

도시지역과 청정지역에서의 대기 중 PAN (PeroxyAcetyl Nitrate) 측정

Measurements of Peroxyacetyl Nitrates at an Urban and a Rural Site in Korea

김 세 응 · 이 강 응¹⁾ · 김 경 렬*
서울대학교 해양학과, ¹⁾한국외국어대학교 환경학과
(2000년 8월 24일 접수, 2001년 2월 8일 채택)

Saewung Kim, Gangwoong Lee¹⁾ and Kyung-Ryul Kim*
Dept of Oceanography, Seoul National University
¹⁾Dept of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies
(Received 24 August 2000; accepted 8 February 2001)

Abstract

Although PAN has long been considered to belong to one of the most characteristic photooxidants, its concentrations have rarely been measured in a systematic manner in Korea. The first in-situ measurements of PAN were made in concert with simultaneous analysis of NO, NO₂, O₃ and UV-Visible radiation intensity from Seoul and Dong-Hae during Spring and early Summer of 1999. The aim of our study was to evaluate the behavior of photochemical species in a highly polluted urban air and a relative clean one. PAN were determined using a semi-automated gas chromatograph equipped with an electron captured detection system. Calibration of the PAN was done by synthesizing liquid standards using a strong acid nitration of the corresponding peracid. The PAN concentrations were found in the range of a few ppbv in the urban air and persistently less than a ppbv in the clean rural airs. Diurnal variations of PAN and O₃ were also observed consistently during the experiment with maxima occurring during the late daylight hours. While the positive dependency of O₃ production and PAN concentrations were observed in most occasion, the dependency became deviated significantly under changes in air masses.

Key words : PAN, photooxidants, NO_x, O₃, smog

1. 서 론

PAN은 1950년대 Stephens와 그의 동료연구자들의 스모그 생성시험에서 처음 확인된 광화학 2차

생성물질 (Stephens, 1969; Stephens *et al.*, 1956)이다. 그림 1에 PAN과 O₃의 생성과 관련된 광화학 반응의 모식도를 나타내었다. PAN의 전구물질인 PA (PeroxyAcetyl) 라디칼은 VOC에서 기원한 물질-특히 아세트 알데하이드와 ·OH의 반응이나, 아세톤의 광분해에 의해 또는 메틸비닐 키톤과 메타 클로레인의 반응에 의해 생성되는 물질로 반응성이 매우

* Corresponding author
Tel : +82-(0)2-880-6751, E-mail : krkim@tracer.snu.ac.kr

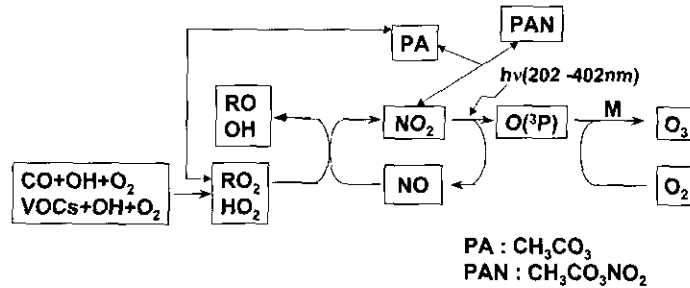


Fig. 1. The schematic reaction diagram of photochemically reactive species for O₃ and PAN formation.

우 높아 광화학 반응이 활발하게 진행되고 있는 오염된 대기에서 주로 생성된다 (Cox and Roffey, 1977). 따라서 PAN 역시 광화학적으로 오염된 대기에서만 유의할 만한 농도 수준으로 높아지게 된다. PAN은 열에 매우 약한 불안정한 화합물로 일반적으로 20°C에서 수명이 30분밖에 되지 않아 (Seinfeld와 Pandis, 1998) 광화학적 생성이 중단되게 되면 농도가 즉시 낮아지는 성질을 지닌다. 이러한 성질로 PAN농도 자체가 오염의 지시자의 역할을 하게 된다 (Singh *et al.*, 1985). PAN의 생성과정에서는 O₃의 생성에 중요한 전구물질인 peroxy 라디칼 및 NO₂의 소모원 역할을 하지만, 열분해가 될 경우는 역으로 peroxy 라디칼 및 NO₂의 공급원 역할을 하게 되어 O₃ 광화학 생성 모델에서 PAN에 대한 정량이 중요한 부분으로 인식되고 있다 (Frost *et al.*, 1998). 또한 기온이 낮아지면 PAN의 수명이 매우 길어지는데 (0°C에서 8시간) 이러한 성질로 인하여 오염지역에서 생성된 PAN이 차가운 자유대류권을 통해 청정지역으로 장거리 이동을 하게 되어 청정지역의 NO₂ 공급원이 되는 것으로 알려져 있다 (Singh *et al.*, 1986). 이러한 광화학적으로 중요한 성질로 인하여 PAN은 이미 많은 학자들에 의하여 분석이 이루어 졌고 (Singh *et al.*, 1985), 최근 들어서는 다양한 새로운 분석 방법들이 개발되고 있다 (Gaffney *et al.*, 1998; DeSantis *et al.*, 1996). 하지만 국내에서의 관련 연구는 아직 시작단계에 불과한 실정이다 (김세웅 등, 1999a, b; 정익훈 등, 1998). 본 연구는 오염지역 (서울대학교 관악캠퍼스)과 청정지역 (동해시 어달동 소재 서울대학교 동해해양연구센터)에서 PAN의 관측을 수행하고 동시에 측정된 NO_x, O₃ 자료와의 상관성 확인을 통해 우리 나라 대기 중 PAN

의 역할을 이해하기 위한 연구를 시도하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 GC-ECD 시스템의 구성

시료는 100 ml gas tight syringe (SGE Co. LTD., Australia)를 이용하여 관측지에서 수동으로 채취하였다. 그림 2에 PAN을 분석하기 위한 GC 시스템의 개요를 나타내었고 시스템의 사양을 그림 1에 정리하였다. 운반기체 (P-5 gas)에 의하여 7.4 cc의 샘플 루프에 채워진 시료는 분리관 (4.8% QF-1 Chromosorb G-AW DMCS 80/100, 1.2 m with 1/8" O.D. Teflon tube)에서 분리되어 ECD로 유입되게 된다. 시료가 지나는 모든 흐름길은 테플론 튜브를 이용 반응성이 강한 시료의 변질을 최소화 하고자 하였다. 이러한 분석 시스템을 이용하여 얻어진 대표적인 크로마토그램을 그림 3-A, B에 나타내었다. 그림 3A는 5.1 ppbv의 표준시료의 크로마토그램을, 그림 3B는 1.3 ppbv의 대기 시료의 크로마토그램을 나타내었다. 체류시간은 3.2분 대에서 결정되었다. PAN은 열에 의하여 쉽게 분해되기 때문에 피크의 동정을 위하여 표준시료에 열을 가하여 분석해 보아 피크가 없어지는가를 살펴보는 방법을 사용한다

Table 1. The specifications of GC system used in this study.

