

기술자료

MARGA Wet Rotating-Denuder의 HONO, HNO₃, SO₂ 검출 효율 평가

Evaluation of Detection Efficiency of HONO, HNO₃, and SO₂ by a MARGA Wet Rotating-Denuder

옥수민^{1),2)}, 문정호^{1),2)}, 이해연^{1),2)}, 김나은^{1),3)}, 양재환²⁾, 정진상^{1),*}

¹⁾한국표준과학연구원 가스분석표준그룹, ²⁾충남대학교 환경공학과, ³⁾전북대학교 지구환경과학과

Sumin Ok^{1),2)}, Jungho Moon^{1),2)}, Hyeeyeon Lee^{1),2)}, Naeun Kim^{1),3)}, Jaehwan Yang²⁾, Jinsang Jung^{1),*}

¹⁾Gas Metrology Group, Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS), Daejeon, Republic of Korea

²⁾Department of Environmental Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Republic of Korea

³⁾Department of Earth and Environmental Sciences, Jeonbuk National University, Jeonju, Republic of Korea

접수일 2023년 6월 19일
수정일 2023년 7월 27일
채택일 2023년 7월 27일

Received 19 June 2023
Revised 27 July 2023
Accepted 27 July 2023

*Corresponding author
Tel : +82-(0)42-868-5934
E-mail : jsjung@kriiss.re.kr

Abstract Atmospheric gaseous compounds emitted from fossil fuel combustions and vehicles have a great impact on atmospheric chemistry by producing secondary aerosols via chemical reactions in the atmosphere or acting as precursors for tropospheric ozone formation. To fully understand chemical reaction mechanisms of secondary aerosols and ozone, accurate measurements of precursor gases are required. MARGA (Monitor for AeRosols and Gases in Ambient Air) is widely used for online monitoring of precursor gases such as HONO, HNO₃, SO₂, and NH₃. In this study, the detection efficiency of a 2060 MARGA was evaluated by comparing with an offline sampling using an annular denuder followed by an ion chromatography analysis during 25 November 2021~17 February 2022. It was found that the detection efficiencies of precursor gases by the 2060 MARGA were significantly lower than those by the annular denuder system. SO₂ and HONO concentrations measured by the 2060 MARGA were 62.3% and 49.9%, respectively, lower than those by the annular denuder system whereas HNO₃ was 11.8% lower. This study also found that adsorption losses of these gases on the inner surface of sampling lines couldn't explained the difference between these two methods.

Key words: Detection efficiency, MARGA, HONO, HNO₃, SO₂

1. 서 론

화석연료의 연소, 화산활동 등으로 인해 대기 중으로 배출되는 SO₂는 산화 반응을 통해 황산을 생성한다. 이러한 황산은 대기 중 수분과 반응하여 에어로졸 형태로 존재하게 되고, 이는 미세먼지 농도에 영향을 주게 된다. SO₂와 마찬가지로 화석연료의 연소와 더불어 자동차 배기가스 등으로 인해 대기 중으로 배출

되는 NO_x는 산화 반응을 통해 질산을 생성하면서 미세먼지 농도에 기여한다. 이렇게 생성된 미세먼지는 직접 대기로 방출되는 1차 입자에 비해 크기가 작아 점막, 기도를 통해 쉽게 체내로 흡입되어 인체에 해로운 영향을 주게 되며, 시정 악화를 유발하고 기후변화에도 중요한 역할을 한다(Tian *et al.*, 2018). 뿐만 아니라, HONO, NO₂와 같은 질소산화물은 대류권 오존생성의 전구체로 작용한다. 또한 휘발성 유기화합물

(Volatile Organic Compounds, VOCs)을 산화시키는 OH 반응기와 같이 대기 중 광화학적 산화 과정에 직접적인 영향을 미치는 반응기의 분포에 기여를 하는 등 대기의 주요 물질들의 화학적 변화에 크게 관여한다(Hrdina *et al.*, 2021; Gil *et al.*, 2020; Kim, 1997).

이처럼 대기 중으로 배출된 1차 가스상 물질은 물리, 화학적 과정을 통해 2차 오염물질을 생성하는 전구체로 작용하게 되고, 이에 대한 연구가 활발하게 진행되어오고 있지만, 여전히 생성 메커니즘에 대한 연구가 부족하다(Peng *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2020; Lee *et al.*, 2019; Rönkkö and Timonen, 2019; Lehtipalo *et al.*, 2018). 또한 이러한 반응 메커니즘을 이해하기 위해서는 전구 가스의 정확한 측정을 요하지만, 이에 대한 국내 측정 기반은 여전히 부족한 실정이다.

