

## 실시 측정시스템을 활용한 실내 환경에서 HONO 농도 조사

### Application of an In-situ Measurement System to Determine HONO Levels in an Indoor Environment

홍진익 · 이재훈 · 박승식<sup>1)\*</sup>

광주과학기술원 환경공학과, <sup>1)</sup>전남대학교 환경공학과

(2006년 10월 9일 접수, 2007년 2월 6일 채택)

Jin Hee Hong, Jai Hoon Lee and Seung Shik Park<sup>1)\*</sup>

*Department of Environmental Science and Engineering,  
Gwangju Institute of Science and Technology (GIST)*

<sup>1)</sup>*Department of Environmental Engineering, Chonnam National University*

(Received 9 October 2006, accepted 6 February 2007)

#### Abstract

We developed an in-situ analyzer to understand the HONO levels in indoor environments. The in-situ measurement system utilizes a diffusion scrubber and luminol chemiluminescence to measure the HONO concentration with time resolution of 4-minute. Concentrations of NO, NO<sub>2</sub>, and HONO were determined at an indoor air of an apartment for 9 days using the developed in-situ analyzer. Indoor HONO concentrations were highly elevated when a gas range was operated. Enhancements of the indoor NO, NO<sub>2</sub>, and HONO concentrations during combustion indicate that the observed indoor HONO was formed by direct emission. In addition to the direct emission, the indoor HONO was partially generated from heterogeneous reactions of NO<sub>2</sub> on indoor surfaces, which was supported by strong relationships between peak NO, NO<sub>2</sub>, and HONO concentrations, high HONO/NO<sub>2</sub> ratio and a weak correlation between NO and HONO concentrations. Additionally, three combustion experiments during the whole measurement period were performed to investigate the effects of unvented and vented gas burning on the HONO, NO, and NO<sub>2</sub> concentrations and their decay. The decay rate of the HONO concentration was significantly less than the NO and NO<sub>2</sub> decay rates for all the experiments, indicating that the lifetimes of trace nitrogen species in indoor environment varied in the order approximately HONO > NO<sub>2</sub> > NO.

**Key words** : Nitrous acid, Indoor environment, Diffusion scrubber, Luminol chemiluminescence, Gas burning

#### 1. 서 론

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)62-530-1863, E-mail : park8162@chonnam.ac.kr

아질산(HONO)은 대기 중 OH 라디칼 및 광화학

스모그의 생성을 야기시키는 연쇄 메커니즘의 개시제로서 대기화학에서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 또한, HONO는 사람의 호흡기 계통을 통해 유입 시 인체 내 반응으로 인해 강력한 발암물질인 니트로사민(nitrosamines)을 생성할 수 있는 것으로 알려져 있다(Febo and Perrino, 1991; Pitts, 1983). 대기 중 HONO는 차량 배출가스와 같은 연소과정(Kurtenbach *et al.*, 2001; Kirchstetter *et al.*, 1996; Pitts *et al.*, 1984) 및 생체소각(biomass burning) 과정(Park *et al.*, 2004; Rondon and Sanhueza, 1989)을 통해 직접적으로 배출되기도 하지만, 건물, 지표면, 또는 대기 에어로졸 표면에서 NO<sub>2</sub>와 수분의 비 균일반응을 통해 2차적으로 생성(Park *et al.*, 2004; Reisinger, 2000; Andres-Hernandez *et al.*, 1996; Harrison *et al.*, 1996)되는 것으로 조사 되었다. 현재까지 HONO 관련연구는 도시지역, 시외지역 및 청정지역의 일반대기환경에서 HONO 농도를 거의 실시간으로 모니터링 하여 대기 광화학 모델의 기본 자료로 활용하거나, 표면에서 NO<sub>2</sub>와 수분과 관련된 비 균일 반응을 통한 HONO 생성에 관심을 갖고 연구가 주로 수행되어 왔다.

그러나 최근, 인간의 활동 중 80~90%의 시간을 보내는 실내에서 공기질에 대한 관심이 증대되면서 인간의 건강에 미치는 실내 오염물질의 영향을 이해하기 위해 실내 공기질을 평가하기 위한 연구들이 국내·외에서 수행(백성욱과 박상곤, 2004; 정상진과 장재철, 2004; Lee *et al.*, 2002; 백성욱과 김윤신, 1998; Lee *et al.*, 1997; Febo and Perrino, 1991; Brauer *et al.*, 1990)되고 있는 상황이지만, HONO 관련연구는 실내 환경에서 질소화합물에 대한 관심 부재와 모니터링 프로그램에 일반적으로 사용된 측정기법들의 측정한계로 인해 활발한 연구는 진행되지 못하였다. Pitts *et al.* (1985, 1989)은 광 투과 흡수 방식인 DOAS(Differential Optical Absorption Spectroscopy) 측정기법을 사용해 실내 환경에서 HONO 발생 가능성을 최초로 제시하였으며, Brauer *et al.* (1990)은 주거용 빌딩의 실내 환경에서 디누더 측정법과 화학 발광법을 이용한 연속적인 측정시스템을 구성하여 HONO의 생성 및 소멸에 관한 연구를 수행하였으며, 환기를 시키지 않은 상태에서 가스연료 연소 시 실내 HONO 농도는 꾸준히 증가하는 것으로 조사되었다. HONO는 실내 환경에서 연소과정을 통한 1차 생성과 NO<sub>2</sub>와 관

련된 비 균일 반응의 결과로서 생성되는 것으로 확인이 되었지만, 여전히 상당한 불확실도가 존재한다. Febo and Perrino (1991) 역시 연속적인 HONO 모니터링을 위해 화학발광 분석 시스템을 구성하여 실내 환경에서 HONO 농도를 측정할 결과 실외환경에 비해 3~4배 높게 관측이 되었으며, 가스난로를 가동시켰을 때 실내 HONO 농도는 최고 350 ppb에 이르렀다. 이와 같은 실내 환경에서의 연구결과는 HONO의 인체 유해성과 직결되는 문제이므로 실내 HONO 농도를 제어할 필요성이 요구된다.

국내의 경우, 실내 공기질에 대한 관심이 증대되어 빌딩 사무실, 지하철 역사 및 아파트 단지 내에서 미세분진, 포름 알데하이드, 휘발성 유기화합물 및 기타 미량의 대기유해성물질에 대한 관리의 중요성이 부각되어 관련법규의 제정 또는 검토가 이루어지고 있는 현실에서 인체흡입을 통해 발암물질의 발생 가능성이 제기되고 있는 HONO에 대한 실내 환경에서 지속적인 모니터링 프로그램 개발 부재 및 실내에서 HONO 생성 메커니즘을 이해하려는 관련 연구가 현재까지 전무한 실정이었다. Lee *et al.* (1997)에 의해 여름철 청주지역 실내 환경에서 디누더 방법으로 24시간 기준으로 HONO를 채취하여 이온크로마토그래피로 정량화한 결과가 유일하다. 그러나 오염물질거동이 수분에서 시간단위로 변화하기 때문에 장시간 대기측정에 의한 결과는 시계열 및 실내 환경변화에 따른 HONO 특성, 건강영향 및 생성 메커니즘을 연구하는데 있어 적절하지 못하다. 또한, HONO 농도결정을 위해 사용된 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 코팅한 디누더 방법은 NO<sub>2</sub>와 PAN에 의한 간섭문제를 야기할 뿐만 아니라(Perrino *et al.*, 1990), 상당히 오염된 환경에서 알칼리 디누더 표면에 SO<sub>2</sub> 성분이 채취되어 NO<sub>2</sub> 체류를 상당히 증가시켜 NO<sub>2</sub>의 간섭문제를 발생시키는 것으로 보고되고 있어(Febo and Perrino, 1991), 이와 같은 문제점을 최소화하기 위해 최근 실시간 측정기법을 이용한 방법들이 개발되고 있는 추세이다.

