

PA29) 준 도심지역에서 이중 채널 유리코일 샘플러를 이용한 HONO 측정

Measurement of HONO using a Dual-channel Glass-Coil Sampling Technique in a Semi-urban Area

박승식 · 홍상범¹⁾ · 이재훈¹⁾ · 조성용 · 김승재

전남대학교 환경공학과, ¹⁾광주과학기술원 환경공학과

1. 서 론

아질산 (nitrous acid, HONO) 화합물은 대기중 OH 라디칼의 기작 ($\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{OH} \cdot + \text{NO}$)으로 서 광화학 스모그의 생성을 야기 시키는 연쇄 메커니즘의 개시체로서 대기화학에서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 또한, HONO는 사람의 호흡기 계통을 통해 흡입시 인체 내 반응으로 인해 강력한 발암물질인 니트로사민 (nitrosamines)을 생성할 수 있는 것으로 알려져 있다. 대기중 HONO는 차량 배 출가스와 같은 연소과정 및 생체소각 (biomass burning) 과정을 통해 직접적으로 배출되기도 하지만, 건물, 지표면, 또는 대기 에어로졸 표면에서 NO_2 와 수분의 비 균일반응 (heterogeneous reactions)을 통 해 생성 (Notholt et al., 1992; Reisinger, 2000; Stutz et al., 2004) 되는 것으로 조사 되었다. HONO는 또한 NO_2 와 수분의 존재 하에서 soot 입자표면을 통해 생성되는 것으로 실험실 연구를 통해 관측이 되 었지만 (Ammann et al., 1998), 에어로졸 성상에 의한 HONO 생성 가능성에 대해서는 여전히 관심의 대상이 되고 있다.

HONO 측정에는 광 투과 흡수원리를 이용한 DOAS 기법 (Notholt et al., 1992; Reisinger, 2000; Stutz et al., 2004), Na_2CO_3 코팅처리 디누더/화학적 발광 분석기 (Febo and Perrino, 1991) 및 단일채널 glass coil scrubbing/HPLC/visible 검출기법 (Harrison et al., 1996; Zhou et al., 2002)을 통해 주로 이 루어져 왔으며 HONO가 대기화학에 미치는 영향 및 생성 메커니즘을 올바르게 이해하기 위해 실시간 측 정기법들이 개발되어 현재 많이 사용되고 있다.

논문에서는 본 연구실에서 자체 설계 제작한 이중 채널 유리코일 샘플러를 이용하여 광주지역 준 도 심지역에서 가을철에 1시간 간격으로 대기 HONO 농도를 측정하여 시간변동특성에 대해 조사하고 HONO 농도에 미치는 농지 폐기물 소각의 영향 및 야간 HONO 생성 기작을 조사하였다.

2. 연구 방법

대기 HONO 측정은 광주과학기술원 삼성환경동 건물 3층 옥상 (약 10m)에서 수행되었다. 측정위치 주변은 농경지(agricultural lands)로 둘러싸인 준 도시지역에 속하며 광주시 중심가로부터 북서쪽으로 약 20 km에 위치하고 있다. 측정위치로부터 가장 가까운 도로는 북동쪽으로 대략 1.0 km에 놓여 있으 며 호남고속도로가 서쪽으로 3km에 위치해 있다.