현재 대기환경 측정 분야에서는 공동 감쇠 분광법이나 비분산 적외선 분석법, 푸리에변환 적외선 분광기 등 분광학을 이용한 장비나 크로마토그래피법과 질량분석법을 이용한 가스크로마토그래피/질량분석기 등을 통해 전구 가스상 물질을 실시간으로 측정하고 있다. 추가로 이온크로마토그래피를 이용하는 MARGA (Monitor for AeRosols and Gases in ambient Air)는 전구 가스상 물질을 준실시간으로 측정할 수 있다. MARGA는 WRD (Wet Rotating-Denuder)와 액화 포집 장치를 이용하여 가스상 및 입자상 물질을 동시에 측정할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 가스상 물질의 경우, 측정 시 대기 중 다른 가스로 인한 간섭을 많이 받기 때문에 농도를 과소 혹은 과대평가할 수 있다(Xu *et al.*, 2019; Stieger *et al.*, 2018).

예를 들어, Stieger *et al.* (2018)은 독일의 Melpitz에서 2010년부터 2014년까지 MARGA와 다른 방법으로 측정한 가스상 물질의 농도를 비교하였다. SO₂의 경우, SO₂ gas monitor와 mini-denuder를 통한 측정 결과와 좋은 상관관계를 보였지만, rotating annular batch denuder와 MARGA의 비교측정에서 HONO는 기울기가 1.10이고 상관계수는 0.41로 약한 상관성을 보였으며, HNO₃는 기울기가 0.16, 상관계수는 0.45로 MARGA에서의 측정이 과소평가되었다. 또한 Xu *et*

al. (2019)은 2015~2016년 겨울철 중국 Nanjing에서 대기 중 주요 반응성 질소 가스인 HONO에 대해 LOPAP (long-path absorption photometer) 분석법과 MARGA의 denuder system의 비교 측정을 수행하였다. LOPAP 측정에 비해 MARGA를 이용한 측정에서 HONO는 고농도 SO₂ 조건(10 ppbv 이상)에서 상대적으로 낮은 값을 보였으며, 고농도 NH₃ 조건(10 ppbv 이상)에서는 반대 경향을 보였다.

이처럼 측정에 간섭을 많이 받는 가스상 물질 측정의 경우, 지역 및 계절별로 측정 효율을 정확히 평가할 필요가 있다. 본 연구에서는 겨울철 2060 MARGA의 가스상 물질 측정 효율을 평가하였다. Annular denuder 자동 포집 시스템을 제작하여 직접 대기 시료를 포집하였으며, MARGA의 WRD 시스템과 동일하게 포집된 시료를 액화 추출하여 이온크로마토그래피 분석을 통해 MARGA와의 비교 측정을 수행하였다. 또한, annular denuder를 실내와 실외에 동시에 설치한 후 대기 시료를 포집 후 분석하여 흡입 관내 흡착을 평가하였다.

2. 연구 방법

대전광역시 유성구에 위치한 한국표준과학연구원(KRIS) 내 화학동(36.389°N, 127.372°E, 지면으로부터 약 15 m)에서 2021년 11월 25일부터 2022년 2월 17일까지 약 3달 동안 MARGA와 annular denuder를 이용한 대기 중 HONO, HNO₃, SO₂의 포집 및 분석이 이루어졌다. KRIS는 그림 1에 보이는 것과 같이 서쪽과 북서쪽은 농경지역으로 둘러싸여 있고, 북동 방향으로 약 6 km 떨어진 곳에 신탄진 공단이 위치하고 있다. 또한 남쪽으로 약 4 km에 대전광역시 도심이 위치하고 있다.