본 연구에서는, 신뢰성 있는 실시간 HONO 측정시스템을 구축하여, 공기흐름이 원활치 않은 아파트 실내 환경에서 시계열에 따른 HONO 농도변화를 관측하여 실내 오염현황을 정확히 이해하고자 한다. 본 연구에서 구축한 HONO 측정시스템은 확산 스크러버(diffusion scrubber)에 의한 HONO의 채취와 루미놀의 화학발광원리를 활용하여 거의 실시간으로 측

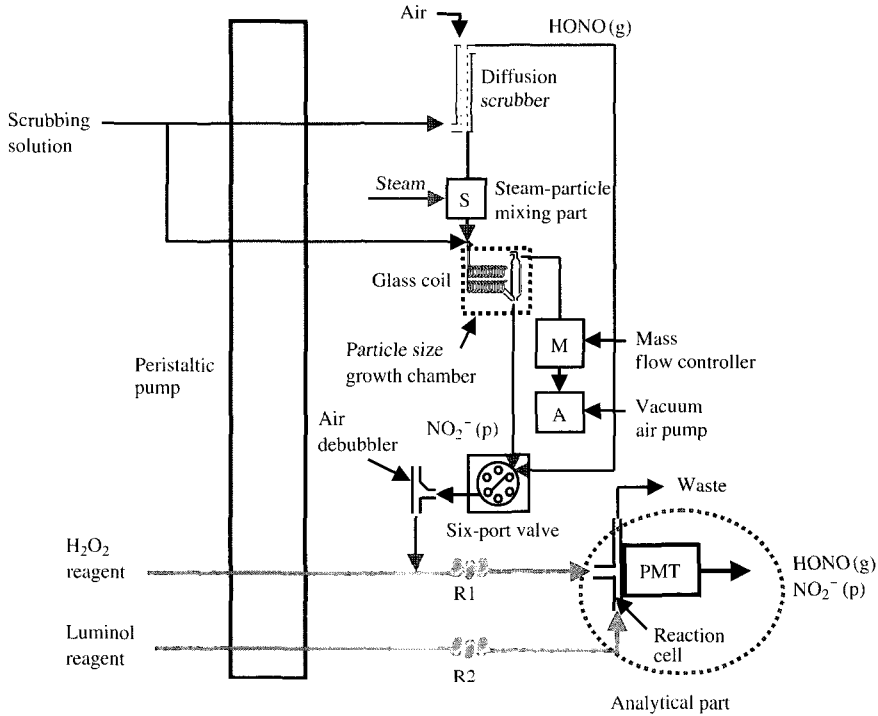


Fig. 1. A schematic diagram of in-situ HONO(g)/NO<sub>2</sub><sup>-</sup>(p) measurement system.

정할 수 있는 시스템으로 기체상의 HONO와 입자상의 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>를 동시 측정이 가능하도록 되어있다.

## 2. 실험 부분

### 2.1 HONO 및 입자상 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 동시 측정을 위한 실시간 측정 시스템

그림 1은 본 연구를 통해 구축한 기체상 HONO와 입자상 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>를 실시간으로 측정하기 위한 시스템의 개략도를 나타내며 확산 스크리버(diffusion scrubber) 및 루미놀(luminol) 화학발광 원리를 이용하여 농도를 측정한다. 측정 시스템은 크게 세 부분으로 구성되어있다; 샘플링 부분, 자동 샘플주입부분 및 분석부분. 샘플링 부분에서는, 확산 스크리버가 기체상의 HONO와 입자상의 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>를 분리하는데 사용되며 분리된 샘플들은 각각의 채널로 이동된다. 자동 샘플주입부분에서는 입자성장 챔버를 통해 성장된 슬러리 입자들과 HONO가 일정 시간간격으로 선택적으로

six-port 밸브에 의해 분석부분으로 주입된다. 분석부분에서는, 원하는 물질인 HONO와 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>를 분석하는데 루미놀 화학발광법이 사용된다. 이 방법은 peroxy-nitrous acid(ONOOH)와 루미놀 반응물(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)과의 반응을 통해 생성된 화학발광의 원리를 이용한다.

#### 2.1.1 샘플링 부분 (sampling section)

대기시료는 약 1.0 L/min의 샘플링 유량으로 채취되어 샘플링 부분에 도입된다. 기체와 입자상의 확산 계수 차이에 의하여 도입된 대기시료 중 HONO는 확산 스크리버로 입자상의 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>는 증기발생기로 이동된다(그림 1 참조). 확산 스크리버는 길이 60 cm의 이중 관으로 이루어져 있으며 내부관은 직경 5.5 mm, 두께 1.55 mm로 된 다공성 막(porous membrane)으로 되어 있으며 외부는 두께 0.2 mm의 유리관으로 되어 있다. 흡수용액(0.1 M 인산염 완충용액)은 다공성 멤브레인 관과 외부 유리관사이로 0.63 mL/min의 유량으로 공급된다. 대기시료가 확산 스크리버를 통과할 때, HONO는 다공성 막 내부관을 통

해 외부로 확산되어 흡수용액에 흡수된다. 입자상의  $\text{NO}_2^-$ 는 확산 스크리버에 흡수가 일어나지 않기 때문에 확산 스크리버의 하부로 이동하여 증기발생장치에서 생성된 증기의 주입으로 입자의 크기가 성장하여 10회전의 유리코일 내부에서 흡수용액에 용해된다. 본 시스템에 사용된 모든 용액은 peristaltic 펌프(16 채널 Isamatec IPC-N-16)에 의해 테플론 관(coleparmer instrument co, 06417-31)을 통해 공급된다.

확산 스크리버는 여러 수용성 기체를 채취하는데 광범위하게 사용되어 왔으며, 본 연구에서 사용된 확산 스크리버의 다공성 막(표면 다공성 0.7, 기공 크기  $0.2 \mu\text{m}$ , 내경 5.5 mm)은 Dasgupta (1993)에 의하여 검토된 여러 가지 요건들(표면 다공성, 벽두께 및 기공크기와 같은 막의 성질)을 만족하였다.

입자상  $\text{NO}_2^-$  채취를 위한 입자채취시스템은 자체적으로 설계 제작한 증기발생장치와 입자성장챔버로 이루어져 있다. 원칙적으로, 입자성장챔버는 기존 연구에서 사용된 것과 비슷하다(Weber *et al.*, 2001; Khlystov *et al.*, 1995; Simon and Dasgupta, 1995). 예를 들어, 증기발생장치에서 생성된 포화증기가 입자성장챔버(그림 1의 “증기-입자 혼합부”)에 주입되어 입자와 혼합된다. 이와 같은 혼합과정은 응축과 관성 충돌에 의해 입자가 충분히 채취될 수 있도록 에어로졸 입자의 성장을 촉진시킨다.