Column	4.8% QF-1 Chromosorb G-AW DMCS 80/100, 1.2 m with 1/8" O.D. Teflon tube
Sample Loop	7.4 cc, with 1/8" O.D. Teflon tube
GC	Shimadzu GC8A
Integrator	HITACHI D-2500
Oven Temp.	35°C
Detector Temp.	70°C

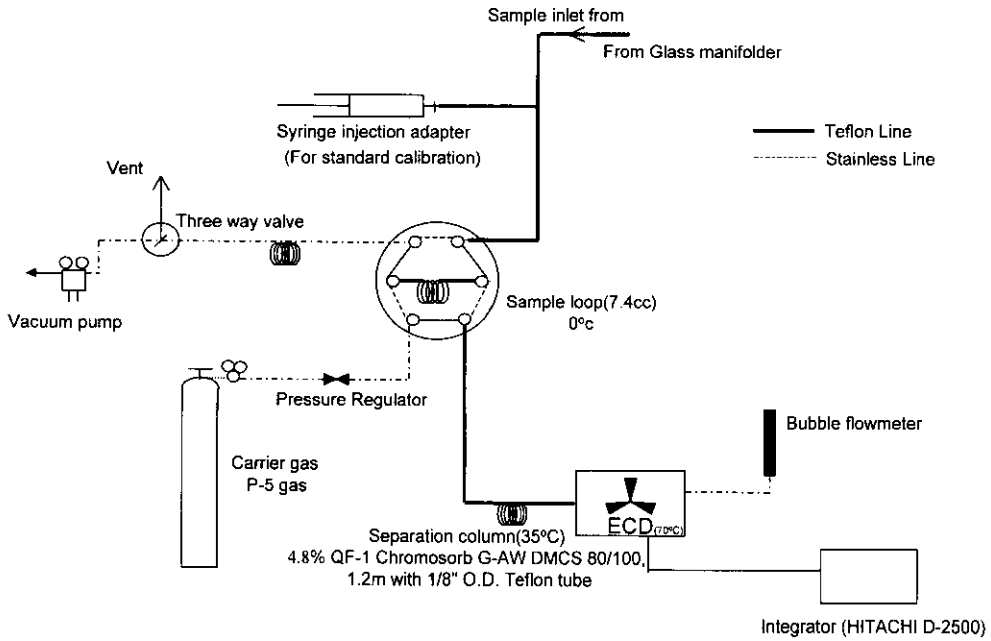


Fig. 2. The schematic diagram of GC-ECD system for PAN measurement.

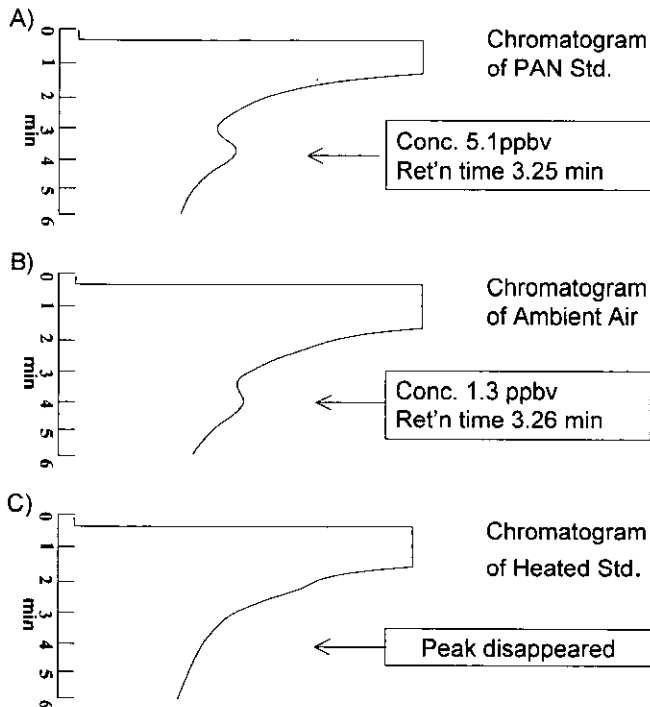


Fig. 3. A) The chromatogram of 5.1 ppbv standard B) The chromatogram of ambient sample; the concentration of ambient sample was 1.3 ppbv C) The figure showing the disappearance of PAN peak in heated standard.

(Singh and Salas, 1983). 그림 3C에 열을 가한 표준 시료의 분석시-프로판 토치를 이용하여 시료가 담겨진 주사기에 골고루 약 15초간 열을 가하였다.-크로마그램을 나타내었다. 열을 가한 경우 3.2분에 나타난 피크는 없어진 것을 알 수 있다.

2.2 표준시료의 제법

PAN의 표준시료의 제작에는 CH₃CHO/Cl₂/NO₂ 광분해 방법(Singh and Salas, 1983)과 가벼운 용매(light solvent)(Nielsen *et al.*, 1982), 무거운 용매(heavy solvent)(Gaffney *et al.*, 1984)를 이용한 방법이 있으나 CITE(Chemical Instruments Test Experiments) 관측 이후 안정성이 높고 제작이 간편한 무거운 용매를 이용하는 방법이 주로 쓰이고 있다(Gregory *et al.*, 1990). PAN의 표준시료는 n-tridecane과 질산 그리고 peracetic acid를 50:5:1의 비율로 순서대로 넣어주고 반응의 진행을 위하여 황산을 첨가하여 액상용액을 만든다. 이를 이용 확산 튜브(diffusion tube)를 만들어 검량하는 방법도 있으나(Gaffney *et al.*, 1984), 본 연구에서는 액상용액을 테들러 백(teddler bag, 5 L Alltech)에 일정량을 넣어 제로 에어(zero air)를 채워 넣은 후 -25°C 냉동보관을 하다가 관측당일 테들러 백 내의 공기를 일정량을 추출, 새로운 테들러 백에 제로 에어와 함께 넣어 이를 표준시료로 이용하였다. 이 테들러 백 내의 표준시료의 농도를 분석하기 위하여 350°C에서 동작하는 Mo-converter를 이용 PAN을 NO로 환원시켜 NO 분석기를 이용하여 정량하였다(Gregory *et al.*, 1990; Joos *et al.*, 1986). PAN 농도의 분석은 오전 10시에서 오후 6시 사이에서 30분 간격으로 진행하였다. 표준시료로의 검량은 오전 9시 30분과 오후 6시 30분에 행하여 검출기의 감응의 변화를 확인하여 선형적으로 보정하려 하였으나, 전 관측일에 걸쳐 오전과 오후사이에 감응의 차이는 거의 없었다.