그림 2와 같이 1시간마다 준실시간 측정이 가능한 2060 MARGA (Metrohm Process Analytics, the Netherlands)는 화학동 건물 2층 실내에 설치되었으며, 장비로 연결되는 유입구는 2층 옥상에 설치되었다. 대

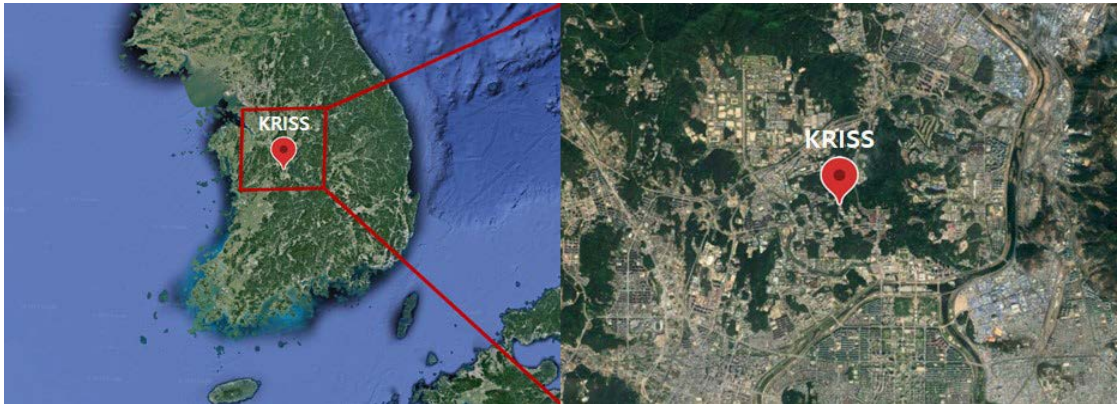


Fig. 1. Measurement site in Daejeon, Korea during November 2021~February 2022.

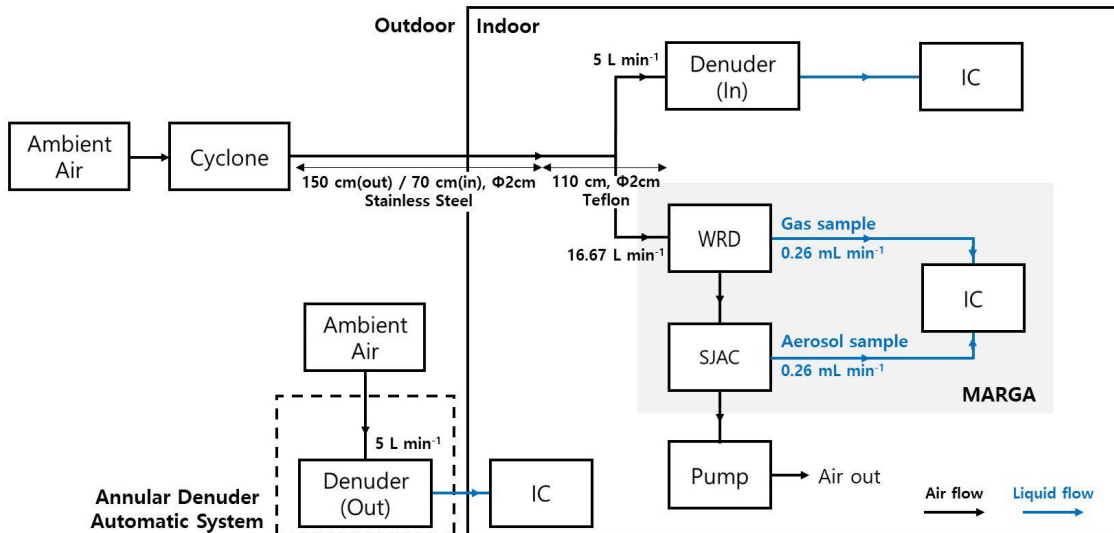


Fig. 2. Overall experimental setup for a MARGA and an annular denuder sampling system.

기 시료 중 $2.5 \mu\text{m}$ 이하의 입자상 물질만 포집할 수 있도록 PM_{2.5} 입경 분립 장치(URG-2000-30EH, URG Corp., USA)가 설치된 유입구는 약 210 cm의 stainless steel 관을 통해 실외에서 실내로 연결되었으며, 실내에서는 약 110 cm 길이의 teflon 관을 통해 장비로 연결되었다. Annular denuder 자동 포집 시스템의 경우 화학동 건물 2층 옥상 실외에 설치되었으며, 별도의 입경 분립 장치 없이 시료를 흡입하였다. MARGA와 annular denuder 자동 포집 시스템을 이

용한 비교 관측을 종료한 후에 관내 흡착에 의한 손실을 평가하기 위한 추가 실험을 수행하였다. 그림 2에 보이는 바와 같이 동일한 annular denuder를 MARGA에 사용된 실내 시료 유입구와 실외에 각각 설치하여 동시에 시료를 포집한 후 비교분석을 수행하였다.