### 2.1.2 자동 샘플주입부분

(Automated sample injection section)

자동샘플주입부분은 채취된  $\text{HONO}$ 와  $\text{NO}_2^-$ 를 2분 간격으로 자동 six-port 밸브에 의해 분석부분으로 공급해주는 역할을 한다. 샘플주입부분은 시간 조절기가 장착되어 있는 자동 six-port 밸브(Futeks Korea, AT300)와 기포제거장치로 이루어져 있다. Six-port 밸브의 두개의 출구는 기체 및 입자상 시료라인에 연결되어 있으며, 밸브는 2분 간격으로 기체상 또는 입자상 슬러리 시료를 처리하기 위하여 두개의 위치로 자동으로 회전한다. 따라서 전체 시스템의 각 성분에 대한 시간 분해도는 4분이다. 밸브 전환시간은 시간 제어기에 의해 조절된다. 기포제거장치는 자동 six-port 밸브를 지난 후 시료 내의 기포를 제거하기 위해 사용된다.

### 2.1.3 분석부분 (Analytical section)

본 연구에서 사용된  $\text{HONO}$  및  $\text{NO}_2^-$ 의 분석은

peroxynitrous acid ( $\text{HOONO}$ )에 의해 유도된 루미놀 화학발광원리에 의해 이루어진다. 시료에 용해된 아질산염(nitrite)은  $\text{H}_2\text{O}_2$ 와 반응하여 peroxynitrous acid ( $\text{HOONO}$ )를 생성( $\text{HONO} + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow \text{HOONO} + \text{H}_2\text{O}$ ) 하며 해리된 peroxynitrite ( $\text{ONOO}^-$ )는 루미놀과 반응하여 화학적으로 푸른빛을 방출한다. 방출된 빛은 광증폭관(PMT, Photomultiplier tube, Hamamatsu, H5784-01)에 의해 검출되며 용해된 아질산염 시료의 농도가 정량화된다. 그림 1의 “R1” 반응코일(PTFE, 내경 0.6 mm, 길이 30 cm)에서는 0.1 M의 인산염 완충용액에 흡수된 아질산염 이온이 0.22 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  및 0.26 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액 내 1 mM EDTA을 포함하는 반응물과 혼합하여  $\text{HOONO}$ 를 생성한다. “R2” 반응코일에서는 1 mM 루미놀의 화학발광용액이 0.75 M NaOH 내 2 mM EDTA와 혼합된다. 두개의 반응코일 흐름은 PMT 앞에 위치한 “T”자형의 반응 셀(내경 2 mm 석영유리)에서 융합되며, 반응을 통해 방출한 화학발광도가 PMT에 의해 측정된다. 방출된 화학발광도의 파장은 약 350~650 nm 범위에 존재하며 화학발광 스펙트럼의 최고높이는 해석시스템의 신호로서 사용되는 전압(mV)에 의해 표현된다.

### 2.1.4 시약 및 표준물질 (Reagents and standards)

모든 시약용액은 3차 초 순수(18.2 M $\Omega$ )로 제조된다. 흡수용액은 0.1 M의  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (Sigma chemical)가 사용되며 NaOH에 의해 pH 9.25로 조절된다. 루미놀 시약용액은 1 mM의 루미놀(Sigma chemical)과 0.75 M의 수산화나트륨에 함유된 2 mM의 EDTA-2Na (disodium dihydrogen ethylene diamine tetraacetate dehydrate, Sigma chemical)로 제조된다.  $\text{H}_2\text{O}_2$  시약용액은 0.22 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Sigma chemical)와 0.26 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 1 mM EDTA-2Na가 함유된 시약으로 제조된다.  $\text{NO}_2^-$  표준용액은  $\text{NaNO}_2$ 로 제조하여 0.1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 로 희석하여 사용하였다. 시스템 조업 시 제조표준용액에 의해 매일 기기보정을 수행하여 기기의 응답성을 일정하게 유지하도록 하였다. 모든 시약은 매일 제조하여 시약의 변질문제를 최소화하기 위해 사용하도록 하였다.

## 2.2 확산 스크리버를 통한 HONO의 채취효율

이론적인 HONO 채취효율은 실린더 관의 종류흐름에 대한 기체분자의 확산을 표현하는 Gormley and

Kennedy (1949) 식을 이용하여 얻어진다.

$$1 - f = 0.819e^{-3.657\mu} + 0.0957e^{-22.3\mu} + 0.0325e^{-57\mu} \quad (1)$$

여기서  $f$ 는 확산에 의해 제거되는 유입가스의 분율;  $\mu = \pi DL/F$  ( $D$ : 기체분자의 확산계수, HONO에 대해  $D=0.107$ ;  $L$ : 확산 스크러버의 길이,  $F$ : 샘플링 유속

(=1 L/min)); 99%의 HONO 채취 ( $f=0.99$ )를 위해 필요한 확산 스크러버의 길이( $L$ )는 60 cm이다. 따라서 본 측정시스템에 사용된 확산 스크러버의 길이는 60 cm로 하였다.

