

환경 대기중에서 Nitrate의 생성에 관한 연구(II)

A Study on the Formation of Nitrate in Atmosphere(II)

*천 만 영 · 이 영 재 · 김 회 강

*안성산업대학교 환경공학과

건국대학교 환경공학과

(원고접수 : 1993. 7. 5)

Man-Young Chun, Young-Jae Lee and Hui-Kang Kim

*Dept. of Environmental Engineering, Ansong Industrial University

Dept. of Environmental Engineering, Konkuk University

(Received 5 July 1993)

Abstract

This study was carried out to determine the concentration of gaseous nitrate(HNO_3), particulate nitrate(NO_3^-) and conversion rate of NO_x to nitrate in atmosphere in Seoul from Oct 1991 to July 1992.

The average concentration of gaseous nitrate in daytime(09:00 - 17:00) was 9.93, 3.37, 7.40 and $10.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and, in nighttime(20:00 - 06:00) was 3.50, 0.80, 2.72 and $5.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ during fall, winter, spring and summer respectively. But the average concentration of particulate nitrate in daytime was 4.31, 5.10, 3.27 and $1.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and, in nighttime was 6.21, 7.31, 4.79 and $3.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively. The concentration of HNO_3 was greater in summer and daytime than winter and nighttime. But the concentration of NO_3^- was greater in winter and nighttime than in summer and daytime.

The average conversion rate of NO_x to $\text{HNO}_3(\text{Fn})$ in daytime was 13.18, 3.78, 9.13 and 23.13% and, in nighttime was 3.06, 1.37, 1.70 and 8.72% during fall, winter, spring and summer respectively. But the average conversion rate of NO_x to $\text{NO}_3^-(\text{Fn}')$ in daytime was 5.79, 5.77, 2.63 and 3.90% and in nighttime was 5.95, 6.51, 3.25 and 4.84% respectively.

The average conversion rate of NO_x to total nitrate($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-(\text{Fn}'')$) was 12.72, 7.81, 7.82 and 18.40% respectively. The average conversion rate of NO_x to $\text{HNO}_3(\text{Fn})$ was greater than $\text{NO}_3^-(\text{Fn}')$ about 1.6 times.

1. 서 론

산업의 발달과 생활 수준의 향상으로 에너지 소비는 날로 급증하고 있으며, 에너지원으로는 대부분이 석유·석탄 및 천연가스 같은 화석연료가 사용되고 있다. 이러한 화석연료의 연소시에는 입자상물질 뿐만 아니라 SO_2 , NO_x 같은 가스상 오염물질도 다량 배출된다(에너지통계연보, 1991; 환경연감,

1991). 화석연료의 연소시 대기중으로 방출되는 NO_x 는 대기중에서 복잡한 물리·화학적 변화를 거쳐 가스상 nitrate(HNO_3)와 입자상 nitrate(NO_3^-)로 변환된다. NO_x 에서 생성되는 nitrate는 일사량, 기온, 상대습도 등의 기상인자에 따라 가스상 및 입자상 nitrate 생성량이 달라지며, 또 대기중의 해염 입자와 알칼리 토양입자 등 부유입자상 물질의 성분에 따라 입자상 nitrate의 생성량이 달라진다(B.

R. Appel et al., 1978; T. Okita, 1976; C. W. Spicer et al., 1982; C. C. Wang et al., 1975; 角 脇 恰, 1980; 玉 置 元 則, 1980; 板 本 和 彦, 1981).

이 연구는 대기중의 가스상 및 입자상 nitrate 농도의 계절별 경시변화와 기상인자, O₃ 등이 nitrate 생성에 미치는 영향 및 NO_x에서 nitrate로의 변환율을 알아보는 것을 목적으로 하였다.

