포집할 수 있도록 하였으며, 임핀저에는 포집 용액을 30 ml 주입하였다. 또한 TEA 용액을 코팅한 공시료(blank) 및 임핀저의 공시료 실험을 하였다. 필터에 의한 포집효율은 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{포집효율}(\%) = (\text{필터 NO}_2 \text{ 농도}) / (\text{필터 NO}_2 \text{ 농도} + (1\text{st 임핀저 NO}_2 \text{ 농도}) + (2\text{nd 임핀저 NO}_2 \text{ 농도}))$$

2. RSP 및 NO₂ 농도 분석

RSP의 농도 분석은 Cyclone으로 채취된 필터는 시료채취 전·후에 48시간 동안 데시케이터에 보관하여 일정한 습도를 유지되도록 하였고, 10⁻⁶ g까지 측정할 수 있는 미량저울(Sartorius, ME 5F, Germany)을 이용하여 중량을 분석하였다. NO₂의 농도분석은 NO₂ 수동식 시료채취기(passive sampler) 분석방법을 응용하여, Sulfanilic acid 5 g, Phosphoric acid (85%) 50 ml과 NEDA(N-(1-Naphtyl) ethylene-diamine dihydrochloride, 98%) 0.05 g을 이용하여 Color reagent(azodye-forming) 1 l를 제조하였다.¹³⁾ 포집된 필터는 NO₂가 존재하지 않는 반응조에서 분해하여 셀룰로우스 여지를 시험관(16 × 100 mm)에 넣고, Color reagent 10.0 ml를 시험관에 주입하였다. 반응조는 실리카겔, 활성탄, Purafil filter

(과망간산 칼륨, 활성 알루미늄과 활성탄으로 합성된 물질)를 연속으로 연결하여 대기 중 공기를 반응기로 유입시켜 NO₂ 포함한 공기오염물질이 없는 상태에서 분석하였다. 정량분석은 UV-VIS spectrophotometer (SHIMADZU UV-1601)를 이용하여 545 nm 파장에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Cyclone 및 필터 종류에 따른 NO₂ 포집 효율

실험결과를 Table 1에서 살펴보면 Gilian의 Cyclone 효율은 대략 80%이었고, SKC의 Aluminum Cyclone의 효율은 대략 73%를 나타내어 Gilian의 Cyclone의 효율이 높은 포집효율을 나타내었다. 이 결과는 결국 유량의 차이 때문으로 생각하며, Gilian의 Cyclone은 유량이 1.7 l/min으로 접촉시간을 고려하면 NO₂가 포집될 가능성이 그 만큼 높을 수 있음을 알 수 있다. 이 결과를 토대로 이후 실험은 NO₂ 포집효율이 높은 Gilian의 Cyclone을 이용하였다.

필터 종류에 따른 포집효율을 살펴보기 위하여 Cellulose 필터와 유리 신터필터를 비교한 결과를 Table 2에 나타내었다. Whatman의 Chromatorgraphy 용

Table 1. Collection efficiency of NO₂ according to cyclone type

	SKC Aluminum Cyclone (cut-point cut-point 4 um, 2.5 l/min) (n=10)	Gilian Cyclone (cut-point 10 um, 1.7 l/min) (n=10)
Blank (ppb)	0.76 ± 0.42	
Filter concentration (ppb)	49.8 ± 10.6	56.9 ± 9.8
1st impinger concentration (ppb)	13.6 ± 5.4	9.3 ± 3.4
2nd impinger concentration (ppb)	4.9 ± 3.3	3.8 ± 2.3
Collection efficiency (%)	73.4 ± 6.5	80.5 ± 4.5

Table 2. Collection efficiency of NO₂ according to filter type

	Gilian Cyclone (n=10)			
	Cellulose fiber filter		Glass sinter filter	
	Toyo Roshi No. 50	Whatman No.3030-392	Pore size (30 um)	Pore size (50 um)
Blank (ppb)	0.76 ± 0.42			
Filter concentration (ppb)	56.9 ± 9.8	54.7 ± 8.7	43.8 ± 9.5	41.0 ± 9.8
1st impinger concentration (ppb)	9.3 ± 3.4	8.4 ± 4.5	13.3 ± 7.6	17.9 ± 7.7
2nd impinger concentration (ppb)	3.8 ± 2.3	4.2 ± 3.6	8.9 ± 5.4	10.4 ± 6.4
Collection efficiency (%)	80.5 ± 4.5	78.8 ± 5.5	68.8 ± 8.4	60.5 ± 8.9

Cellulose 필터는 Toyo Roshi의 필터와 비슷한 효율을 나타내었으며, 유리 신터필터는 Cellulose 필터보다 낮은 효율을 보였다. 유리 신터필터는 공극크기가 30 um 와 50 um 두 가지를 사용하였으며, 예상대로 공극크기 적은 30 um가 더 높은 효율을 보였다.¹⁴⁾ 그리고 동시에 측정된 RSP의 농도는 Gilian 및 SKC Aluminum 에서 각각 $3.6 \pm 0.7 \text{ ug/m}^3$ 및 $4.4 \pm 0.8 \text{ ug/m}^3$ 을 나타내었다.