대기 샘플링 유속변화에 따른 확산 스크러버의 HONO 채취효율을 결정하기 위해 실내에서 많은 실

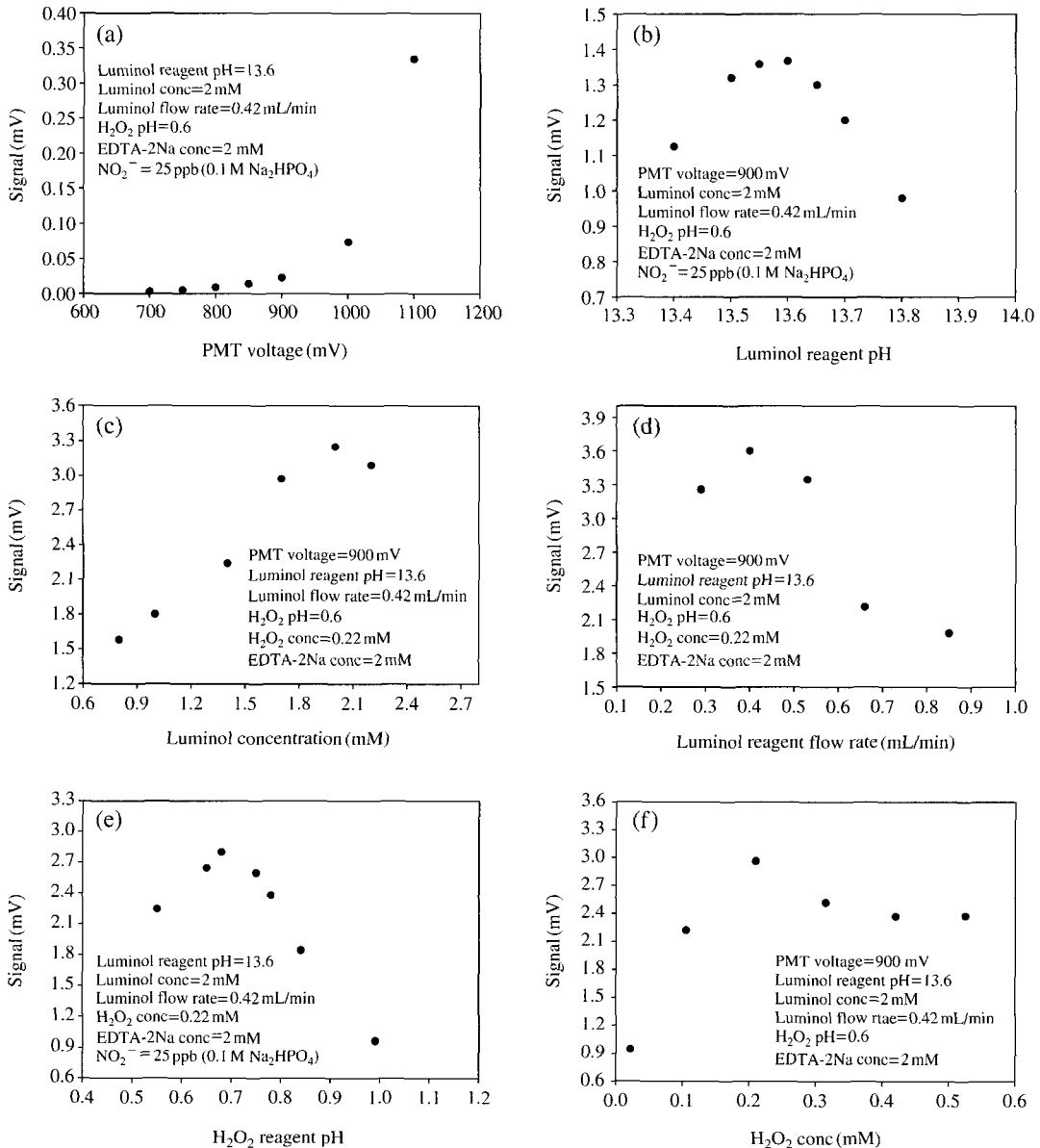


Fig. 2. Optimization results of operating parameters.

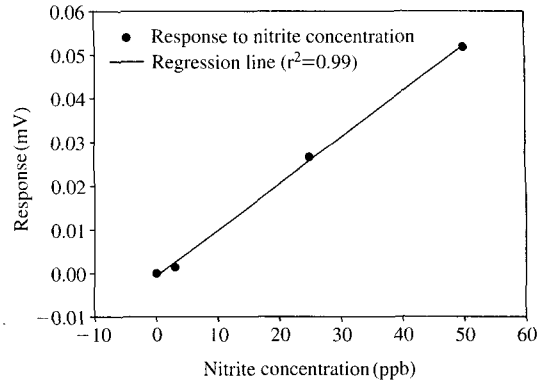
험이 수행되었다. 대기시료 채취효율( $\beta$ )은 연속으로 연결된 두 개의 동일한 확산 스크러버를 이용하여 각각의 흡수용액에 의해 채취된 HONO의 농도 비로부터 계산되며 다음 식이 이용되었다(Zhou *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 1993).  $\beta = (1 - C_2/C_1) \times 100$  (%), 여기서  $C_1$  및  $C_2$ 는 첫 번째 및 두 번째 확산 스크러버에 의해 각각 채취된 HONO 농도를 나타낸다. 실험결과에 의하면 0.5~1.5 L/min의 공기유속에서 86~98%의 채취효율을 나타내었으며 측정시스템의 여러 파라미터 최적화 실험결과에 얻은 1 L/min의 공기유속에서 제조된 HONO 농도가 6.8~7.2 ppb일 때 채취효율은  $90.8 \pm 0.5\%$ 이었다. HONO 채취효율에 대한 자세한 내용은 Choi (2004)에 의해 잘 설명되어 있다.

**2.3 실시간 측정 시스템의 최적화 실험결과**

HONO의 실시간 측정 및 분석을 위한 최적의 시스템 조건을 찾기 위해 각 실험변수별(PMT 전압, 루미놀 시약의 pH, 농도 및 유량 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시약의 pH 및 농도) 실험을 수행하였다. 조업변수들에 대한 최적화 실험결과가 그림 2에 나타나 있으며 도출된 최적의 실험변수 값들을 이용하여 실제 HONO 측정이 이루어졌다; ① PMT 전압: 900 mV, ② 루미놀 시약의 pH, 농도 및 유량: 13.6, 2 mM 및 0.42 mL/min 및 ③ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시약의 pH 및 농도: 0.7 및 0.22 mM. HONO 측정시스템의 검출한계는 공 흡수용액 측정시그널의 표준편차( $\sigma$ )의 3배 값으로 120 ppt로 계산되었다. 또한 측정시스템의 분석 정밀도는 여러 HONO 농도범위에서 5% 이하로 조사되었다. 구축된 HONO/NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 측정 시스템은 실내측정에 앞서 기기 보정실험이 수행되며 기기의 보정은 알고 있는 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 용액의 농도를 측정함으로써 수행된다. 측정기기의 보정에 대한 결과가 그림 3에 제시되어있다.

**2.3.1 PMT 전압**

PMT 전압은 시스템의 시그널 강도에 영향을 미치는 가장 중요한 변수 중의 하나이다. 본 연구에서 PMT 전압의 최적 조건을 조사하기 위해 여러 실험 조건에서 실험이 수행되었으며 그 결과를 그림 2(a)에 나타내었다. 그림 2(a)에 의하면 PMT 전압 증가에 따라 HONO의 시그널 크기는 지속적으로 증가하지만(반면, HONO의 검출한계는 감소), 시그널 노이즈 크기 역시 증가하게 되어 PMT 전압을 높게 유지



**Fig. 3. Calibration curve of nitrite standard solution.**

할 수 없다. 따라서 본 시스템의 권장 PMT 전압은 PMT 전압 증가에 따라 HONO 검출한계는 감소현상을 보이다 거의 일정하게 유지되는데 이 때 시그널이 일정하게 유지되는 최소의 PMT 전압, 900 mV로 결정되었다.

**2.3.2 루미놀 시약의 pH, 농도 및 유량**

HONO 측정시스템에서 수산화나트륨이 없으면 그림 1의 반응 셀에서 발광시그널이 나타나지 않기 때문에 루미놀 시약의 pH는 발광강도를 분석하는데 중요한 실험변수가 된다. 그림 2(b)는 루미놀 시약의 pH 변화에 따른 시그널을 보여주는 그림으로서 최고 값의 시그널을 보이는 루미놀 pH=13.5~13.7에서 관측이 되었으며 루미놀 시약 pH 값으로 13.6이 사용되었다. 또한, 측정시스템의 분석 감도에 미치는 루미놀 농도 및 유량의 영향도 조사되었다(그림 2(c) 및 (d) 참조). 실험결과를 토대로, 실제 측정시스템 운용 시 루미놀 농도와 유량으로 각각 2.0 mM 및 0.42 mL/min이 사용되었다.

**2.3.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시약 pH 및 농도**

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 반응을 통해 HOONO를 생성하기 위해서는 촉매로서 산을 필요로 한다. 알칼리 또는 중성용액에서는 발광현상이 관측되지 않는다. 따라서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 pH 변화에 따른 화학발광강도를 조사하여 최고의 시그널을 보이는 pH를 적정 pH로 결정하여야외 및 실내 실험에 사용할 수 있도록 하였다. 그림 2(c)에서 보는 바와 같이 최고의 발광강도를 보이는 pH는 0.7이 도출되었다. 또한 화학발광강도에 미치

는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도의 영향이 조사되었으며 ~0.2 mM의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도를 기점으로 해서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도 증감에 따라 화학발광도가 감소하는 경향을 보이고 있으며 적절한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도는 약 0.22 mM로 결정하였다(그림 2(f) 참조). 따라서 HONO 측정시스템은 실제 실내공기 측정을 위하여 약 0.7의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pH와 0.22 mM의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도를 사용하였다.