2.1 2060 MARGA를 이용한 실시간 측정

MARGA는 대기 중 입자상 수용성 이온 성분과 가스상 전구 물질의 농도를 준실시간으로 측정하는 장

비이다. 흡입된 대기 시료 중 가스상 성분 (HCl, HNO₃, HONO, SO₂)이 WRD를 통과하면서 H₂O₂가 포함된 용액에 액화 포집된 후 이온크로마토그래피로 분석된다. 본 연구에서는 PM_{2.5} 입경 분립 장치(URG-2000-30EH, URG Corp., USA)를 이용하여 2.5 µm 이하의 입자만 분리하여 흡입한 후 포집 및 분석을 진행하였다. 대기 시료 흡입 유량은 16.67 L min⁻¹으로 유지되었다.

1시간 동안 가스상 및 입자상 물질이 동시에 액화 포집된 후 30분 간격으로 이온크로마토그래피를 이용한 분석이 이루어진다. 음이온은 3.6 mM Na₂CO₃와 10 µM KIO₃의 수용액을 사용하여 Metrosep A Supp 7 column (150 mm × 2.0 mm)을 통해 분리되었으며, LiBr 내부 표준물질(3680 µg L⁻¹ Br⁻)을 이용하여 수용성 이온 성분의 정량이 이루어졌다. 가스상 성분의 경우 이온크로마토그램에서 NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 픽으로부터 각각 HONO, HNO₃, SO₂로 정량되었다. 장치의 검출한계(Lower detection limits)는 HNO₃ 0.05 µg m⁻³, SO₂ 0.03 µg m⁻³, HONO 0.02 µg m⁻³으로 보고되었다(Stieger *et al.*, 2018).

2.2 Annular denuder를 이용한 시료 포집 및 분석

2.2.1 시료 포집 전 annular denuder 전처리

Annular denuder를 이용하여 대기 중 가스상 물질 농도 측정하는 방법은 가스상 물질을 선택적으로 흡착시켜 2차 입자상 물질의 생성을 최소화시킬 수 있고, 실외에 설치되어 대기 환경에 가장 근접한 조건으로 시료를 포집할 수 있다는 장점이 있다(Kim *et al.*, 2008). 본 연구에서는 URG사의 annular denuder (URG-2000-30x242, URG Corp., USA)가 사용되었다. Annular denuder를 이용하여 대기 시료를 포집하기 위해서는 흡착 물질로 annular denuder 내부를 코팅해야 한다. 본 연구에서는 annular denuder를 이용해 HONO, HNO₃, SO₂를 포집하기 위해 US EPA에서 제공한 방법(US EPA, 1999)에 따라 코팅액을 제조하였다.

Annular denuder를 코팅하기 전에 유기물 등으로 인한 배경 농도를 감소시키기 위해 1 mL의 TWIN80-(polysorbate, non-ionic surfactant)을 100 mL 초순수에 희석하여 세척하였다. 에탄올과 초순수가 각각 50 mL 혼합된 수용액에 Na₂CO₃와 글리세롤을 각각 1 g 혼합하여 annular denuder 코팅액을 제조하였다. 코팅액 10 mL로 annular denuder 내부를 코팅하고 하루 동안 건조한 후 대기 시료 포집에 사용하였다.

2.2.2 Annular denuder 자동 포집 시스템

MARGA 시스템의 가스상 물질 포집 효율을 평가하기 위해 annular denuder의 자동 포집 시스템을 개발하였다. Annular denuder의 자동 포집 시스템은 그림 3과 같이 한 번에 6개의 annular denuder를 설치할 수 있도록 구성하였으며, 유량 및 포집 시간을 프로그램을 통해 자동 제어할 수 있도록 설계하였다.