2.3 분석의 정밀도

기기의 정밀도 확인을 위하여 1.4 ppbv의 PAN 표

준시료를 제작, 10회에 걸쳐 중복하여 분석하여 시스템의 정밀도를 확인하였으며 그 실험의 결과를 표 2에 정리하였다. 이 실험을 통해 확인한 시스템의 정밀도는 약 10.6%이며, 이는 Singh *et al.*(1990)에서의 10%와 거의 비슷한 수준이다. 검량에 사용한 NOx 분석기의 불확도는 20%이므로 이를 고려한 PAN 분석결과와 총 불확도는 24%이다. 불확도 역시 Singh *et al.*(1990)과 비슷한 수준(20%)이다.

2.4 선형성

2-2의 표준시료 제작법을 이용 농도가 다른 표준시료 4가지를 준비하여 각각의 분석을 통해 얻은 검량선을 그림 4에 나타내었다. 이에 대한 분석결과를 그림 4에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 시스템의 R²값은 0.995이다. 이는 PAN이 매우 불안정한 물질임을 감안할 때 좋은 선형성으로 판단된다.

2.5 기타 반응성 미량기체의 측정

PAN의 자료와 기타 반응성 미량기체와의 상관성 확인을 위하여 NO, NO₂, O₃의 분석을 수행하였다.

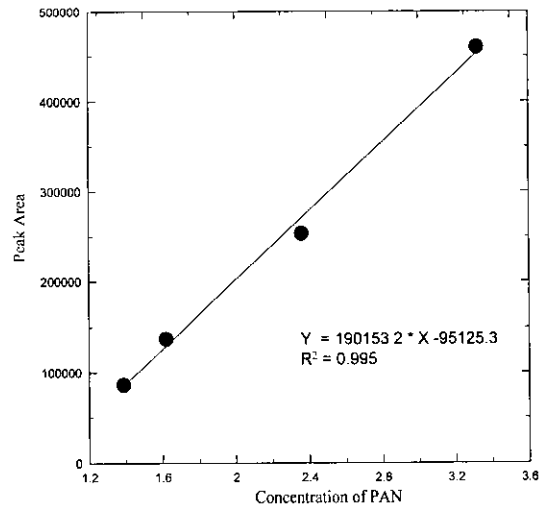


Fig. 4. The result of linearity test of GC-ECD system for PAN analysis.

Table 2. Results of precision tests for PAN analysis.

Trial	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Avg.	St. Dev.	St. Err.(%)
Peak area	62,661	58,843	64,606	56,316	47,414	48,355	57,734	50,664	60,158	51,454	55,820	6,036	10.6

분석기로는 Thermo Environmental Instrument Inc.의 C series를 사용하였다. 펌프를 이용 지속적으로 시료를 유리 분기관(manifold)으로 빨아들이고 이를 각각의 분석기로 나누어 들어가게 시스템을 구성하였다. 시스템의 검량법 및 분석법에 대한 자세한 소개는 김세웅 등(1999c)에 되어 있다.

3. 결 과

서론에서 언급한 바와 같이 광화학적 오염과 청정으로 대별되는 두 지역 서울과 동해에 대하여 99년 봄, 여름철 NO, NO₂, O₃, PAN에 대한 관측을 수행하였다. 서울의 관측점인 서울대학교 관악캠퍼스의 자연과학관(19동)은 동, 서, 남쪽은 관악산으로 둘러 쌓여 있고 북쪽으로 도심지가 분포해 있지만 차량소음이 많은 도로와는 약 1 km 가량의 거리가 떨어져 있어 직접적인 오염물질의 영향이 적은 곳이다. 또한 동해의 서울대학교 동해임해 연구센터는 동쪽으로는 바다가 접해있고 서쪽으로는 구룡이 인접한 청정한 지역이다. 관측자료 중 연구의 대상으로는 광화학 반응이 활발하게 일어날 수 있는 맑은 날의 자료만을 이용하였다. 서울의 경우 4월 말경부터 6월 초순까지의 관측자료 중 9일(4월 27일, 4월 29일, 4월 30일, 5월 1일, 5월 21일, 5월 28일, 5월 31

일, 6월 7일, 6월 9일)의 자료를 이용하였으며, 동해의 경우 7월 말경부터 8월 중순까지의 관측자료 중 5일의 자료를 이용하였다.

3.1 NO, NO₂, O₃

서울의 연구 대상일 9일 중 일중 오존생성량-오존의 농도가 높아진 오후 2시에서 4시 사이의 평균 오존의 농도에서 오전에 오존의 농도가 높아지기 이전인 8시에서 10시 사이의 평균 오존농도를 뺀 값-을 기준으로 40 ppbv 이상인 날을 광화학적으로 오염된 날(4월 29일, 4월 30일, 5월 21일, 5월 31일, 6월 9일)로 그리고 그 미만인 날(4월 27일, 5월 1일, 5월 28일, 6월 7일)을 그렇지 않은 날로 분류하였고, 광화학적으로 오염된 날과 그렇지 않은 날의 NO, NO₂, O₃ 자료의 2시간 평균 일변화를 그림 5-A, B에 나타내었다. 그림 5A에 나타낸 서울에서 광화학적으로 오염된 날의 NO, NO₂, O₃의 일변화를 살펴보면, 출근시간대(오전 8시를 전후로 한)에서 광화학 1차 오염물질인 NO, NO₂의 급격한 농도증가가 보이고, 광화학이 활발한 오후 시간에 O₃의 농도의 높은 증가가 보인다. 반면 서울에서 광화학적 오염이 심하지 않은 날의 경우(그림 5B) 출근시간대의 NO, NO₂ 농도의 발달이 상대적으로 작게 나타나며 오후 시간에서의 O₃ 농도의 발달 역시 낮게

