

## 1D4) 입자상 Nitrite와 HONO의 생성 특성에 관한 연구

### Characteristics of Particulate Nitrite and HONO Formation in Korea

송철한<sup>1,2)</sup> · 박미은<sup>1)</sup> · 이은지<sup>3)</sup> · 한진석<sup>4)</sup> · 문광주<sup>4)</sup> · 이보경<sup>5)</sup> · 이동수<sup>5)</sup>

Yutaka Kondo<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup>광주과학기술원 환경공학과, <sup>2)</sup>광주과학기술원 환경모니터링 신기술연구센터,

<sup>3)</sup>아주대학교 환경공학과, <sup>4)</sup>국립환경과학원 대기환경과, <sup>5)</sup>연세대학교 화학과,

<sup>6)</sup>RCAST, The University of Tokyo

#### 1. 서 론

밤 시간 동안 주로 존재하는 HONO는 이른 아침 태양광에 의해 대기 중으로 OH를 발생시켜,  $O_3/NO_y/HO_x$ 의 화학적 순환에 참여 한다. 그러나, 최근 연구에 의하여 이와 같은 Nighttime HONO 생성뿐 아니라,  $NO_2$  및  $H_2O$ 가 비균질 반응에 의해 또한 HONO를 생성시킴이 밝혀진 바 있다. 본 연구에서는 이처럼 밤과 낮 시간 동안 비균질 반응에 의해 생성되는 HONO가 서울과 고산 지역에서 어떤 반응을 거쳐 안정한 reservoir species의 하나인  $NO_2^-$ 로 전환되며, 두 지역의 관측치 중  $NO_2^-$  농도 차이의 원인은 무엇인가를 연구하고자 한다.

#### 2. 연구 방법

가스상 물질( $NH_3$ , HONO,  $NO_2$ ,  $HNO_3$ , and HCl)과 입자상 물질 무기성분( $NH_4^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , and  $NO_2^-$ )에 대한 측정 분석을 위하여, 도시지역을 대상으로는 서울(2001년 5월 6일부터 20일까지와 6월 23일부터 7월 7일까지)과 배경지역을 대상으로는 고산(2005년 3월 17일부터 4월 4일까지)에서 측정이 각각 실시되었다. 실시간 동시 측정을 위해 PILS-IC(Particle into Liquid Sampler coupled to a dual channel Ion-Chromatography)와 denuder-filter pack system을 이용하였다. HONO는 NO 및  $NO_2$ 와  $H_2O$ 와의 비균질 반응에 의해 생성된다(Eq. 1과 2). 보통의 경우, 생성된 HONO는 광분해 되어 OH를 생성하여 대기 중 화학반응에 관여하게 된다. 반면에 에어로졸 입자가 알칼리성을 띤다면 HONO가 입자 속에 머물러 매우 안정한 상태의  $NO_2^-$ 를 형성하여 대기 중 화학반응에 더 이상 관여하지 못하게 된다. 에어로졸 입자가 알칼리 상태인지의 여부를 알기 위해  $R_1$ 과  $R_2$ 와 같은 비를 정의하였다(Eq. 3과 4).  $R_1$ 과  $R_2$ 는 알칼리 물질과 산성 물질의 비이므로 이 값이 1보다 크면 입자가 아마도 알칼리 상태라고 할 수 있을 것이다.



$$R_1 = \frac{[NH_4^+]}{[SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-]} \quad (3)$$

$$R_2 = \frac{[T - NH_4^+]}{[SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-]} \quad (4)$$