2. 포집 및 분석

대기중의 입자상 nitrate(NO₃⁻) 및 가스상 nitrate(HNO₃)를 분리 포집하기 위하여 2단 포집기(Norwegian사제, 47mmφ)를 사용하였다. 2단 포집기에 사용한 여지로는 입자상 물질을 포집하기 위하여 pore size 1μmφ의 teflon filter(Gelman사제)(Joh W., 1978)를, 가스상 nitrate를 포집하기 위하여 pore size 0.45μmφ의 nylon filter(Gelman사제)(J. Tesch, 1979)를 사용하였다. 그리고 이 두 가지 필터를 순서대로 2단 포집기에 장착하고 포집유량 25L/min으로 포집하였다(L. M. Hildemann., 1984; J. E. Sickles et al., 1989). 포집이 끝난 후 즉시 필터를 포집면이 아래로 향하도록 비이커에 넣고 이온교환수 20ml를 가하여 초음파 세척기에서 40분간 추출하여 Whatman 41번 여지로 여과한 후 여액을 분석액으로 사용하였다. 초음파 세척기로 추출시 teflon filter는 소수성 여지이기 때문에 물에 뜨므로 초자편으로 눌러 완전히 증류수에 잠기게 한 후 추출하였다.

Nitrate 이온(NO₃⁻) 및 Sulfate 이온(SO₄²⁻)은 Ion chromatography(Dionex사제, Model 2010i)로 분석하였으며, 일사량, 기온 및 상대습도는 기상청 자료를 이용하였다. 그리고 NO, NO₂, O₃농도는 실험장소와 거리가 가깝고 지형 및 환경이 비슷한 구의동 자동측정망 자료를 이용하였다.

2단 포집기에 의한 시료 포집기간은 표 1과 같이 91년 10월부터 92년 7월까지 계절별로 포집하였고 각 성분의 경시변화를 알아보기 위하여 주간에는 2시간, 야간에는 3~6시간 간격으로 24시간 연속 포집하였다. 포집 장소는 서울시 성동구 모진동에 위치한 건국대학교 공과대학 옥상(지상 약 15m)에서 행하였다.

Table 1. Sampling period.

Season	Fall	Winter	Spring	Summer
Sampling time	'91. 10. 8 10. 9 10.10	'92. 1. 23 2. 16 2. 19	'92. 4. 2 4. 8 4.20	'92. 7. 6 7. 7 7. 8

3. 결과 및 고찰

실험기간 중 일사량, 기온, 상대습도 등의 기상인자와 대기중의 NO, NO₂, O₃ 농도 그리고 입자상 nitrate 및 가스상 nitrate 농도의 계절별 경시변화는 그림 1과 같고 각 성분간의 상관계수는 표 2와 같다.

3.1 Nitrate 농도의 계절별 경시변화

그림 1에서 보듯이 가스상 nitrate의 가을, 겨울, 봄, 여름의 주간(09:00-17:00)평균농도는 각각 9.93, 3.37, 7.40 및 10.40μg/m³이었고 야간(20:00-06:00) 평균농도는 각각 3.50, 0.80, 2.72 및 5.36 μg/m³로 하계와 주간에는 가스상 nitrate의 농도가 높고 동계와 야간에는 그 농도가 낮았다. 또 표 2에서 가스상 nitrate와 일사량, 기온, 습도 및 O₃농도간의 상관계수는 각각 0.71, 0.74, -0.22와 0.68로 가스상 nitrate와 일사량, 기온, O₃농도간에는 상관성이 컸고 상대습도와는 작은 역상관성을 보였다.

광화학 활성이 큰 주간과 하계에 가스상 nitrate 농도가 높은 것은 이 때 많이 생성된 O₃이 광해리되어 산소 radical이 생성되고 이 radical이 대기중의 수증기와 반응하여 OH radical을 생성하며, OH radical은 NO₂와 반응하여 HNO₃를 생성하기 때문이다. 또 일사량이 강하면 O₃ 이외에도 HO₂, H₂O₂ 및 알데히드(RCHO) 등의 과산화물이 생성되며 이런 과산화물과 NO₂가 반응하여 가스상 nitrate를 생성한다.