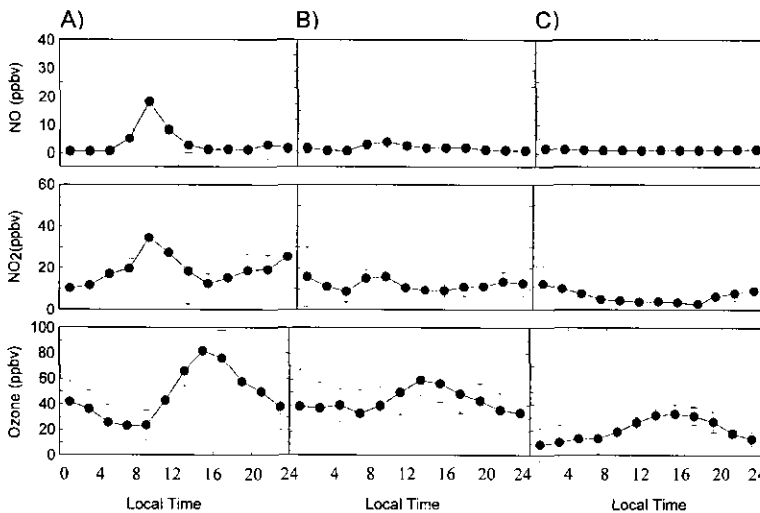


Fig. 5. The 2 hour averaged diurnal variation of NO, NO₂, O₃ (A) for 5 days of daily O₃ production higher than 40 ppbv in Seoul B) for 4 days of O₃ production lower than 40 ppbv in Seoul. C) during the whole measurement period in Dong-Hae.

나타나고 있다. 그림 5C에 나타난 동해에서 NO, NO₂, O₃ 관측자료의 경우, 일차오염물질인 NO, NO₂의 경우 서울보다 현저히 낮은 농도를 보이고 있으며 서울에서 보이는 출근시간대에서의 농도발달이 보이지 않고 있다. O₃의 경우 광화학이 활발한 오후 시간대에서 농도의 증가가 보이고 있으나, 오후 시간대에서 갖는 평균농도 40 ppbv 정도는 일반적으로 청정지역에서 가질 것으로 예측되는 값이다(김경렬과 이강웅, 1997).

3. 2 PAN

서울에서 3-1의 분류에 의해 광화학적으로 오염된 날과 그렇지 않은 날 그리고 동해에서 관측된 대표적인 PAN의 일변화를 O₃, NO₂의 농도변화와 함께 그림 6에 나타내었다. PAN의 일변화 양상은 전반적으로 오존의 농도와 그 변화 추이를 같이한다. 또한 아침과 저녁과 같이 광화학이 활발치 않은 시간대에는 거의 0에 가까운 농도를 보이는데 이는 서론에서 언급한 바와 같이 PAN이 광화학적으로 민감하다는 사실을 증명한다. Mexico City와 같이 광화학적 오염이 심각한 지역에서도 비슷한 일변화 양상을 보이는 것으로 알려져 있다(Gaffney *et al.*, 1999; Gaffney *et al.*, 1997). 그림 6A에 나타난 오염된 날(6월 9일)의 경우 오후에 PAN의 농도가 5 ppbv 이상의 값을 보여(6.3 ppbv) 초여름에 이미 서울의 대기가 광화학적으로 오염된 상태임을 보여준다. 이 정도의 농도는 도시지역이나 인접한 지역에서 발견되는 농도와 유사한 값이지만 1970년대의 Los Angeles나 최근의 Mexico City 등과 같이 아주 광화학적 오염이 심각한 지역에서 발견되는 수준보다는 작다. 반면 그림 6B에 나타난 광화학 오염이 심하지 않은 날(6월 7일)의 경우 2.0 ppbv(1.7 ppbv) 이하의 값을 보여 오염된 날의 값과 명확한 농도의 차이를 보여준다. 그림 6C에 나타난 동해에서 관측된 대표적인 PAN의 일변화를 살펴보면, PAN의 농도는 전반적으로 매우 낮게 나타나고 있으며, 오후 1시를 전후해 보이는 최대 농도는 0.2 ppbv 정도로 서울보다 약 30배 정도 낮은 값을 보이고 있다. 이와 같은 농도는 최근 일본열도의 청정지역에서 지난 10년간 관측된 PAN과 거의 같은 수준이다(Watanabe *et al.*, 1998). 같은 광화학 생성물인 O₃의 농도가 서울과 동해에서 약 2배 정도의 차이를 보

이는 것과 비교해 볼 때 서론에서 언급했던 광화학 지시자료의 PAN 성질이 잘 드러난 결과로 생각된다. 또한 동해 오후 시간대에서 O₃의 농도는 서울에서 광화학 오염이 심하지 않은 날의 평균(그림 6B)과 유사한 값을 보이지만 PAN의 경우 약 10배 정도의 농도차를 보여 광화학적 청정지역과 오염지역의 구분을 명확하게 하는 지시자 역할을 하였다.

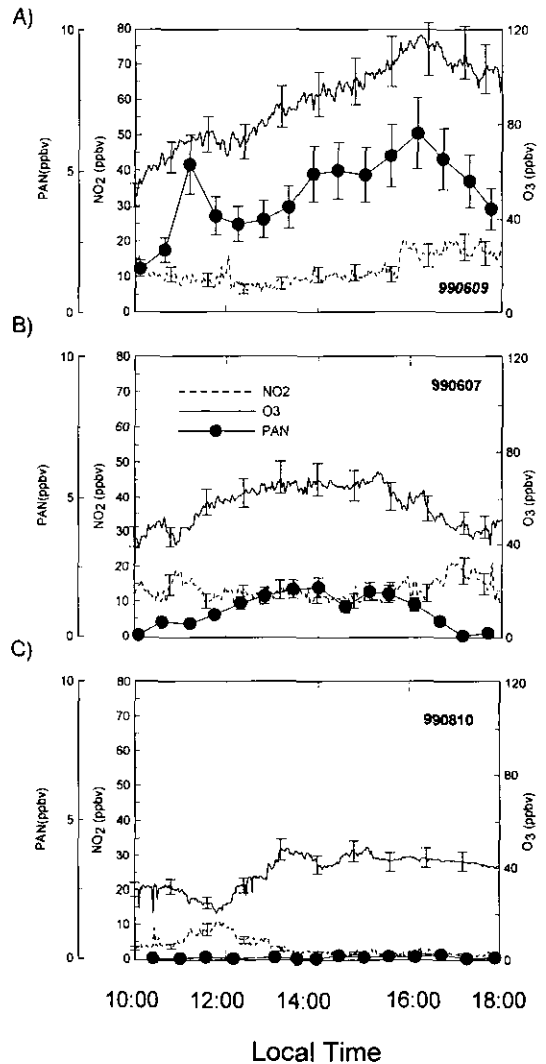


Fig. 6. The typical daytime variation of PAN, NO₂, and O₃ A) in high photochemical O₃ production day in Seoul. B) in low photochemical production day in Seoul. C) in Dong-Hae. The vertical bars indicate the analytical uncertainties in measurements.