### 2.4 측정시그널로부터 HONO 농도계산

PMT에서 소프트웨어 (Autochro-WIN 2.0 plus, Young Lin)를 통해 초단위로 기록된 시그널(mV)은 아질산염의 기기 보정결과(그림 3)를 토대로 아질산염의 농도(nM)로 정량화된다. 정량화된 농도를 이상 기체 상태방정식에 의하여 기체상 HONO의 농도(ppbv)로 변환된다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 실내 아파트 환경에서 HONO의 일반적 특성

12층에 위치한 32평 아파트(건축년도: 1998년, 재실자수: 4인) 실내거실에서 2006년 5월 4일 저녁부터 5월 15일 오후까지 HONO, NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>), 온도 및 상대습도를 실시간으로 측정하였다. NO 및 NO<sub>2</sub>는 미국 TEI사의 NO<sub>x</sub> 측정 장비(모델 42C)에 의해 5월 7일에서 15일까지 1분 간격으로 측정되었으며 온도 및 습도는 WatchDog(모델 450)에 의해 1분 간격으로 측정되었다. 요리를 위해 주방에 설치된 가스레인지의 화구수가 3개로 되어 있지만 실내 측정기간 중 음식을 요리 시에는 대부분 3개 중 하나만을 사용하였으며, 실내 측정은 가스레인지로부터 약 7m 떨어진 위치에서 외부공기 유입이 없도록 거실창문을 닫은 채로 수행되었다. 그림 4는 측정기간 중 얻은 HONO 및 NO의 농도분포를 나타내고 있으며 5월 7일과 11일에는 HONO 측정시스템의 세척을 위하여 HONO 농도의 실내 측정을 수행하지 않았다. 측정기간 중 실내온도는 낮과 밤의 온도차이가 확연히 드러나는 일반대기환경과 달리 23.7~26.8°C로 거의 일정하게 유지되었으며, 상대습도 역시 22.2~61.2%로 관측이 되었지만 대기환경과 달리 일 주기를 기준으로 했을 때 큰 변화를 보이지 않았으며 저녁부

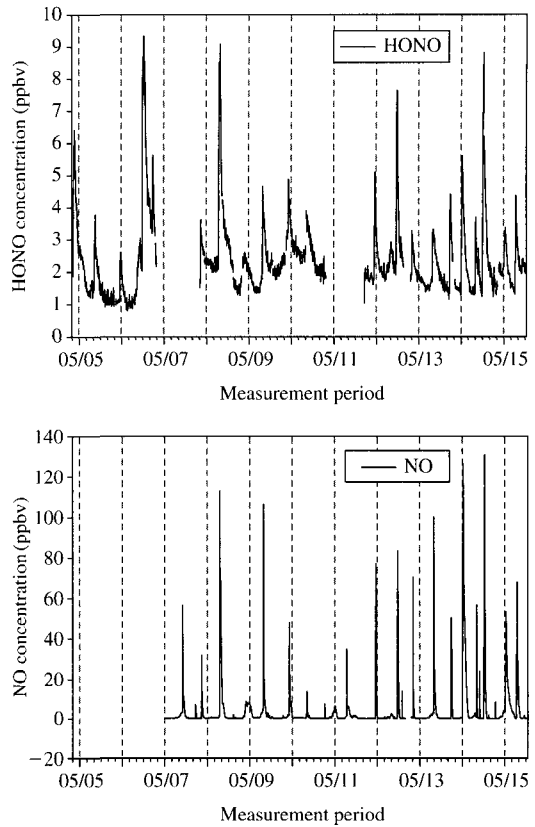


Fig. 4. Time-series plots of HONO and NO levels observed at an indoor environment of an apartment.

터 아침시간에 이르기 까지 낮 시간에 비해서 약간 높은 습도를 나타내었다. 전체 측정기간 중 NO는 0~130.7 ppb (평균 3.6 ppb), NO<sub>2</sub>는 2.4~81.1 ppb (평균 9.6 ppb), HONO 농도는 0.8~9.3 ppb (평균 2.4 ppb)이 관측되었다. 측정기간 중 HONO의 최고농도(9.3 ppb)는 5월 6일 정오 전 약 20분 동안(11:42~12:00) 환기 후드팬을 가동시키지 않은 상태에서 가스레인지 가동에 의한 결과로써 나타났으며 측정기간 중 유일하게 2개의 화구를 통해 연소가 일어난 경우이다. HONO 및 NO 농도의 시간별 변동추이(그림 4)를 살펴봤을 때 HONO 농도의 단기간의 증가(short-term transient)현상은 가스레인지 연소과정을 통해 직접적으로 배출되는 NO의 단기간 농도증가와 밀접한 관계가 있음을 짐작할 수 있다. 그러나 NO와 HONO (r=0.49) 및 NO<sub>2</sub>와 HONO (r=0.57) 사이의 상관관계에 의하면 실내에서 측정된 HONO 농도는

가스레인지 가동에 의한 직접배출 외에도 NO<sub>2</sub>의 비 균일반응을 통해서도 부분적으로 영향을 받을 수 있다. Lee *et al.* (2002) 역시 실내 HONO는 실내 오염원과 NO<sub>2</sub>의 비 균일반응에 의해 생성됨을 보고 하였다. 본 연구에서 NO<sub>2</sub>의 비 균일반응에 의한 HONO 생성에 대한 또 다른 증거는 연소 후 NO와 HONO의 최고농도가 관측되는 시간으로부터 확인할 수 있다. 실내에서 HONO가 가스레인지 연소과정을 통해서만 생성이 된다면 측정된 NO와 HONO 농도의 상관관계가 매우 좋아야 하며 두 성분의 최고 (peak) 농도를 보이는 시간이 거의 동일해야 한다. 그러나 측정결과에 의하면 NO와 HONO 농도 사이의 낮은 상관관계 ( $r=0.49$ ) 및 NO와 HONO 최고농도를 보이는 시간의 차이 (HONO 최고농도가 NO보다 약

15분 후에 발생)로 인하여 본 연구에서 측정된 실내 HONO는 가스레인지 연소과정을 통한 직접배출과 NO<sub>2</sub>의 비 균일반응에 의해 생성되었을 것으로 생각 된다. 전술한 바와 같이 NO<sub>2</sub>의 비 균일 반응에 의해 HONO가 생성되었을 것으로 가정하고 이를 입증하기 위하여 기존에 여러 연구자들 (Reisinger, 2000; Notholt *et al.*, 1992)에 의하여 제시한 아래의 두 가지 주요 반응 메커니즘을 통해 NO, NO<sub>2</sub> 및 HONO 농도사이의 상관관계가 조사되었다.

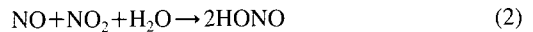


그림 5는 측정기간 중 피크농도를 보이는 HONO (그림 4 참조)의 생성 메커니즘을 규명하기 위하여 NO, NO<sub>2</sub> 및 HONO 사이의 상관관계를 보여주는 그림이다. 그림 5에서 볼 수 있듯이 피크농도를 보이는 HONO ([HONO]<sub>max</sub>)는 NO와 NO<sub>2</sub>의 비 균일 반응 (그림 5(a), 식 (2)) 및 NO<sub>2</sub>와 NO<sub>2</sub>의 비 균일 반응 (그림 5(b), 식 (3)) 메커니즘에 의해 확실히 생성되었을 것으로 판단된다.