표 2에서 Sulfate 이온(SO₄²⁻)과 HNO₃ 및 NO₃⁻간의 상관계수가 각각 0.81과 -0.73로 SO₄²⁻와 HNO₃와는 정의 큰 상관성이 있었고 NO₃⁻와는 큰 역상관성이 있었는데, 일사량이 클 때 생성된 과산화물은 SO₂를 기상산화시켜 H₂SO₄를 생성시키고 H₂SO₄는 입자상 nitrate와 반응하여 HNO₃와 sulfate를 생성하기 때문에 주간에 HNO₃가 증가하는 한 원인으로 생각된다. 또 입자상 nitrate의 대부분을 차지하는 NH₄NO₃는 기온이 높아지면 HNO₃와 NH₃로 해리되므로 주간과 하계에는 가스상 nitrate 농도는 증가하고 입자상 nitrate 농도는 감소하게 된다(이학승, 1992; B. R. Appel et al., 1978; A. E. Orel and J. H. Seinfeld., 1977; J. G. Calvert and W. R. Stockwell., 1983; C. C. Wang et al., 1975).

HNO₃는 주로 하계 및 주간에 생성되는 오염물질이지만 이번 실험기간 동안에는 야간에도 가을, 겨울, 봄, 여름의 농도가 각각 3.50, 0.80, 2.72, 5.36 μg/m³이 생성되었다. 야간의 HNO₃는 O₃과 NO₂가 반응하여 NO₃를 생성하고 이 NO₃와 NO₂가 다시 반응하여 N₂O₅를 생성하며 N₂O₅는 대기중의 수증기