4. 고찰

4.1 PAN과 NO_x, O₃와의 상관관계

PAN의 광화학적 성질에 대한 이해를 위해 동시에 측정된 NO_x 및 O₃와의 상관관계를 조사하였다. NO_x는 PAN의 전구물질로서 이들의 상관성은 NO_x가 PAN의 생성에 어느 정도 기여 할 수 있을지에 대한 정보를 제공해 줄 것으로 기대된다. 또한 같은 광화학 최종산물이지만 그 생성과정 및 성질이 다른 O₃와의 상관성 확인은 그림 1에 보인 복잡한 광화학 반응 과정에 대한 단서를 제공할 것으로 기대되며 특히 광화학 모델에서의 계산 값과의 비교를 통해 광화학 모델의 연산 과정 및 계산 알고리즘의 평가에도 활용될 것으로 생각된다.

그림 7A에 서울 관측자료의 NO_x, O₃ 일중 생성량, PAN의 오후 시간에의 농도 평균값을 각 관측일에 대하여 도시하였다. NO_x의 경우 아침 출근시간대의 농도 증가가 광화학적 반응 산물인 O₃와 PAN에 미치는 영향을 알아보기 위해 오전 7시 30분에서 9시 30분 사이의 평균값을 비교의 자료로 사용하였다. 전반적으로 세 인자들은 상호 양의 상관관계를 보이고 있지만 그 관계는 선형적이지 않다. O₃의 일중 생성량과 PAN의 관계에서 보이는 비선형성은 그 생성 메커니즘이 다른데서 오는 것으로 생각되며, 전구물질 NO_x와 광화학 최종산물 O₃, PAN 간의 비선형성은 화학 반응 측면에서 보면 그림 1에 나타낸 데로 NO_x 이외의 다른 중요한 전구물질

인 VOCs의 영향으로 생각되며 기상학적으로 보면 풍향 및 풍속의 영향을 받는 air-mass의 광화학적 연령에 따른 영향으로 생각된다. 특히 1차 오염물질과 2차 오염물질사이의 비선형성에 대한 연구는 O₃ 광화학 모델에서 중요한 위치를 차지하고 있어서 (Lin and Liu, 1988) 보다 광범위한 자료의 축적이 필요할 것으로 생각된다. 그림 7B에 동해에서의 NO_x, O₃ 일중 생성량, PAN의 오후시간에서의 평균농도 값을 나타내었다. 그림 5C에서 알 수 있듯 동해에서는 출근시간대의 NO_x의 농도증가가 보이지 않았기 때문에 PAN의 관측시간인 오전 10시에서 오후 6시까지의 평균을 비교의 대상으로 이용하였다. 그림 7B를 보면 8월 13일을 전후로 세 가지 인자의 변화양상이 달라지고 있음을 확인할 수 있다. 8월 13일 이전에는 서울과 같이 새가지 인자가 서로 양의 상관관계를 갖고 있지만, 13일을 포함하여 그 이후에는 O₃의 일중 생성량이 거의 0에 가까운 값을 갖으며 다른 두 변수는 서로 상관관계를 보이지 않고 있다. 이의 원인에 대하여 살펴보기 위하여 대기중의 Na⁺ 이온에 대한 분석을 수행하였다. Na⁺는 해수 중에 가장 많이 들어있는 성분 중 하나로 해안지역 대기에서 해양대기의 영향의 지시자 역할을 할 수 있는 성분이다. 그림 8-A, B에 8월 11일과 8월 14일 측정된 대기 중의 Na⁺ 이온의 일변화를 나타내었다. 14일의 자료는 11일의 자료에 비해 하루종일 상대적으로 높은 Na⁺ 이온의 농도를 보이고 있다. 그림에 나타내지는 않았지만 13일의 경우도 마찬가지로 다른 날에 비해 Na⁺의 농

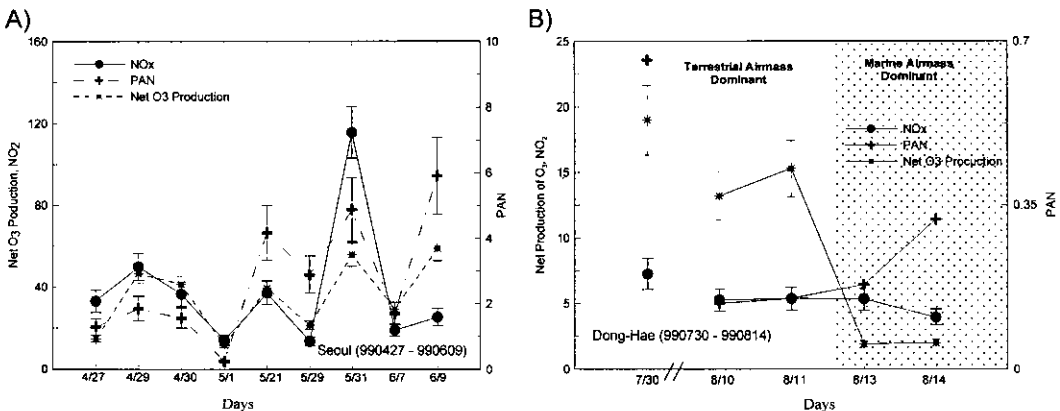


Fig. 7. The averaged NO_x, O₃ production and PAN plotted during the whole monitoring period at A) Seoul B) Dong-Hae.