### 3.2 실내 아파트 환경에서 환기 후드팬 가동여부에 따른 HONO 농도의 특성

가스레인지 가동 시 환기 후드팬의 가동여부 및 낮·밤 시간변화에 따른 HONO 농도의 차이를 조사하기 위하여 세 번의 연소실험을 수행하였다. 가스레인지는 2단 풍량(강/약) 조절이 가능하도록 스위치가 설치되어 있으며 “강” 및 “약”에 해당하는 풍량은 각각 약 510 m<sup>3</sup>/hr과 340 m<sup>3</sup>/hr이다. 음식요리는 하지 않고 냄비에 물을 채운 후 36~45분정도 가스레인지 가동하면서 실험을 수행하였으며 실험시작부터 약 3시간 동안 부엌과 거실에 연결된 모든 실내창문은 닫은 상태로 이루어졌다. 자정에 이루어진 실험시간에는 형광등을 소등한 상태에서 이루어 졌다. 그림 6은 세 번의 연소실험을 통해 측정된 HONO, NO, NO<sub>2</sub> 및 HONO/NO<sub>2</sub> 비의 시간별 변화추이를 보여준다. 첫 번째 실험(그림 6의 “A”)은 5월 14일 00:00~00:36 (36분 연소) 사이에 수행되었으며 연소과정 중 환기 후드팬은 작동되지 않았으며 사람의 활동은 없었다. 두 번째 실험(그림 6의 “B”)은 낮과 밤 시간대의 가스레인지 가동에 따른 HONO 및 NO<sub>x</sub> 농도차

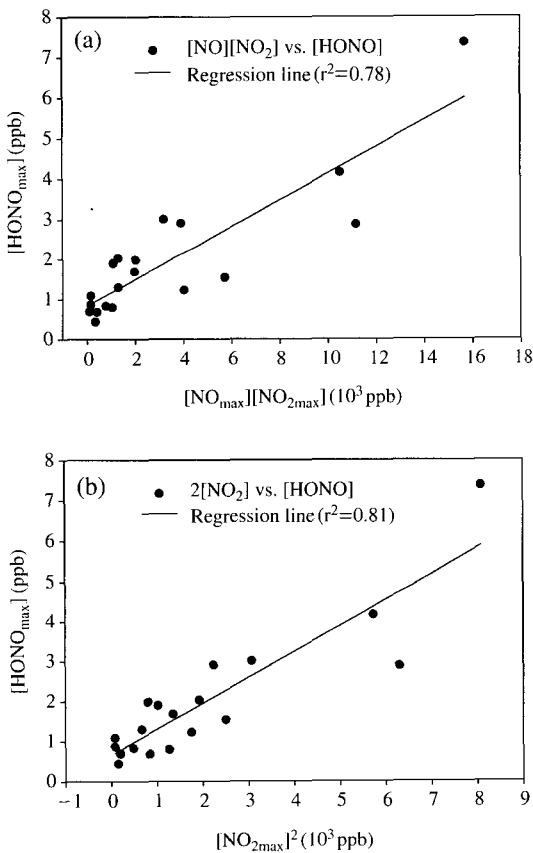


Fig. 5. Relationships between NO, NO<sub>2</sub>, and HONO concentrations: (a)  $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HONO}$ , (b)  $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HONO} + \text{HNO}_3$ .



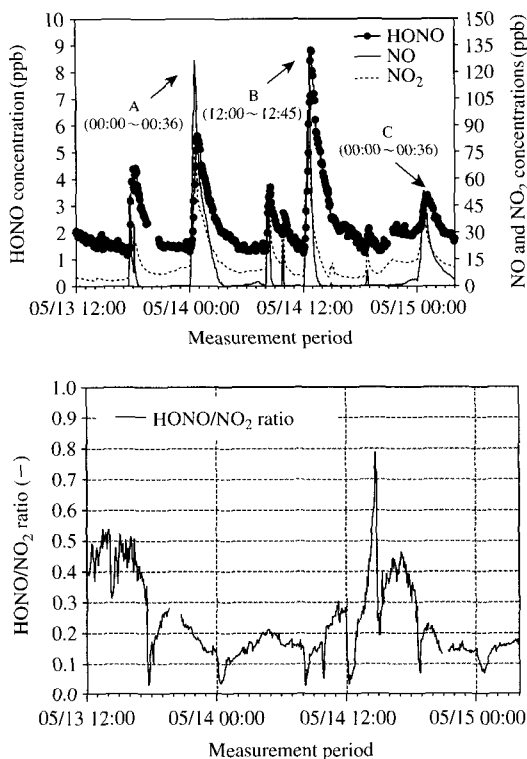


Fig. 6. Time series of the HONO, NO, and NO<sub>2</sub> concentrations and HONO/NO<sub>2</sub> ratio observed from the three combustion experiments.

이를 조사하기 위하여 5월 14일 12:00~12:45(45분 연소) 사이에 수행되었으며 첫 번째 실험과 동일하게 환기 후드팬은 작동시키지 않았으며 연소 종료 후 아파트 실내에 있는 모든 사람들은 외출하였다. 세 번째 실험(그림 6의 “C”)은 5월 15일 00:00~00:36(36분 연소) 사이에 이루어 졌으며 첫 번째 및 두 번째 실험과 달리 가스레인지 위에 설치된 환기 후드 팬을 약 340 m<sup>3</sup>/hr의 풍량으로 가동시켰다.

세 번의 연소실험을 통해 관측한 NO, NO<sub>2</sub> 및 HONO의 최고농도는 “A” 실험의 경우 각각 126.4 ppb, 78.3 ppb 및 5.6 ppb로 측정이 되었으며, “B” 실험의 경우, 각각 130.7 ppb, 81.1 ppb 및 8.8 ppb 및 “C” 실험의 경우 각각 53.1 ppb, 39.3 ppb 및 3.4 ppb가 관측이 되었다. 각각의 연소실험 중 NO와 NO<sub>2</sub>의 최고농도는 연소가 바로 종결되는 시점에 나타난 반면에 HONO의 경우는 연소종료 후 약 10~15분이 경과된 후 최고농도를 나타내고 있어 전술한 바와

같이 HONO는 가스레인지의 연소과정 및 NO<sub>2</sub>의 비균일반응에 의해 생성되었을 것이다. 각각의 연소과정에 측정된 HONO 농도는 가스레인지의 가동이 없는 배경농도에 비해 최고 4.3, 7.3 및 1.6배에 해당하는 농도에 이르렀다. 가스레인지 가동 하에서 환기 후드팬의 미 작동(실험조건 “A”, 가스연소 36분) 및 작동(실험조건 “C”, 가스연소 36분)기간 중 실내 온도 및 상대습도는 거의 비슷하였다. 가스연소 중 환기 후드 팬을 가동했을 경우(실험 “C” 조건), NO, NO<sub>2</sub> 및 HONO의 평균농도는 각각 20.7±13.2, 21.0±7.7 및 2.6±0.4 ppb로 환기 후드 팬을 가동하지 않았을 경우(실험 “A” 조건)의 그들의 농도에 비해 각각 2.1, 1.7 및 1.4배 정도 저감될 수 있음이 확인되었다. 결론적으로, 실내 환경에서 가스 연소기구 작동 시 환기 후드 팬을 가동할 경우 연소 시 발생하는 오염물질의 실내 농도를 확실히 저감할 수 있기 때문에 연소 중 환기 후드팬 가동은 실내 공기질을 개선하는데 도움이 될 것이다.