1시간 기준의 HONO 측정은 이중 채널 유리코일 (dual-channel glass-coil) 포집장치 (sampler)에 의 해 가을철에 해당하는 9월, 10월, 및 11월에 5~10일씩 각각 수행되었다. 사용된 유리코일 샘플링 장비 의 개략도가 그림 1에 도식화되어 있으며 사용된 유리코일 샘플러는 이중 코일 시스템으로 되어있으며 크게 세 부분으로 구성되어 있다; ① 기체-액체 접촉 및 HONO 흡수를 위해 0.2cm 내경의 유리관으로 이루어진 28 회전 유리코일 (helix 직경 ~2cm, 총 길이 ~120cm), ② 샘플공기 및 흡수용액 도입을 위 한 코일 상류의 입구부분, 및 ③ 기체-액체 분리를 위한 유리코일 하류의 폭넓은 유리관 부분으로 되어 있다. 간략히 정리하면 annular denuder가 없는 첫 번째 채널 유리코일 시스템 (A)은 대기 중 총 nitrite ($\text{HONO} + \text{입자상 } \text{NO}_2^-$)를 채취하기 위해 사용되고 두 번째 채널 시스템 (B)은 annular denuder을 이용해 입자상의 NO_2^- 만을 채취하는데 사용된다. 실제 HONO농도는 첫 번째 측정시스템에서 측정된 총 nitrite 에서 두 번째 시스템에서 측정된 입자상 NO_2^- 를 빼줌으로서 얻어진다. 일반적으로 HONO 측정시스템

에서 문제가 되는 NO₂에 의한 간접영향은 유리코일 한 채널당 0.36%의 NO₂가 HONO농도에 영향을 주는 것으로 예측되어 이중 채널 시스템에서 HONO의 간접문제는 대기측정에서 거의 무시할 수 있음이 확인되었다.

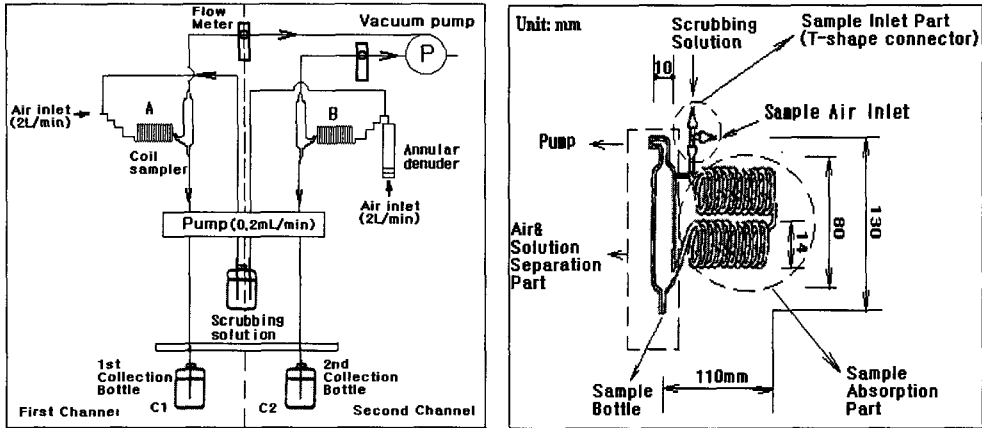


Fig. 1. Schematic diagram of a dual-channel glass coil sampler and detail of glass coil sampling section.

이중 채널 유리코일 방법을 통해 흡수용액 (1.8 mM Na₂CO₃/1.7 mM NaHCO₃)으로 한 시간 샘플링 주기로 채취한 HONO 성분의 분석은 이온크로마토그래피 (DX-120)에 의해 수행되었으며, 저녁시간 대 HONO 생성 메커니즘을 규명하기 위해 HONO 및 NO₂ 측정 외에도 에어로졸 표면에 의한 영향을 보기 위해 PM₁₀ 질량농도를 측정하여 관련성을 조사하였다. NO₂(g)는 NO_x 분석기 (Dasibi Environmental Corp., USA)에 의해 측정되었다. HONO 시스템의 정밀도, 정확도, 및 검출한계는 각각 7%, <5% 및 10.5 ppt로 조사되었다.