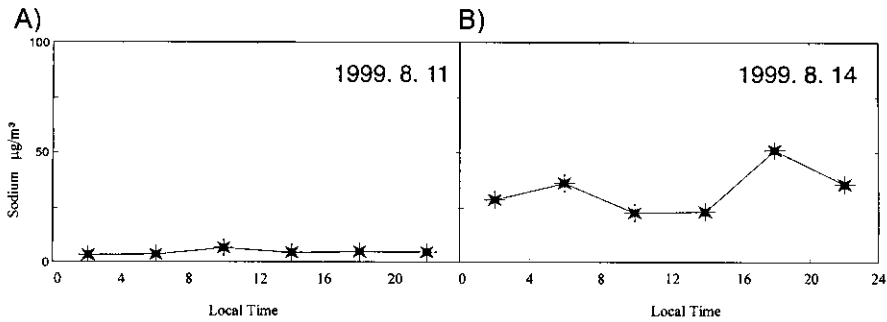


Fig. 8. The daily variations of sodium concentration A) at 11th of August, 1999 during the low PAN concentration episode B) at 14th of August, 1999 during the high PAN concentration episode.

도가 높게 나타났다. 즉 13, 14일의 경우 다른 날에 비해 상대적으로 해양대기의 영향을 많이 받은 것으로 생각된다. 고농도의 Na^+ 를 포함한 해양대기의 일반적인 특성을 고려할 때 이는 광화학적으로 반응이 상당부분 진행된 (Photochemically aged) 상태의 대기를 13, 14일 관측한 것으로 생각되며 이러한 이유로 O_3 의 일 중 생성량이 거의 0인 것으로 생각된다.

4. 2 PAN의 농도자료를 통한 Mo-converter의 성능에 대한 고찰

본 연구에서 사용되었을 뿐만 아니라 NO_2 관측용으로 많이 이용되는 Mo converter는 PAN이나 HNO_3 등과 같은 NO_y 종을 거의 혹은 일부 NO 로 환원시킬 수 있기 때문에 NO_2 를 과도하게 산정할 가능성이 있다. 이러한 문제의 대안으로 photolytic converter¹⁾를 이용하는 방법이 있으나 아직 실용화 되어 있지 않아 EPA역시 Mo-Converter를 이용하여 구한 NO_2 의 값을 광화학 모델에 사용하는 것을 인정하고 있다 (US EPA, 1993). 특히 PAN의 경우는 다른 NO_y 종들에 비해 열에 의하여 상대적으로 쉽게 NO_2 와 PA radical로 분해되기 때문에 Mo-converter에서 상대적으로 높은 환원을 보였을 것으로 예상되므로 관측된 PAN 자료와 Mo-converter로 측정된 NO_2 자료의 상호 비교를 통해 Mo-converter의 성능에 대한 정량적인 평가가 가능할 것으로 생각된다. 그림 9에 봄-여름의 서울자료에 대해 $[\text{PAN}]/[\text{NO}_2]$ 을 전 관측일에 대하여 도시한 그래프

를 나타내었다. 전체적으로 보면 $[\text{PAN}]/[\text{NO}_2]$ 의 비는 10% ($\pm 12\%$)로 나타났으나 4월 27일~5월 1일 사이에서는 대체로 10%보다 작은 값을 나타내었고 상대적으로 광화학 반응이 활발한 5월 21일~6월 9일 사이에서는 PAN의 농도가 매우 높고 올라가는 경우 20%를 넘어서는 경우도 발견되며 특히 6월 9일의 경우 60%에 육박하는 값도 보이고 있다. 그림 10에는 동해에서의 전 관측일 동안의 $[\text{PAN}]/[\text{NO}_2]$ 의 일변화를 나타내었다. 평균적으로는 5.49 ($\pm 4.85\%$) 정도로 서울보다 낮은 값을 보였으며 비가 아주 큰 경우도 20%를 넘지 않았다. 일반적으로 NO_y 로 분류되는 화학종은 NO_x , N_2O_5 , NO_3^- , NO_2^- , HNO_3 , peroxyxynitrate, PAN, 기타 organic nitrate, 기타 에어로졸 nitrate를 아우르는 -NO가 배출된 이후 여러 반응에 의해 기체상태로 존재하는 모든 화학종-매우 큰 개념이지만 농도비로 보면 NO_x , PAN, HNO_3 가 거의 대부분을 차지하는 것으로 알려져 있다 (Parrish *et al.*, 1993; Atlas *et al.*, 1992; Ridley *et al.*, 1990; Fahey *et al.*, 1986). NO_x 의 배출원에서 매우 멀리 떨어져 air mass의 광화학적 연령 (photochemical age)이 매우 클 것으로 예상되는 Mauna Loa에서는 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_y]$ 가 20% 내외 $[\text{PAN}]/[\text{NO}_y]$ 가 10%내외 $[\text{HNO}_3]/[\text{NO}_y]$ 가 40% 내외 나머지가 기타 유기 질산류로 관측되었지만 (Atlas *et al.*, 1992), 이는 air mass가 거의 광화학적으로 완전히 반응이 끝난 상태에서 관측된 극단적인 경우이고 일반적으로 광화학 반응이 상당히 진행된 청정지역에서는 $[\text{PAN}]/[\text{NO}_y]$ 가 12~25%, $[\text{HNO}_3]/[\text{NO}_y]$ 25~40% 정도로

¹⁾ 300~430 nm의 강한 빛을 쬐어 NO_2 를 NO 로 광해리될 시켜 분석하는 converter.

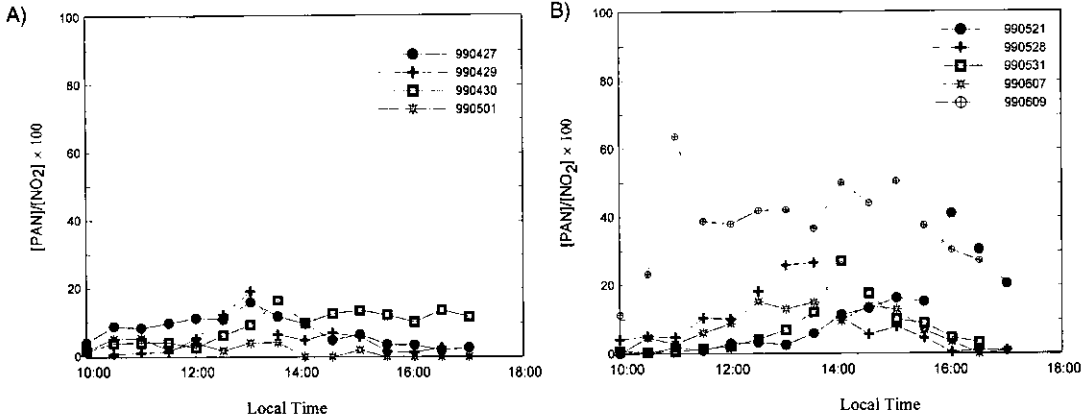


Fig. 9. The daily variations of ratios of [PAN]/[NO₂] in Seoul during the period A) from April 27th to May 1th B) from May 21th to June 9th. The numbers in legends show the year, month, and days of measurements.

