

PA14) DNP/HPLC에 의한 서울시 대기 중의 Nitrous Acid 측정 Measurement of Atmospheric Nitrous Acid(HONO) using DNP/HPLC in Seoul

정용국 · 홍상범 · 이재훈

광주과학기술원 환경공학과 대기화학연구실

1. 서 론

오존은 태양광선의 존재 하에 질소산화물과 VOCs가 관련하여 발생하는 생성물이다. 대기중의 VOCs는 히드록실 라디칼(hydroxyl radical, OH·)과 같은 자유 라디칼(free radical)과 반응하여 하이드로퍼옥시 라디칼(hydroperoxy radical, HO₂·)과 알킬 퍼옥시 라디칼(alkyl peroxy radical, RO₂·)을 생성해 낸다. 이 퍼옥시 라디칼들은 NO를 NO₂로 산화시키며 또한 히드록실 라디칼을 재생하며 이 히드록실 라디칼은 다시 VOCs와 반응한다. 그리고, 이때 산화된 NO₂는 햇빛에 의해 NO와 자유산소원자(free oxygen atom)로 광분해 되는데, 여기서 생성된 자유산소원자는 산소분자와 반응하여 오존을 생성한다.

HONO의 대기화학적 중요성을 보면, 야간에 농도가 증가되었다가 이른 아침에 햇빛에 의한 광분해($\lambda < 390\text{nm}$)로 히드록실 라디칼을 생성하여 오존생성반응을 이른 아침부터 일어나게 하는 것으로 대기중 오존의 생성과 소멸에 중요한 역할을 한다. HONO의 발생원을 보면, 첫째, homogeneous gas 반응, 둘째, 에어로졸 혹은 건물 및 지표면에서의 heterogeneous 반응, 셋째, NO_x 발생원으로부터의 직접적인 발생으로 보고되고 있다(Ulrich Platt, and KFA Juelich, 1986). 이러한 HONO에 대한 연구의 시작은 1970년대에 들면서 시작된 것으로, 현재 HONO의 대기 중 발생원, 소멸, 반응 등에 대한 의견들이 나오고 있는 중이나, 다른 자료들과의 해석에 대한 연구가 아직 미흡한 실정이다. 따라서, 여러 가지 해석을 위한 HONO데이터 축적을 위해 HONO 샘플링 및 측정법에 대한 연구가 필요한 시기이다.

본 실험에서는, 2001년 5월 28일부터 31일까지 서울시 성북구 방학동 제 1동사무소에서 DNP/HPLC 방법(Zhou, 1999)을 변형하여 HONO 및 입자상 nitrite ion을 정량화 하였다.

2. 연구 방법

본 연구의 시료 채취는 2채널 방식으로 이루어진 유리 코일을 이용하였다. 첫 번째 채널은 기상 HONO와 입자상 nitrite ion이 동시에 시료채취용액(phosphate buffer, pH 6.9)에 용해되어 채취되게 하였고, 두 번째 채널은 첫 번째 채널과 동일한 시스템에 대기시료 인입구에 denuder를 연결하여 기상 HONO를 제거하고 입자상 nitrite ion만을 채취하도록 하였다. 이때, 시료채취용액인 인산 완충용액과 대기 시료는 각각 0.2mL/min과 2L/min의 유속으로 주입되게 하였다. 시료는 1시간 간격으로 채취한 후 4℃이하에서 냉장 보관한 후 실험실에서 HPLC를 이용하여 정량하였다.