2. 다중 필터 실험

결과 1를 기초로 Cyclone에 삽입된 필터의 수를 증가하여 NO₂의 포집효율을 실험하였다. 삽입 필터 (cellulose fiber filter)의 수는 2개, 3개, 4개를 하였으며, 4개의 경우 압력감소로 펌프 작동이 정지되어 삽입 필터의 개수를 2개와 3개로 정하여 실험하였다. 앞의 실험과 같이 Cyclone 후단에 임핀저를 2개 연결하여 필터에서 포집되지 못한 NO₂를 임핀저에서 포집할 수 있도록 하였다. 총 30회 시료채취를 수행하였고 NO₂ 시료채취와 동시에 공시료(blank) 실험을 하였다. 다중 필터실험에서 저, 중, 고농도의 포집효율은 각각 평균 91.5%, 93.5%, 92.7%를 나타내었다.

다중 필터실험에서 필터를 통과한 NO₂가 1단 및 2단의 임핀저를 통과할 가능성을 보정하기 위하여 추가적 실험을 수행하였다. 추가적 실험은 NO₂ 포집 및 분석의 표준인 Greiss-Saltzman 방법에 의한 유량 0.4 //

min과 본 실험의 유량 1.7 //min으로 임핀저 실험을 비교 분석하였다.¹⁵⁾ 그 결과를 살펴보면 유량을 0.4 //min으로 했을 때 대략 농도값은 유량 1.7 //m 보다 평균 1.5배 높았으며, 이것은 유량을 1.7 //min으로 했을 때 2단으로 임핀저를 설치해도 임핀저에서 NO₂가 충분히 포집되지 못하고 통과할 수 있음을 나타낸다. 2단에서 통과한 NO₂ 양을 고려하여 필터의 종합 포집효율을 보정했을 때 3개의 필터를 삽입한 것은 평균 $89 \pm 3\%$ ($r=0.993, p<0.001$)를 나타내었다(Fig. 2). 필터에 의한 NO₂ 포집은 $Y=0.89X$ 로, 필터에 의한 포집효율이 89%임을 의미하며 필터에 의한 NO₂ 농도 측정시 보정하여 사용할 수 있었다. 또한 실험결과 본 방법이 NO₂

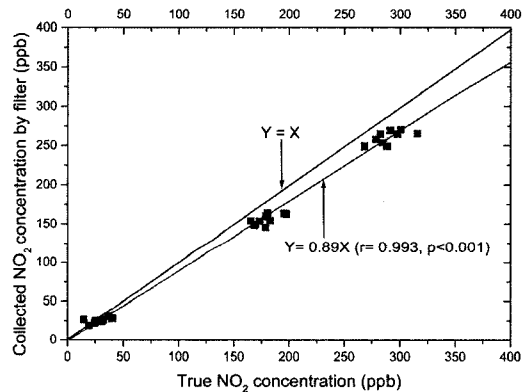


Fig. 2. Collection efficiency of NO₂ by means of multi-filters.

Table 3. Collection efficiency of NO₂ by means of multi-filters

	Gilian cyclone (n=10)	Concentration (ppb)	Collection efficiency (%)
Low level (n=10)	Blank	0.52 ± 0.22	91.5 ± 2.1
	1st filter concentration	15.2 ± 3.3	
	2st filter concentration	7.3 ± 2.9	
	3st filter concentration	6.2 ± 2.6	
	1st impinger concentration	1.8 ± 2.1	
	2st impinger concentration	1.1 ± 1.7	
Medium level (n=10)	Blank	0.35 ± 0.28	93.5 ± 3.5
	1st filter concentration	93.8 ± 10.3	
	2st filter concentration	43.1 ± 6.6	
	3st filter concentration	22.3 ± 6.2	
	1st impinger concentration	7.18 ± 2.3	
	2st impinger concentration	3.82 ± 1.6	
High level (n=10)	Blank	0.62 ± 0.28	92.7 ± 4.5
	1st filter concentration	163.4 ± 21.4	
	2st filter concentration	82.4 ± 17.5	
	3st filter concentration	35.6 ± 15.3	
	1st impinger concentration	12.4 ± 5.6	
	2st impinger concentration	10.2 ± 5.3	

농도 400 ppb 이하에서 적용가능 하지만, 농도에 따른 포집 효율 보정 값이 일정하지 않을 수 있는 한계점을 고려하여 더욱 정확도를 높인 연구가 추가적으로 필요할 것으로 생각한다.