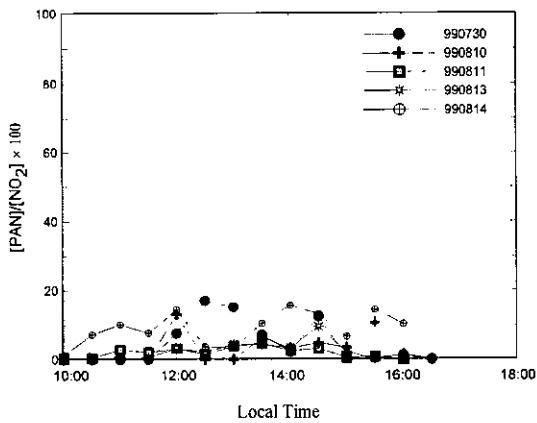


Fig. 10. The daily variations of ratios of [PAN]/[NO₂] at Dong-Hae during the period from June 30th to August 14th.

이외의 나머지 50~60%는 NO_x로 알려져 있다 (Parrish *et al.*, 1993). HNO₃의 경우 위에서 언급한 지역은 광화학 반응의 진행이 거의 완료된 아주 청정한 지역을 대상으로 연구지로 삼고 있어 본 연구에서 HNO₃가 NO₂ 분석의 교란물질로 작용하는 정도는 위에서 언급한 퍼센티지보다는 상당히 낮을 것으로 예측된다. 그러나 Mo-converter를 이용한 NO₂의 농도 측정치는 PAN에 의한 교란만 가정한다 하더라도 평균적으로 약 5~10%, 광화학 반응이 활발한 시간대에서는 약 20% 가량, 몇몇 극단적인 경우에서는 50% 이상의 과 추정의 가능성이 존재

한다. 따라서 현재 우리 나라에서 대부분의 측정장비에 채용되고 있는 Mo-converter에 대한 주의가 필요할 것으로 생각된다.

5. 결 론

오염지역인 서울과 청정지역인 동해에서 PAN 및 NO, NO₂, O₃에 대한 분석을 수행한 결과 PAN을 통해 대도시 지역과 청정지역에서의 광화학적 특성을 구분할 수 있었다. 서울의 경우 5월 말에서 6월 초에 이미 5 ppbv 이상의 PAN이 관측되었으며 이와 같은 농도는 일반적으로 광화학적 오염이 심한 대도시 지역에서 관측되는 값의 범위이다. 하지만 본 연구가 수행된 시기가 광화학적으로 가장 활발한 시기가 아니기 때문에 광화학적으로 더욱 활발한 반응이 일어나는 7, 8월 경의 농도는 이보다 훨씬 높을 것으로 추정된다. 동해에서 관측된 PAN의 경우 전반적으로 매우 낮으면서 오후 1시를 전후해 0.2 ppbv 정도에서 최대 농도를 보였다. 이는 서울보다 약 30배 정도 낮은 값이다. 이와 같은 농도는 동북아시아 지역의 청정지역에서 관측된 PAN과 거의 같은 수준이다. 특히 청정지역인 동해에서는 air mass의 영향에 따라 오염지역에 영향 및 청정지역의 영향을 교차하여 받는 것으로 확인하였다. 본 연구에서는 PAN의 시료 채취 및 표준시료의 정량을 일부 수작업으로 수행하였는데 보다 장기적인 관측을 위해서는 자동화가 필요할 것이며 PAN

의 중요한 전구물질인 VOC에 대한 실측도 병행해야 할 것으로 생각된다. 또한 현재까지 축적된 자료를 통하여 광화학 모델에 대한 평가작업이 앞으로의 과제이다.

사 사

본 연구는 한국학술진흥재단 대학부설 연구소과제(1997-005-H00036)에 의하여 수행된 것입니다.