HONO와 NO<sub>2</sub> 사이의 관계는 표면들에서 NO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O의 비 균일반응을 통한 HONO의 생성을 조사하는데 중요한 과정이라고 보고되어 왔다(Reisinger, 2000; Notholt *et al.*, 1992). 세 연소과정 중 HONO/NO<sub>2</sub> 비는 0.04~0.10의 값을 유지하였으며 Lee *et al.* (2002)에 의해 얻어진 결과보다 작은 값을 보여주었다. Lee *et al.* (2002)은 전기레인지 및 가스레인지가 있는 주택에서 0.22 및 0.16의 HONO/NO<sub>2</sub> 비를 보고하였다. 반면, Traynor *et al.* (1982)은 HONO는 NO<sub>2</sub> 배출속도의 약 11% 정도 배출하는 것으로 발표하였다. NO<sub>2</sub>의 최고농도에서 HONO/NO<sub>2</sub> 농도비는 “A”의 경우 0.10, “B”의 경우 0.18, “C”의 경우 0.12로 일반대기환경에서 측정된 결과(<0.06) (Park *et al.*, 2004; Reisinger, 2000; Andres-Hernandez *et al.*, 1996) 보다 큰 값을 나타내고 있어 실내에서 실외환경보다 많은 양의 HONO가 NO<sub>2</sub>의 비 균일반응을 통해 생성됨을 알 수 있다. Brauer *et al.* (1990)은 두 곳의 연구주택에서 측정한 HONO/NO<sub>2</sub> 비가 NO<sub>2</sub>의 최고농도에서 0.10~0.12임을 조사하였다. 연소 후 최고 NO<sub>2</sub> 농도에 도달한 시간은 오염물질의 농도가 정상 상태조건에 도달되지 않은 경우에 해당되므로 HONO/NO<sub>2</sub> 비는 평형조건을 반영하지 않는다고 볼 수 있다. 연소 종료 후 HONO/NO<sub>2</sub> 비는 “A” 및 “C” 조건에서는 0.10~0.20을 일관성 있게 유지한 반면에

“B”조건에서는 “A”나 “C”에 비하여 HONO, NO 및 NO<sub>2</sub> 농도의 급격한 감소경향을 보임과 동시에 HONO 농도의 소멸속도에 비하여 NO<sub>2</sub>의 급격한 소멸속도로 인하여 4.1 ppb의 NO<sub>2</sub> 농도에서 0.79의 높은 HONO/NO<sub>2</sub> 비를 보여주었다. 연소가 진행됨에 따라 HONO/NO<sub>2</sub>는 증가추이를 보이면서 연소가 종료되는 시점에 상당히 일정한 비를 유지하는 것으로 조사되었지만 “B”조건에서는 연소종료 후(HONO/NO<sub>2</sub> = 0.10)에도 지속적으로 증가하다가 최고치(0.79)를 도달한 후 점차적으로 감소하여 어느 시점에 평형을 유지하였다. 실외 대기환경에서 측정된 HONO/NO<sub>2</sub> 비는 낮 시간에 일어나는 HONO의 광분해로 인하여 밤 시간에 비하여 낮 시간에 적은 값을 갖는 것으로 알려져 있지만 실내에서 생성된 HONO는 낮 시간에 HONO의 광분해가 일어나기 쉽지 않기 때문에 상당히 높은 HONO의 배경농도를 보여줄 뿐만 아니라 “B” 실험기간에 상당히 높은 HONO/NO<sub>2</sub> 비를 보여준 것으로 생각된다. 측정결과를 통해 확인한 바와 같이 연소 실험조건에 따른 HONO/NO<sub>2</sub> 비는 여러 가지 환경조건들에 의해 영향을 받는 NO<sub>2</sub>의 비 균일반응에 의해 달라질 수 있다. 즉, 실내 환경에서 HONO/NO<sub>2</sub> 비는 NO<sub>2</sub> 농도, 환기속도, 반응표면물질, 이용 가능한 반응 표면적, 온도 및 습도 차이에 의해 영향을 받는다(Lee *et al.*, 2002).

그림 6에서 볼 수 있듯이, “A” 실험의 경우 연소가 종료된 후 HONO의 제거속도는 배경농도에 도달되기까지 -0.02 ppb/min (“B”: -0.05 ppb/min, “C”: -0.01 ppb/min)인 반면에 NO는 -0.8 ppb/min (“B”: -1.7 ppb/min, “C”: -0.3 ppb/min) 및 NO<sub>2</sub>는 -0.3 ppb/min (“B”: -0.6 ppb/min, “C”: -0.2 ppb/min)인 것으로 보아 가스레인지의 연소과정을 통해 발생된 실내 HONO는 NO와 NO<sub>2</sub>의 소멸속도에 비하여 훨씬 느리게 소멸되는 것으로 조사되었다. 그리고 낮 시간(“B” 실험조건)에 이루어진 실험에서 밤 시간(“A” 실험조건)에 이루어진 경우보다 훨씬 빠른 NO, NO<sub>2</sub> 및 HONO의 제거속도(약 2배)를 갖는 것으로 관측이 되었다.

#### 4. 결 론

확산 스크러버를 통한 HONO 채취 및 루미놀 화

학발광원리를 이용한 실시간 HONO 측정시스템이 구축되어 일반 대기환경 및 아파트 실내 환경에서 HONO 농도의 측정이 수행되었다. 아파트 실내 거실에서 약 9일 동안 측정한 결과에 의하면 HONO의 평균농도는 2.4 ppb (0.8~9.3 ppb)로 관측이 되었으며 일반대기환경에서 얻은 농도에 비해 상당히 높은 수준을 나타내었다. 아파트 실내 환경에서 시간별 HONO 농도는 어떤 뚜렷한 일별 주기를 보이지 않았지만 가스레인지 연소과정과 매우 밀접한 관련이 있는 것으로 조사되었다. 그리고 연소과정의 1차 오염물질인 NO 농도는 거의 연소가 종료되는 시점에 최고농도를 보이면서 점차적으로 감소하는 경향을 보였지만 HONO 농도의 경우 연소종료 후 10~15분 사이에 최고농도를 나타내었다. 실내 HONO는 가스레인지 연소에 의한 직접적인 배출 외에도 NO<sub>2</sub>의 비 균일반응을 통해 생성됨이 조사되었다.