채취된 시료는 실험실에서 DNPH(2,4-dinitrophenylhydrazine)용액과 45℃ 반응조에서 5분간 유도체화 반응을 시켰다. 유도체화 반응은 시료 안의 nitrite ion 99% 이상을 PDA(Photodiode Array) 검출기로 검출가능한 azide로 변화시키는데 충분한 조건이다(Zhou, 1999). 가스상 HONO의 양은 두 채널에서 얻어지는 신호 값의 차에서 산출했고, nitrite ion의 값은 두 번째 채널에서 얻은 신호 값을 이용해 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

2001년 5월 28일부터 31일까지, 서울 방학동에서 대기중 nitrous acid의 농도범위는 그림 1.에서 보이는 것처럼, 최저 50pptv에서 최고 2.6ppbv이며, 도심지에서 전형적으로 예측되어지는 HONO의 경향을 보인다. 일출 후 햇빛에 의한 HONO의 광분해로 매우 낮은 농도가 기대되나, 29, 30일의 경우 일정 농도를 보이는데 이는 Reisinger가 보고한 바와 같이 자동차로부터의 NO_x 방출과 관련하여 생성된

HONO에 의한 것으로 보인다(Reisinger, 2000). HONO 농도에 영향을 줄 수 있는 것으로 NO, NO₂, surface, H₂O, UV, 기상조건 등이 있다(Harrison, 1996; Reisinger, 2000). Reisinger등은 에어로졸의 표면에서 물과 NO₂가 반응하여 발생되는 기작을 가장 중요한 HONO의 원인(source)으로 보고 있다. 동일 기간 동안, particulate 상 nitrite ion의 경우는 그림 2.에서 보이는 바와 같이 최저 0.04 μg/m³에서 최고 0.7g/m³였다. 상세한 해석 및 자료 설명은 발표장에서 논의하겠다.

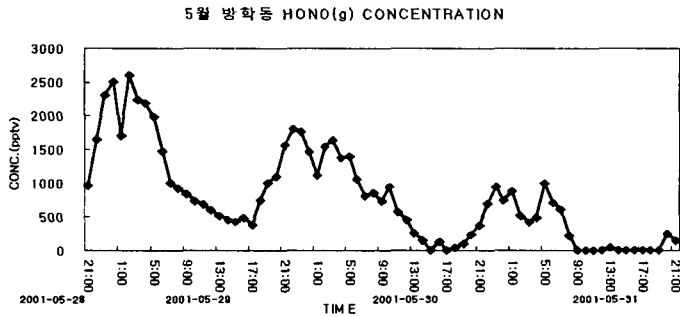


Figure 1. HONO Concentrations measured by Coil/DNPH/HPLC Method at Banghak-Dong, Seoul, from 21:00, May. 28, 2001 to 21:00, May. 31, 2001.

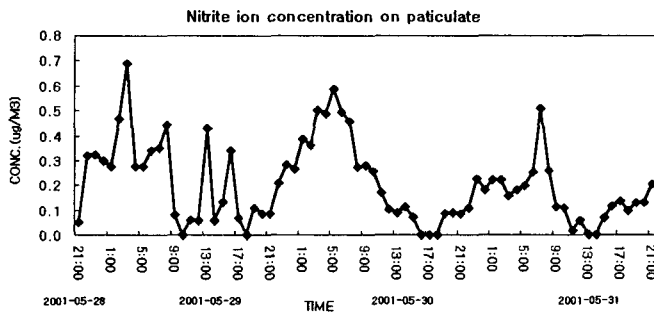


Figure 2. Nitrite ion Concentrations measured by Coil/DNPH/HPLC Method at Banghak-Dong, Seoul, from 21:00, May. 28, 2001 to 21:00, May. 31, 2001.

참 고 문 헌

Reisinger, A. R. (2000) Observations of HNO₂ in the polluted winter atmosphere: Possible heterogeneous production on aerosols, *Atmospheric Environment*, 34, 3865-3874

Roy M. Harrison (1996) Tropospheric cycle of nitrous acid, *J. Geophys. Res.*, 101, 14429-14439

Ulrich Platt, and KFA Juelich, (1986) The origin of nitrous acid and nitric acid in the atmosphere, *NATO ASI Series*, G6, 299-319

Zhou, X. (1999) A method for the Measurement of Atmospheric HONO Based on DNPH Derivatization *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3672-3679