참 고 문 헌

- 김경렬, 이강용(1997) 화학으로 보는 오존의 두 얼굴, 화학 세계, 37(8), 57-60.
- 김세용, 이강용, 김경렬(1999a) GC-ECD를 이용한 PAN (Peroxyacetyl Nitrate)의 정량분석에 대한 연구, 1999년 춘계 대기환경학회 학술대회 초록집, 111-112.
- 김세용, 이강용, 김경렬(1999b) 반응성 미량 기체 (NO, NO₂, O₃, PAN)의 농도 측정을 통한 오염지역과 청정지역의 광화학 상태에 대한 비교연구, 1999년 추계 대기환경학회 학술대회 초록집, 305-306.
- 김세용, 김기현, 김기현, 김진석, 이강용, 김경렬, 문동민, 김필수, 손동헌(1999c) 현장측정에 기초한 대기오염물질의 측정방식에 대한 비교연구-주요 기준 오염물질을 중심으로, 한국대기환경학회지, 15(4), 403-415.
- 정익훈, 남은실, 윤균덕, 공부주, 동종인(1998) 대기 중 Peroxyacetyl nitrate (PAN)의 측정분석 방법에 관한 연구, 1998년 춘계 대기보전학회 학술대회 초록집, 104-105.
- Atlas, E.L., B.A. Ridley, G. Hübler, J.G. Walega, M.A. Carroll, D.D. Montzka, B.J. Huebert, R.B. Norton, F.E. Grahek, and S. Schauffler(1992) Partitioning and budget of NO_y species during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment, J. of Geophy. Res., 97, 10,449-10,462.
- Cox, R.A. and M.J. Roffey(1977) Thermal decomposition of peroxyacetyl nitrate in the presence of nitric oxide, Environ. Sci. and Technol., 11, 900-906
- De Santis, F., I. Allegrini, P. Filippo, and D. Pasella(1996) Simultaneous determination of nitrogen dioxide and peroxyacetyl nitrate in a ambient atmosphere by carbon-coated annular diffusion denuder, Atmos. Environ., 30, 2637-2645.
- Fahey, D.W., G. Hübler, D.D. Parrish, E.J. Williams, R.B. Norton, B.A. Ridley, H.G. Singh, S.C. Liu, and F.C. Fehsenfeld(1986) Reactive nitrogen species in the troposphere: Measurements of NO, NO₂, HNO₃, Particulate Nitrate, Peroxyacetyl Nitrate (PAN), O₃, and Total Reactive Odd Nitrogen(NO_y) at Niwot Ridge, Colorado, J. of Geophy Res, 97, 10,449-10,462
- Frost, G.J., M. Trainer, G. Allwine, M.P. Buhr, J.G. Calvert, C.A. Cantrell, F.C. Fehsenfeld, P.D. Goldan, J. Herwehe, G. Hübler, W.C. Kuster, R. Martin, R.T. McMillen, S.A. Montzka, R.B. Norton, D.D. Parrish, B.A. Riedley, R.E. Shetterm J.G. Walega, B.A. Watkins, H.H. Westberg, and E.J. Williams(1998) Photochemical ozone production in the rural southeastern United States during the 1990 Rural Oxidants in the Seouthern Environment (ROSE) program, J. of Geophy Res, 103, 22,491-22,508
- Gaffney, J.S., R. Fajer, and G.I. Senum(1984) An improved procedure for high purity gaseous peroxyacetyl nitrate production: use of heavy lipid solvents, Atmos. Environ., 18, 215-218.
- Gaffney, J.S., N.A. Marley, and P.V. Doskey(1997) Mexico City Peroxyacetyl Nitrate and hydrocarbun measurement, Monthly Update Atmospheric Chemistry Program, 8, 1-2.
- Gaffney, J.S., R.M. Bornick, Y.-H. Chen, and N.A. Marley(1998) Capillary gas chromatographic analysis of nitrogen dioxide and PANS with luminol chemiluminescent detection, Atmos. Environ., 32, 1445-1454.
- Gaffney, J.S., N.A. Marley, M.M. Cunningham, and P.V. Doskey(1999) Measurements of peroxyacetyl nitrates (PANS) in Mexico City: implications for megacity air quality impacts on regional scales, Atmos. Environ., 33, 5003-5012.
- Gregory, G.L., J.M. Hoell, B.A. Ridely, H.B. Singh, B. Gandrud, L.J. Salas, and J. Shetter(1990) An intercomparison of airborne PAN measurement, J. of Geophy. Res., 95, 10,077-10,087.
- Joos, L.F., W.F. Landolt, and H. Leuenberger(1986) Calibration of Peroxyacetyl Nitrate measurements with an NO_x analyzer, Environ. Sci. Technol., 20, No. 12, 1269-1272.
- Lin, X, M. Trainer, and S.C. Liu,(1988) On the nonlinearity of the tropospheric ozone production, J. of Geophy.

- Res., 93, 15,879-15,888.
- Nielsen, T., A.M. Hansen, and E.L. Thomsen (1982) A convenient method for preparatin of pure standards of peroxyacetyl nitrate for atmospheric analyses, *Atmos. Environ.*, 16, 2447-2450
- Parrish, D.D., M.P. Buhr, M. Trainer, R.B. Norton, J.P. Shimshock, F.C. Fehsenfeld, K.G. Anlauf, J.W. Bottenheim, Y.Z. Tang, H.A. Wiebe, J.M. Roberts, R.L. Tanner, L. Newman, V.C. Bowersox, K.J. Olszyna, E.M. Bailey, M.O. Rodgers, T. Wang, H. Berresheim, U.K. Roychowdhury, and K.L. Demerjian (1993) The total reactive oxidized nitrogen levels and the partitionig between the individual species at sic rural sites in eastern north America, *J. of Geophy. Res.*, 98, 2927-2939.
- Ridley, B.A., J.D. Shetter, B.W. Gandrud, L.J. Salas, H.B. Singh, M.A. Carroll, G. Hübler, D.L. Albritton, D.R. Hastie, H.I. Schiff, G.I. Gackay, D.R. Karechi, D.D. Davis, J.D. Brandshaw, M.O. Rodgers, S.T. Sandholm, A.L. Torres, E.P. Condon, G.L. Gregory, and S.M. Beck (1990) Ratio of Peroxyacetyl Nitrate to active nitrogen observed during aricraft flights over the eastern pacific oceans and continental United States, *J. of Geophy. Res.*, 95, 10,179-10,192.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2nd ed, pp.282-284 John Wiley and Sons, INC, New York.
- Singh, H.B. and L.J. Salas (1983) Methodology for the analysis of peroxyacetyl nitrate (PAN) in the unpolluted atmosphere, *Atmospheric Environment*, 17, 1507-1516.
- Singh, H.B., E. Condon, J. Vedder, D. O'Hara, B.A. Rideley, B.W. Gandrud, J.D. Shetter, L.J. Salas, B. Huebert, G. Hübler, M.A. Carroll, D.L. Albritton, D.D. Davis, J.D. Bradshaw, S.T. Sandholm, M.O. Rodgers, S.M. Beck, G.L. Gregory, and P.J. LeBel (1990) Peroxyacetyl nitrate measurements during CITE2: atmospheric distribution and precursor relationships, *J. of Geophy. Res.*, 95, 10, 163-19, 178.
- Singh, H.B., L.J. Salas, B.A. Ridley, J.D. Shetter, N.M. Donahue, F.C. Fehsenfeld, D.W. Fahey, D.D. Parrish, E.J. Williams, S.C. Liu, G. Hübler, and P.C. Murphy (1985) Relationship between peroxyacetyl nitrate and nitrogen oxides in the clean troposphere, *Nature*, 318, 347-349.
- Singh, H.G., L.J. Salas, and W. Viezee (1986) Global distribution of peroxyacetyl nitrate, *Nature*, 321, 588-591.
- Stephens, E.R. (1969) The formation reactions and properties of peroxyacetyl nitrates (PANs) in photochemical air pollution. *Adv. Environ. Sci.*, 1, 119-146.
- Stephens, E.R., P.L. Hanst, R.C. Doerr, and W.E. Scott (1956) Reactions of nitrogen dioxide and organic compounds in air. *Ind. Engng. Chem.*, 48, 1498-1504.
- U.S. Environmental Protection Agency (1993) Code of Federal Regulations. Title 40, Pard 58, Subpart E., Washington, D.C. Office of Federal Register, February 12.
- Watanabe, I., M. Nakanishi, J. Tomita, S. Hatakeyama, K. Murano, H. Mukai, and H. Bandou (1998) Atmospheric peroxyacy nitrates in urban/remote sites and the lower troposphere around Japan, *Environ. Pollut.*, 102, 253-261.