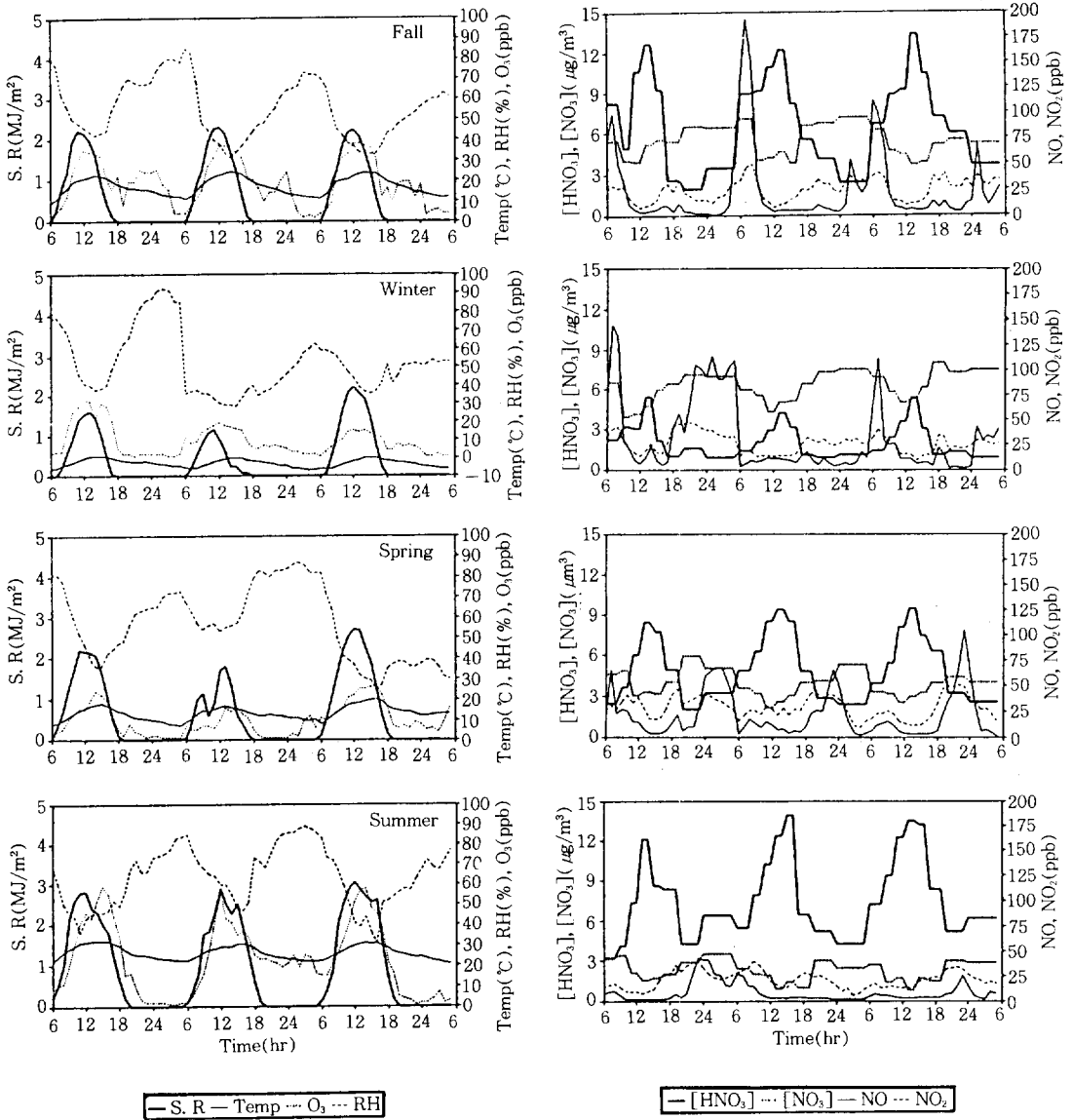


Fig.1. Hourly variations of solar radiation(S.R), temperature, RH, NO, NO₂, O₃, gaseous nitrate(HNO₂) and particulate nitrate(NO₃⁻) concentration.

와 반응하여 HNO₃를 생성하는 것으로 알려져 있다 (J. A. Ritter et al., 1979). 이번 실험기간 중 야간의 O₃평균농도는 계절별로 각각 8.2, 3.6, 4.4, 10.4ppb로 상당량이 존재하였으므로 야간의 HNO₃는 이 생성기구에 의하여 생성되는 것으로 생각된다.

입자상 nitrate의 가을, 겨울, 봄, 여름의 주간 평균농도는 각각 4.31, 5.10, 3.27, 1.73µg/m³이었고 야

간 평균농도는 각각 6.21, 7.31, 4.79, 3.86µg/m³으로 동계와 야간에는 농도가 높고 하계와 주간에는 농도가 낮았다. 또 입자상 nitrate와 일사량, 기온, 상대습도간의 상관계수는 각각 -0.58, -0.75, 0.01로 입자상 nitrate와 일사량, 기온간에는 큰 역상관성이 있었으나 상대습도와는 상관성이 없었다. 야간과 동계에 입자상 nitrate의 농도가 높은 것은

Table 2. Correlation coefficients.

NO ₂	1							
O ₃	-0.56	1						
RH	-0.08	0.57	1					
Temp	0.30	-0.39	0.02	1				
S.R	-0.51	0.76	0.38	-0.49	1			
HNO ₃	-0.19	0.68	0.74	-0.22	0.71	1		
NO ₃ ⁻	0.40	-0.64	-0.75	0.01	-0.58	-0.66	1	
SO ₄ ²⁻	-0.22	0.75	0.76	-0.09	0.65	0.81	-0.73	1
	NO ₂	O ₃	RH	Temp	S.R	HNO ₃	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻

기온이 낮아지면 NO₂의 액적에 대한 용해도가 커지고 액적중의 Cu, Zn, Mo, 바나듐 착체 등의 촉매 존재하에 O₃에 의하여 nitrite ion(NO₂⁻)이 nitrate ion(NO₃⁻)으로 산화하기 때문으로 생각된다. 서울시 대기분진중에는 이러한 금속 성분이 다량 함유되어 있고 야간에는 O₃ 양도 상당히 많이 존재하고 있으므로 위의 생성기구에 의한 입자상 nitrate의 생성이 유력한 것으로 생각된다(천만영, 1990). Chamber 실험결과 습도가 높으면 입자상 nitrate의 농도가 커지는 것으로 보고 되고 있지만 이번 실험결과 습도의 영향은 없었고 온도의 영향만 나타나 입자상 nitrate 생성에는 습도보다 온도의 영향이 훨씬 큰 것으로 생각된다(玉置元則, 1980; P. Middleton and C. S. Kiang., 1979). 또 기온이 높은 주간에 생성된 HNO₃와 NH₃가 야간이 되어 기온이 낮아지면 기상균일반응을 하여 NH₄NO₃를 생성한다(A. W. Stelson and J. H. Seinfeld., 1982). 서울시의 HNO₃ 농도는 비슷한 시기에 측정된 시카고의 HNO₃ 농도보다 훨씬 높았으나 입자상 nitrate(NO₃⁻)농도는 비슷하였다(이학승, 1992).