가스레인지 작동 시 환기 후드 팬의 가동여부가 HONO, NO 및 NO<sub>2</sub> 농도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 정오와 자정시간에 36~45분 정도 가스레인지를 가동시키면서 세 번의 연소실험을 수행하였다. 환기 후드 팬을 가동하였을 경우 실내 거실에서 측정한 HONO, NO 및 NO<sub>2</sub> 농도는 환기 후드 팬을 가동하지 않은 경우에 비해 후드 팬을 통한 오염물질의 외부 배출로 인하여 약 2~3배 적게 실내에 존재하는 것으로 확인이 되었다. 그리고 연소가 종료된 후 HONO, NO 및 NO<sub>2</sub> 농도가 실내 배경농도에 도달되기까지의 제거속도는 자정에 수행된 실험의 경우에는 환기 후드팬의 가동여부에 관계없이 비슷한 제거속도를 보여 주었지만, 밤 시간보다는 낮 시간에 훨씬 빠른 HONO, NO 및 NO<sub>2</sub> 농도의 제거속도(약 2배)를 갖는 것으로 나타났다. 본 연구에서 구축한 실시간 측정시스템을 활용하여 실내 환경에서 얻은 결과에 의하면 HONO의 발생오염원 및 생성메커니즘의 조사 및 실내 공기질 HONO 제어전략 수립에 효과적으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

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

## 참고 문헌

- 백성욱, 박상곤 (2004) 도시지역 사무실 내 공기 중 환경담배연기의 측정-흡연이 부유먼지 농도에 미치는 영향을 중심으로-, 한국대기환경학회지, 20(6), 715-727.
- 정상진, 장재철 (2004) Methyl yellow와 Methyl orange 지시약을 이용한 실내공기 중의 포름알데히드 간이측정기에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 20(6), 793-801.
- 백성욱, 김윤신 (1998) 도시지역 실내환경 유형별 공기질 특성평가-가정, 사무실 및 식당을 중심으로, 한국대기보전학회지, 14(4), 343-360.
- Andres-Hernandez, M.D., J. Notholt, J. Hjorth, and O. Schrems (1996) A DOAS study on the origin of nitrous acid at urban and non-urban sites, *Atmospheric Environment*, 30, 175-180.
- Brauer, M., P.B. Ryan, H.H. Suh, P. Koutrakis, and J.D. Spengler (1990) Measurements of nitrous acid inside two research houses, *Environmental Science and Technology*, 24, 1521-1527.
- Choi, J.H. (2004) Simultaneous measurement of gaseous nitrous and particulate nitrite using diffusion scrubber (DS)/luminol chemiluminescence method at GIST, Master's Thesis, Gwangju Institute of Science and Technology, Korea.
- Dasgupta, P.K. (1993) Automated measurement of atmospheric trace gases (diffusion-based collection and analysis), *Advances in Chemistry Series*, 226, 41-90.
- Febo, A. and C. Perrino (1991) Prediction and experimental evidence for high air concentration of nitrous acid in indoor environments, *Atmospheric Environment*, 25A, 1055-1061.
- Gormley, P.G. and M. Kennedy (1949) Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube, *Proceedings of the Royal Irish Academy*, 52A, 163-169.
- Harrison, R.M., J.D. Peak, and G.M. Collins (1996) Tropospheric cycle of nitric acid, *Journal of Geophysical Research*, 101, 14429-14439.
- Khlystov, A., G. Wyers, and J. Slanina (1995) The steam-jet aerosol collector, *Atmospheric Environment*, 29, 2229-2234.
- Kirchstetter, T.W., R.A. Harley, and D. Littlejohn (1996) Measurement of nitrous acid in motor vehicle exhaust, *Environmental Science and Technology*, 30, 2843-2849.
- Kurtenbach, R., K.H. Becker, J.A.G. Gomes, J. Kleffmann, J.C. Lorzer, M. Spittler, P. Wiesen, R. Ackermann, A. Geyer, and U. Platt (2001) Investigation of emissions and heterogeneous formation of HNO<sub>2</sub> in a road traffic tunnel, *Atmospheric Environment*, 35, 3385-3394.
- Lee, H.S., B.-W. Kang, J.-P. Cheong, and S.-L. Lee (1997) Relationship between indoor and outdoor air quality during the summer season in Korea, *Atmospheric Environment*, 31, 1689-1693.
- Lee, J.H., D.F. Leahy, I.N. Tang, and L. Newman (1993) Measurement and speciation of gas phase peroxides in the atmosphere, *Journal of Geophysical Research -Atmospheres*, 98, 2911-2915.
- Lee, K., X. Jianping, A.S. Geyh, H. Ozkaynak, B.P. Leaderer, C.J. Weschler, and J.D. Spengler (2002) Nitrous acid, nitrogen dioxide, and ozone concentrations in residential environments, *Environmental Health Perspectives*, 110, 145-149.
- Notholt, J., J. Hjorth, and F. Raes (1992) Formation of HNO<sub>2</sub> on aerosol surfaces during foggy periods in the presence of NO and NO<sub>2</sub>, *Atmospheric Environment*, 26A, 211-217.
- Park, S.S., S.B. Hong, Y.G. Jung, and J.H. Lee (2004) Measurements of PM<sub>10</sub> aerosol and gas-phase nitrous acid during fall season in a semi-urban atmosphere, *Atmospheric Environment*, 38, 293-304.
- Perrino, C., F. De Santis, and A. Febo (1990) Criteria for the choice of a denuder sampling technique devoted to the measurement of atmospheric nitrous and nitric acids, *Atmospheric Environment*, 24A, 617-626.
- Pitts, J.N. Jr. (1983) *Formation and fate of gaseous and particulate mutagens and carcinogens in real and simulated atmospheres*, *Environmental Health Perspectives*, 47, 115-140.
- Pitts, J.N., H.W. Biermann, A.M. Winer, and E.C. Tuazon (1984) Spectroscopic identification and measurement of gaseous nitrous acid in dilute auto exhaust, *Atmospheric Environment*, 18, 847-854.
- Pitts, J.N. Jr., T.J. Wallington, H.W. Biermann, and A.M. Winer (1985) Identification and measurement of nitrous acid in an indoor environment, *Atmospheric Environment*, 19, 763-767.
- Pitts, J.N. Jr., H.W. Biermann, E.C. Tuazon, M. Green, W.D. Long, and A.M. Winer (1989) Time-resolved identification and measurement of indoor air pollutants by spectroscopic techniques: gaseous nitrous acid, methanol, formaldehyde and formic acid, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 39, 1344-

1347.

- Reisinger, A.R. (2000) Observations of HNO<sub>2</sub> in the polluted winter atmosphere: possible heterogeneous production on aerosols, *Atmospheric Environment*, 34, 3865-3874.
- Rondon, A. and E. Sanhueza (1989) High HNO<sub>2</sub> atmospheric concentrations during vegetation burning in the tropical savannah, *Tellus*, 41B, 474-477.
- Simon, P.K. and P.K. Dasgupta (1995) Continuous automated measurement of the soluble fraction of atmospheric particulate matter, *Analytical Chemistry*, 67, 71-78.
- Traynor, G.W., D.W. Anthon, and C.D. Hollowell (1982) Technique for determining pollutant emissions from a gas-fired range, *Atmospheric Environment*, 16, 2979-298.
- Weber, R.J., D. Orsini, Y. Daun, Y.-N. Lee, P.J. Klotz, and F. Brechtel (2001) A particle-into-liquid collector for rapid measurement of aerosol bulk chemical composition, *Aerosol Science and Technology*, 35, 718-727.
- Zhou, X., H. Qiao, G. Deng, and K. Civerolo (1999) A method for the measurement of atmospheric HONO based on DNPH derivatization and HPLC analysis, *Environmental Science and Technology*, 33, 3672-3678.