3. 결과 및 고찰

자체 개발한 HONO 측정용 이중채널 유리코일 샘플러를 이용하여 광주지역 실외환경에서 1시간 단위로 대기샘플을 슬러리 상태로 자동으로 채취한 후 이온크로마토그래피로 HONO 농도를 분석하였다. 그림 2는 세 번의 집중측정기간 중 얻은 HONO 농도를 기상상태의 변화에 따라 분류한 그림으로 농경지 폐기물 소각 (Type III)이나 대기 중 상대습도가 상당히 높은 조건인 Types IV와 VI에서 높은 HONO 농도가 관측이 되었다. HONO 농도의 시간별 변화추이를 살펴봤을 때 낮 시간대에는 HONO의 광 분해 반응으로 최소치를 보인 반면, 밤 시간대에는 NO₂와 수분의 표면반응을 통해 HONO 농도는 최대치를 보여 주었다. HONO의 평균농도는 보통 0.3~1.2 ppb이었으며, 측정지역 주변의 biomass (agricultural wastes) burning 시 HONO 농도는 2.6 ppb까지 상승하였다. 그리고 HONO vs. HONO/NO₂ vs. PM₁₀ 질량농도간의 관계로부터 밤 시간대에 측정된 HONO는 에어로졸 표면에서 NO₂ 및 수분과 관련된 비 균일반응을 통해 생성되는 것으로 확인이 되었다.

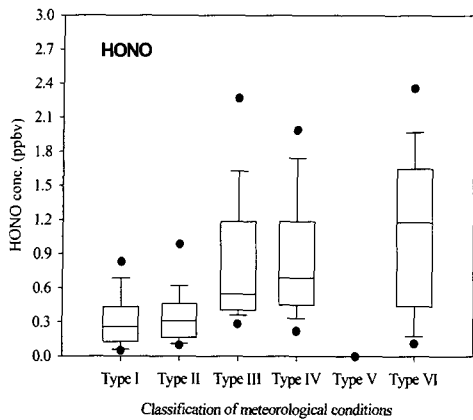


Fig. 2. Characteristic of HONO concentrations with meteorological conditions.

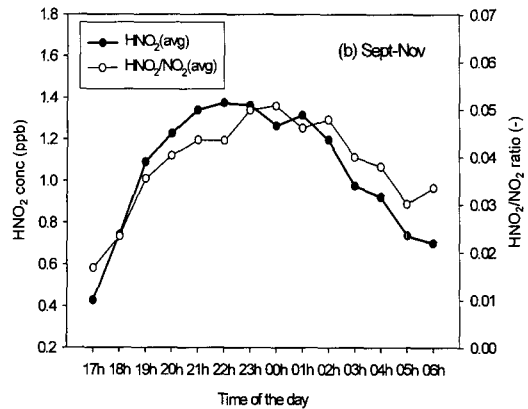


Fig. 3. Relationship between HONO and HONO/NO₂.

사 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(과제번호 R01-2005-000-10775-0)지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Ammann, M., Kalberer, M., Jost, D. T., Tobler, L., Rssler, E., Piguet, D., Gggler, H.W., Baltensperger, U. (1998) Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses, *Nature* 395, 157-160.
- Febo, A., Perrino, C. (1991) Prediction and experimental evidence for high air concentration of nitrous acid in indoor environments, *Atmos. Environ.* 25A, 1055-1061.
- Notholt, J., Hjorth, J., Raes, F., 1992. Formation of HNO₂ on aerosol surfaces during foggy periods in the presence of NO and NO₂. *Atmospheric Environment* 26A, 211-217.
- Harrison, R.M., Peak, J.D., Collins, G.M. (1996) Tropospheric cycle of nitric acid. *Journal of Geophysical Research* 101, 14429-14439.
- Reisinger, A.R. (2000) Observations of HNO₂ in the polluted winter atmosphere: possible heterogeneous production on aerosols. *Atmospheric Environment* 34, 3865-3874.
- Stutz, J., Alicke, B., Ackermann, R., Geyer, A., Wang, S., White, A.B., Williams, E.J., Spicer, C.W., Fast, J.D. (2004) Relative humidity dependence of HONO chemistry in urban areas, *J. Geophys. Res.* 109, D03307, doi:10.1029/2003JD004135.
- Zhou, X., Civerolo, K., Dai, H., Huang, G., Schwab, J., Demerjian, K. (2002) Summertime nitrous acid chemistry in the atmospheric boundary layer at a rural site in New York State, *J. Geophys. Res.* 107, D21, 4590, doi:10.1029/2001JD001539.