HNO₃, NO₃⁻와 nitrate의 선구물질(precursor)인 NO₂간의 상관계수는 각각 -0.19와 0.40으로 HNO₃와 NO₂간에는 상관성이 없었으나 NO₃⁻와 NO₂간에는 꽤 큰 상관성을 보였다. HNO₃와 NO₂간에 상관성이 낮은 것은 HNO₃ 생성은 주로 O₃등의 과산화물과 기온 등에 의존하여 생성되는 반면 NO₃⁻는 대기중의 NO₂농도가 커질수록 Henry의 법칙에 의하여 액적중에 용해되는 NO₂양이 증가하기 때문으로 사료된다.

3.2 NOx에서 nitrate로의 변환율

그림 2는 NOx에서 가스상 nitrate와 입자상 nitrate로의 변환율을 나타낸 것으로 변환율의 계산식은 식(1), (2) 및 (3)과 같다.

$$F_n = \frac{[HNO_3 - N]}{[NO - N] + [NO_2 - N] + [HNO_3 - N] + [NO_3^- - N]} \quad (1)$$

$$F_n' = \frac{[NO_3^- - N]}{[NO - N] + [NO_2 - N] + [HNO_3 - N] + [NO_3^- - N]} \quad (2)$$

$$F_n'' = \frac{[HNO_3 - N] + [NO_3^- - N]}{[NO - N] + [NO_2 - N] + [HNO_3 - N] + [NO_3^- - N]} \quad (3)$$

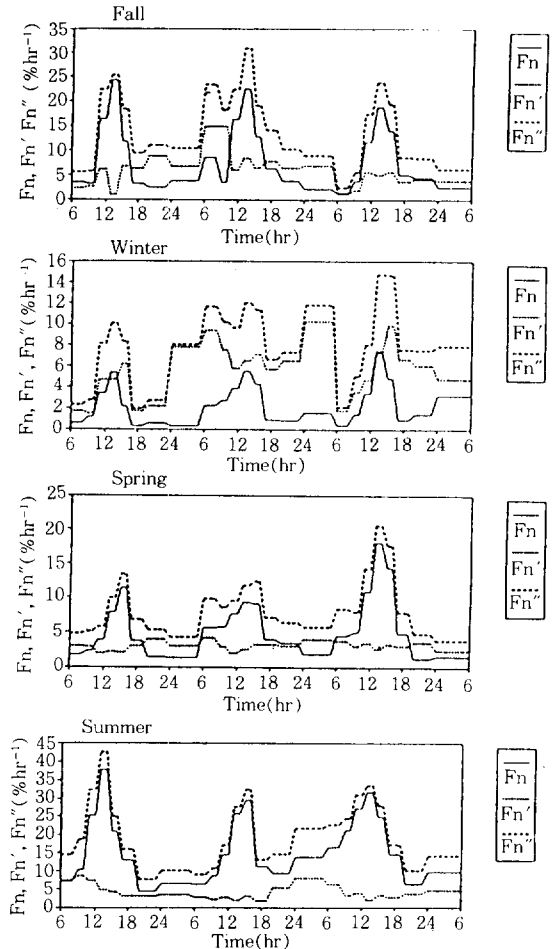


Fig.2. Conversion rate of NOx to gaseous nitrate (HNO₃), particulate nitrate(NO₃⁻) and total nitrate(HNO₃+NO₃⁻).