IV. 결 론

본 연구는 한국 주택 실내환경의 취사도구로 이용되는 가스렌지에서 주로 발생되는 실내공기 오염물질인 NO₂ 및 RSP를 필터 방식에 의해 동시에 측정하는 것이다. TEA 용액을 코팅한 3개의 필터를 cassette에 삽입하고 Cyclone와 연결한 후 정량적으로 측정된 NO₂ 포집효율은 대략 89±3%(r=0.993, p<0.001)를 나타내었다. 필터에 의한 NO₂ 포집은 Y=0.89X로, 실내공기 질 측정 현장에서 필터에 의한 NO₂ 농도 측정시 보정하여 사용 가능할 것으로 생각한다. 하지만, 필터 방법에 의한 NO₂의 100% 포집이 어려운 제한점을 갖고 있기 때문에 추후 다양한 응용방법으로 정확도와 정밀도를 높인 연구가 필요할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2005년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2005-D00155).

참고문헌

1. Kim, Y. H., Yang, W. H. and Son, B. S. : Risk assessment by toluene source emission model in indoor environments of new houses. *Korean Society of Environmental Health*, **32**(5), 398-403, 2006.
2. Rotko, T., Olgesby, L., Kunzli, N., Carrer, P., Nieuwenhuijsen, M. J. and Jantunen, M. : Determination of perceived air pollution annoyance and association between annoyance scores and air pollution (PM_{2.5}, NO₂) concentrations in the European EXPOLIS study. *Atmospheric Environment*, **36**, 4593-4602, 2002.
3. Yang, W. H., Bae, H. J. and Chung, M. H. : Residence's exposure to nitrogen dioxide and indoor air characteristics. *Korean Society of Environmental Health*, **8**(2), 183-192, 2002.
4. Algar, O., Pinchini, S. and Basagana, X. : Concentrations and determinants of NO₂ in homes of Ashford UK and Barcelona and Menorca, Spain. *Indoor Air*, **14**, 298-304, 2004.
5. Li, C., Lin, W. and Jeng, F. : Size distributions of submicrometer aerosols from cooking. *Environment International*, **19**, 147-154, 1993.
6. Wilkes, C. R., Koontz, M. D. and Billick, I. H. : Analysis of sampling strategies for estimating annual average indoor NO₂ concentrations in residence with gas range, 46. *Journal of the Air & Waste Management Association*, **46**, 853-860, 1996.
7. Englert, N. : Fine particles and human health - A review of epidemiological studies. *Toxicology Letters*, **149**, 235-242, 2004.
8. Basu, R. and Samet, J. M. : A review of the epidemiological evidence on health effect of nitrogen dioxide exposure from gas stove. *Journal of Environmental Medicine*, **22**, 173-187, 1999.
9. Gallelli, G., Orlando, P. and Panatto, P. D. : Factors affecting individual exposure of NO₂ in Genoa. *Science of the Total Environment*, **287**, 31-36, 2002.
10. Ott, W., Langan, L. and Switzer, P. : A time series model for cigarette smoking activity patterns: Model validation for carbon monoxide and respirable particles in a chamber and an automobile. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, Supple.* **2**, 175-200, 1992.
11. Yim, S. K., Kim, Y. H. and Yang, W. H. : Source emission rate on air pollutants from portable gas range and optimal ventilation rate in indoor environment. *Korean Society of Environmental Health*, **33**(2), 92-97, 2007.
12. Yanagisawa, Y. and Nishimura, H. : A badge-type personal sampler for measurement of personal exposures to NO₂ and NO in ambient air. *Environment International*, **8**, 235-242, 1982.
13. Kim, Y. H., Yang, W. H., Song, Y. W., Yoon, C. S. and Heo, Y. : Estimation of exposures for university students to assess risk. *Indoor Environment and Technology*, **2**(1), 16-25, 2006.
14. Michaud, J. P. and Quackenboss, J. : A short-term diffusive sampler for nitrogen dioxide monitoring in epidemiology. *Journal of Air and Waste Management Association*, **41**, 1483-1488, 1991.
15. James, P. and Lodge, J. R. : Methods of air sampling and analysis. *Lewis Publishers, INC.*, 3rd Edition, 389-394, 1988.