$$[T - NH_4^+] = [NH_4^+] + [NH_3] \quad (5)$$

### 3. 결과 및 고찰

서울과 고산 지역의 가스 상 HONO의 농도는 평균 0.33ppb와 0.11ppb로 두 지역 모두에서 높게 나타났다(그림 1). 그러나 HONO가 에어로졸 내로 침투하여 생성되는 NO<sub>2</sub>의 농도는 평균 1.17μg/m<sup>3</sup>으로 특히 서울 지역에서만 높게 측정되었다(그림 1). 그리고 가스 상 NH<sub>3</sub>가 서울에서 평균 4.03ppb로 고산의 평균 0.16ppb보다 많은 양이 관측되고, 따라서 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub> 값이 서울은 1보다 크고 고산은 1보다 작은 것으로 보아(그림 1), 서울의 에어로졸 입자는 고산의 에어로졸 입자에 비해 알칼리 상태에 있을 개연성이 큼을 알 수 있다. 그러므로 알칼리 상태의 에어로졸 입자를 가지는 서울 지역에서 약산인 HONO가 쉽게 입자 내로 들어가게 되어 NO<sub>2</sub>를 생성하게 되었음을 알 수 있었다. 서울 지역에서 HONO가 에어로졸 입자 내로 들어가서 대기의 화학적 순환에 관여하지 않는 비율([NO<sub>2</sub>]/([HONO]+[NO<sub>2</sub>]))은 대략 episode 평균 0.65로 상당한 양의 HONO가 안정한 상태의 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>로 존재하면서 대기 중 화학 변화에 참여하지 못하는 것으로 밝혀졌다.

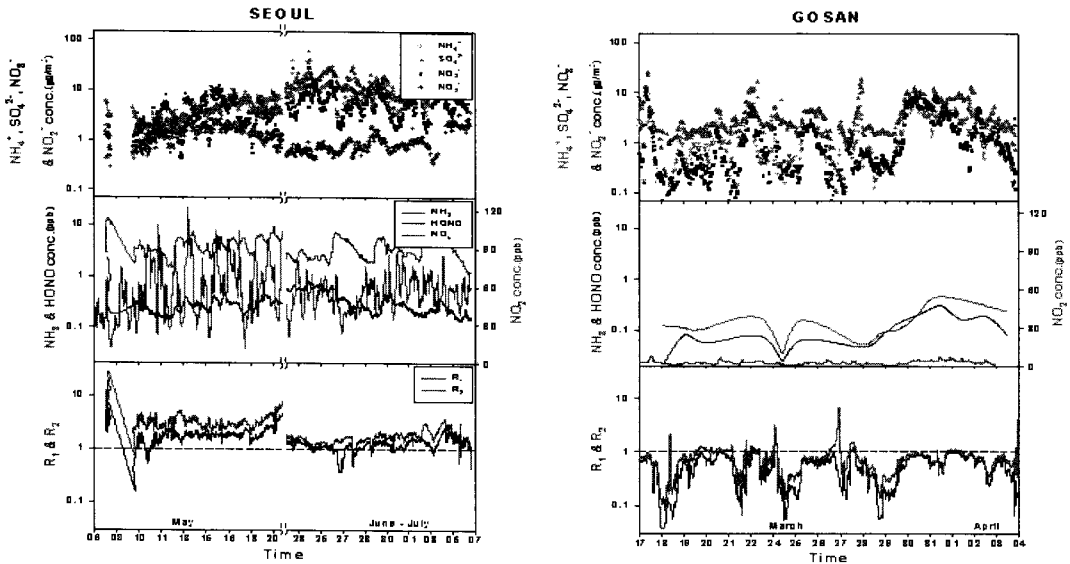


Fig. 1. 서울과 고산에서 PILS-IC 및 denuder-filter pack 시스템에 의해 측정된 입자 농도 및 기체상 농도, 그리고 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 값.

### 사 사

이 연구는 ECO과제의 지원으로 수행되었음.

### 참 고 문 헌

- Arakaki, T., T. Miyake, T. Hirakawa, and H. Sakugawa (1999) pH dependent photoformation of hydroxyl radical and absorbance of aqueous-Phase N(III) (HNO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>).
- Acker, K., A. Febo, E. Trick, C. Perrino, P. Bruno, P. Wiesen, D. Moller, W. Wierprecht, R. Auel, M. Giusto, A. Geyer, U. Platt, and I. Allegrini (2006) Nitrous acid in the urban area of Rome, Atmospheric Environment 40, 3123-3133.
- William, T., T. Ellestad, and B. Stevens (1996a) Determination of the strong acidity of atmospheric fine-particles(<2.5μm) EPA/625/R-96/010a, Compendium Method IO-4.1. U.S. EPA, Center for Environmental Research Information Office of Research and Development, OH 45268.