그림 2에서 보듯이 NOx에서 가스상 nitrate로의 변환율(Fn)은 가을, 겨울, 봄, 여름의 주간 평균값이 각각 13.18, 3.78, 9.1, 23.13%이었으며, 야간 평균값은 각각 3.06, 1.37, 1.70, 8.72%로 주간과 하계에 NOx에서 가스상 nitrate로의 변환율이 컸고 동계 및 야간에는 낮았다. NOx에서 입자상 nitrate로의 변환율(Fn')은 가을, 겨울, 봄, 여름의 주간 평균값이 각각 5.79, 5.77, 2.63, 3.90%이었고 야간 평균값이 각각 5.95, 6.51, 3.25, 4.84%로 동계와 야간에는 변환율이 크고 하계와 주간에는 낮았다. 각 계절별 주간에는 Fn이 Fn'보다 각각 2.28, 0.66, 3.47, 5.93배였고 야간에는 각각 0.51, 0.21, 0.52, 1.80배였다. 입자상 nitrate의 생성량은 봄의 주간 및 야간의 평균농도가 각각 3.27, 4.79μg/m³로 여

름의 주간 및 야간의 평균농도 1.73, 3.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 더 많았으나 NOx에서 입자상 nitrate로의 변환율인 Fn'은 봄의 주간 및 야간의 평균값이 각각 2.63, 3.25%로 여름의 평균 값 3.90, 4.84%보다 더 적었는데, 이것은 그림 2에서 보듯이 여름에는 난방용 연료의 사용이 타계절보다 훨씬 적으므로 NOx의 배출양도 타계절보다 적어 식(2)의 분모가 적어졌기 때문에 Fn'값이 봄보다 더 커진 것으로 생각된다.

NOx에서 총 nitrate로의 변환율(Fn")은 가을, 겨울, 봄, 여름의 주간 평균값이 각각 18.97, 9.55, 12.47, 27.03%였고 야간 평균값은 각각 9.01, 7.88, 4.35, 13.56%로 하계 및 주간값이 동계 및 야간값보다 더 컸다. Fn"의 24시간 평균값도 가을, 겨울, 봄, 여름이 각각 12.72, 7.81, 7.82와 18.40%로 여름이 가장 크고 겨울이 가장 낮았다. 사계절 24시간 평균변환율에서 계산한 NOx에서 가스상 nitrate(Fn)로의 변환율이 입자상 nitrate(Fn')로의 변환율보다 1.6배 더 컸다. 이번 실험결과 서울시에서 측정된 NOx에서 nitrate로의 변환율은 NOx에서 생성된 질소산화물의 종류에 따라 약간의 차이는 있으나 대체로 외국의 연구 사례와 비슷하였다(板本和彦, 1981).

4. 결 론

서울시 성동구 모진동에 위치한 건국대학교 공과대학 옥상에서 1991년 10월부터 1992년 7월까지 계절별로 2단 포집기를 사용하여 가스상 nitrate(HNO_3)와 입자상 nitrate(NO_3^-) 농도 및 NOx에서 nitrate로의 변환율에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 가스상 nitrate(HNO_3)의 가을, 겨울, 봄 및 여름의 주간 평균농도는 각각 9.93, 3.37, 7.40 및 10.40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고 야간 평균농도는 각각 3.50, 0.80, 2.72 및 5.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 주간과 여름에는 농도가 높았고 야간과 겨울에는 농도가 낮았다.

2) 입자상 nitrate(NO_3^-)의 가을, 겨울, 봄 및 여름의 주간 평균농도는 각각 4.31, 5.10, 3.27 및 1.73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고 야간 평균농도는 각각 6.21, 7.31, 4.79 및 3.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 주간과 여름에는 농도가 낮았고 야간과 겨울에는 농도가 높았다.

3) NOx에서 가스상 nitrate로의 변환율 Fn은 가을, 겨울, 봄 및 여름의 평균값이 각각 13.18, 3.78, 9.13 및 23.13%였고 야간 평균값이 각각 3.06, 1.37, 1.70 및 8.72%로 주간 및 하계에는 변환율이 컸고 야간 및 동계에는 적었다.

4) NOx에서 입자상 nitrate로의 변환율 Fn'는 가을, 겨울, 봄 및 여름의 평균값이 각각 5.79, 5.77, 2.63 및 3.90%였고 야간 평균값이 각각 5.95, 6.51, 3.25 및 4.84%로 주간 및 하계에는 변환율이 적었고 야간 및 동계에는 컸다.

