

PC12) 에어로졸 입자의 pH에 따른 대기 중 HONO/nitrate의 생성 특성

Characteristics of HONO/nitrate Formation by pH Condition of Aerosol Particles in Korea

송철한^{1),2)} · 박미은¹⁾ · 이은지³⁾ · 한진석⁴⁾ · 문광주⁴⁾ · 이보경⁵⁾

이동수⁵⁾ · Yutaka Kondo⁶⁾

¹⁾광주과학기술원 환경공학과, ²⁾광주과학기술원 환경모니터링 신기술연구센터,

³⁾아주대학교 환경공학과, ⁴⁾국립환경과학원 대기환경과, ⁵⁾연세대학교 화학과,

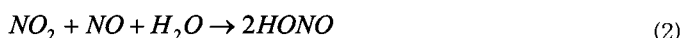
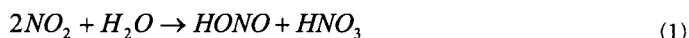
⁶⁾RCAST, The University of Tokyo

1. 서 론

밤 시간 동안 주로 존재하는 HONO는 이른 아침 태양광에 의해 대기 중으로 OH를 발생시켜, O₃/NO_y/HO_x의 화학적 순환에 참여 한다. 그러나, 최근 연구에 의하여 이와 같은 Nighttime HONO 생성뿐 아니라, NO₂ 및 H₂O가 비균질 반응에 의해 또한 HONO를 생성시키기 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 NO₂⁻로 전환되며, 두 지역의 관측치 중 NO₂⁻ 농도 차이의 원인은 무엇인가를 연구하고자 한다.

2. 연구 방법

가스상 물질(NH₃, HONO, NO₂, HNO₃, 와 HCl)과 입자상 물질 무기성분(NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, 과 NO₂⁻)에 대한 측정 분석을 위하여, 도시지역을 대상으로는 서울(2005년 5월 6일부터 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 NO₂와 H₂O와의 비균질 반응에 의해 생성된다(식 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 NO₂⁻를 형성하여 대기 중 화학반응에 더 이상 관여하지 못하게 된다. 에어로졸 입자가 알칼리 상태인지의 여부를 알기 위해 R₁과 R₂와 같은 비를 정의하였다(식 3과 4). R₁과 R₂는 알칼리 물질과 산성 물질의 비이므로 이 값이 1보다 크면 입자가 아마도 알칼리 상태라고 할 수 있을 것이다. 입자의 상태에 대한 판단을 더 명확히 하기 위해 기온, 상대습도와 NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻의 농도 데이터를 에어로졸 열역학 모델인 SCAPE II(Simulating Composition of Aerosol Particles at Equilibrium II)을 이용하여 에어로졸 입자의 pH값을 구해본다.



$$R_1 = \frac{[NH_4^+]}{[SO_4^{2-}] + [NO_3^{2-}]} ; \quad R_2 = \frac{[T - NH_4^+]}{[SO_4^{2-}] + [NO_3^{2-}]} \quad (3); (4)$$

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

3. 결과 및 고찰

서울과 고산 지역의 가스 상 HONO의 농도는 평균 0.36ppb와 0.11ppb로 두 지역 모두에서 높게 나타났다(그림 1). 그러나 HONO가 에어로졸 내로 침투하여 생성되는 NO₂의 농도는 평균 1.41µg/m³으로

특히 서울 지역에서 높게 측정되었다(그림 1). 그리고 가스 상 NH_3 가 서울에서 평균 4.70ppb로 고산의 평균 0.16ppb보다 많은 양이 관측되어 R_1 과 R_2 값이 서울은 1보다 크고 고산은 1보다 작고, SCAPE II 모델로부터 나온 pH값이 서울은 평균 8.44, 고산은 2.10인 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_2^- 를 생성하게 되었음을 알 수 있었다. 서울 지역에서 HONO가 에어로졸 입자 내로 들어가서 대기의 화학적 순환에 관여하지 않는 비율($[\text{NO}_2^-]/([\text{HONO}]+[\text{NO}_2^-])$)은 대략 episode 평균 0.67로 상당한 양의 HONO가 안정한 상태의 NO_2^- 로 존재하면서 대기 중 화학 변화에 참여하지 못하는 것으로 밝혀졌다.

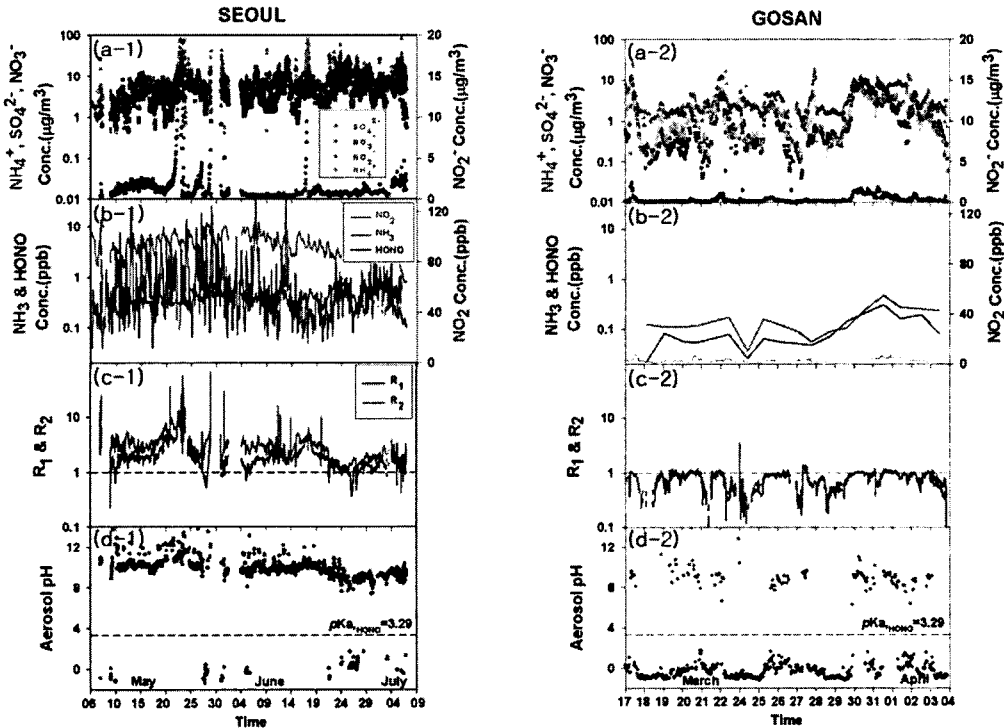


Fig. 1. 서울과 고산에서 측정된 입자 및 기체 농도, R_1 , R_2 값, 그리고 SCAPE II 모델로 구한 pH값.

사 사

이 연구는 ECO과제의 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

- Arakaki, T., T. Miyake, T. Hirakama, and H. Sakugawa (1999) pH dependent photoformation of hydroxyl radical and absorbance of aqueous-phase N(III) (HNO_2 and NO_2^-), *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2561-2566.
- 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, *Atmos. Environ.*, **40**, 3123-3133.
- Song, C.H., C.M. Kim, Y.J. Lee, G.R. Carmichael, B.K. Lee and D.S. Lee (2007) An evaluation of reaction probabilities of sulfate and nitrate precursors onto East Asian dust particles, *J. Geophys. Res.*, **112**, D18206, doi:10.1029/2006JD008092.