5) NOx에서 총 nitrate($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$)로의 변환율 Fn"의 가을, 겨울, 봄 및 여름의 24시간 평균값이 각각 12.72, 7.81, 7.82 및 18.40%으로 겨울이 가장 적었고 여름이 가장 컸으며, Fn/Fn'비도 평균 1.6으로 NOx에서 가스상 nitrate로의 변환율이 입자상 nitrate 변환율보다 약 1.6배 더 컸다.

참 고 문 헌

- 에너지 통계연보, 동력자원부, 1991.
 환경연감, 환경처, 1991.
 이학승 (1992) Measurement and evaluation of acid air pollutants in Chicago using an annular denuder system, Illinois 주립대학 박사학위논문.
 천만영 (1990) 서울시 대기분진의 중금속 농도 및 발생원에 관한 연구, 건국대학교 대학원 논문집 (31), 379-387.
 角脇 怜 (1980) 名古屋市大氣中における海鹽粒子の舉動, 日本化學會誌, 1, 141-146.
 玉置元則 (1980) 大氣中における粒子相 NO_3^- と氣體相 HNO_3 舉動(III), 環境技術, Vol 9, No. 12, 929-938.
 板本和彦(1981) 浮游粒子狀物質に関する文獻學的調査, 日本科學技術情報センター, 環境聽委託調査報告書, 82-101.
 Appel, B. R., L. K. Evaldo, M. H. Emanuel, M. H. George, and W. Jerome (1978) Sulfate and nitrate data from the California Aerosol Characterization Experiment(ACHEX), Environ. Sci. Technol, 12, 418-425.
 Calvert, J. G. and W. R. Stockwell (1983) Acid generation in the troposphere by gasphase chemistry, Environ. Sci. Technol, 17, 428A-443A.
 Hildemann, L. M. (1984) Ammonia and nitric acid concentration in equilibrium with atmospheric aerosols; Experiment Vs theory, ibid, 18, 1737-1745.
 Joh. W (1978) Measurement of the filtration efficiencies of selected filter type, Atmosph Environ, 12, 2015-2019.

- Middleton, P. and C. S. Kiang (1979) Relative importance of Nitrate and Sulfate aerosol production mechanisms in urban atmospheres, Nitrogenous Air pollutants, Edited by Grosjean, Ann Arbor Science, 269-288.
- Milford, J. B. and C. S. Kiang (1979) The sizes of particulate sulfate and nitrate in the atmosphere—A review, JAPCA, 37, 125-134.
- Okita, T. (1976) Measurement of gaseous and particulate nitrate in the atmosphere, Atmosph Environ, 10, 1085-1089, 1976.
- Orel, A. E. and H. Seinfeld (1977) Nitrate formation in atmospheric Aerosols, Environ. Sci. Technol., 11, 1000-1007.
- Ritter, J. A., D. H. Stedman, and T. J. Kelly (1979) Ground-Level Measurement of Nitric Oxide, Nitrogen Dioxide and Ozone in rural air, Nitrogenous Air Pollutants, Ann Arbor Science, 325-343.
- Sickles, J. E., L. L. Hodson, E. E. Rickman, Jr., M. L. Saeger, D. L. Hardison, A. R. Turner, C. K. Sokoi, E. D. Estes, and R. J. Paur (1989) Comparison of the Annular Denuder System and the Transition Flow Reactor for measurement of selected dry deposition species, JAPCA, 39, 1218-1224.
- Spicer, C. W., J. E. Howes, Jr. T. A. Bishop, L. A. Arnold, and R. K. Stevens (1982) Nitric Acid measurement methods: An inter comparison, Atmosph Environ, 16, 1487-1500.
- Stelson, A. W and J. H. Seinfeld (1982) Relative humidity and Temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, Atmosph. Environ., 16, 983-992.
- Tesch, J. (1979) Selective Collection and measurement of particulate nitrate and gaseous nitrate in Ambient air, EPA-600/2-79-051, 67-77.
- Wang, C. C., L. I. Davis, Jr. C. H. Wu, S. Japar, H. Niki, and B. Weinstock (1975) Hydroxyl radical concentrations measured in ambient air, Science, 189, 797-800.