Annular denuder를 자동 포집 장치에 거치하여 5 L min⁻¹의 유량으로 24시간 간격으로 연속 포집하였다. 포집된 시료는 초순수 10 mL를 이용해 액화 추출한 후 이온크로마토그래피(Dionex ICS-5000, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하여 HONO, HNO₃, SO₂를 분석하였다. 액화 추출된 시료는 음이온 컬럼(AS23, Dionex IonPacTM, Thermo Fisher Scientific, USA)을 통해 분리되었으며, 이때 용리액은 4.5 mM Na₂CO₃ 수용액을 사용하였고, 유량은 1.0 mL min⁻¹으로 유지되었다. 이온크로마토그래피 분석 결과에 대한 precision은 포집하여 추출된 시료의 반복 측정을 통해 평가되었고, HONO, HNO₃, SO₂가 각각 5.1%, 3.1%, 1.2%로 산출되었다. Field blank 시료는 annular denuder를 동일한 방법으로 코팅한 후 자동 포집 장치에 잠시 거치한 후 회수하였다. 전체 포집 기간 전 후에 field blank 시료를 얻었고, HONO, HNO₃, SO₂ 모두 검출한계 이하로 존재하는 것으로 나타났다.

2.3 시료 유입관 손실 영향 평가

실내에 설치된 MARGA의 시료 유입관 내 흡착으로 인한 가스상 성분의 손실을 평가하기 위해 옥상

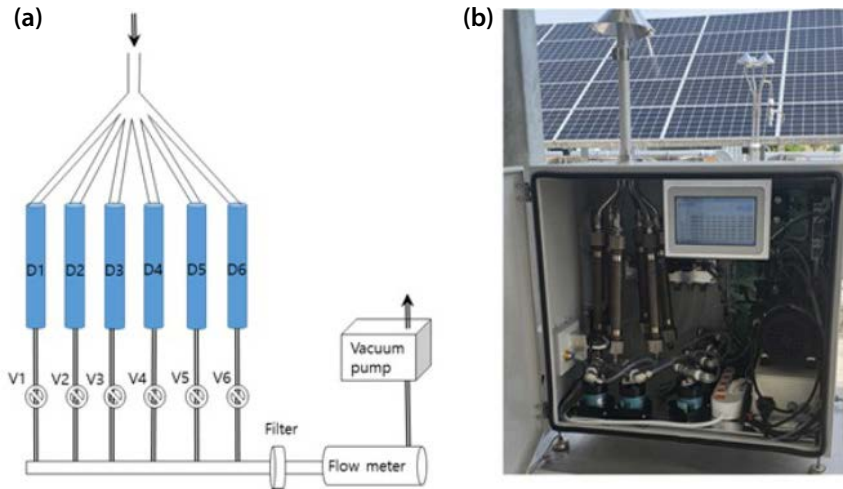


Fig. 3. (a) Schematic diagram of an automatic collection system for annular denuders and (b) a picture of the system.

(실외)과 실험실 (실내)에서 동일한 annular denuder를 이용하여 시료를 포집한 후 비교 분석을 수행하였다. 2022년 6월 16일부터 2022년 6월 22일까지 총 7일 동안 5 L min⁻¹의 유량으로 24시간마다 시료를 포집하였다. 포집된 시료는 초순수를 이용해 액화 추출한 후 이온크로마토그래피를 이용해 분석하였다. 분석 조건은 2.2절의 조건과 동일하였으며, 시료 유입관은 MARGA를 이용한 실시간 측정에 사용된 것과 길이와 내경이 동일하였다(그림 2).

3. 결과 및 고찰

3.1 Annular denuder와 MARGA의 HONO, HNO₃, SO₂ 농도 비교

그림 4는 전체 관측 기간 동안 annular denuder와 MARGA를 이용해 측정된 HONO, HNO₃, SO₂ 농도의 시계열 변화이다. 전체 관측 기간 동안 평균 농도에 비해 HONO는 5번의 고농도 사례가 나타났으며, 특히 2021년 12월 5일부터는 약 6일간 높은 농도가 유지되었다. SO₂도 6번의 고농도 사례를 보였지만, HONO와는 그 시기가 상이하게 나타났다. HNO₃의 경우, 특별한 고농도 피크가 없이 전체적으로 약 1~2

Table 1. Summary of HONO, HNO₃, and SO₂ concentrations measured by a 2060 MARGA and annular denuder system.

	Annular denuder (ppbv)	MARGA (ppbv)	Denuder/MARGA ratio
HONO	1.37 ± 0.85	0.63 ± 0.39	2.2
HNO ₃	1.48 ± 0.33	0.17 ± 0.08	10.0
SO ₂	0.97 ± 0.55	0.56 ± 0.30	1.9

ppbv 사이의 일정한 농도를 보였다.

각 물질의 농도는 annular denuder와 MARGA 측정 사이에 유사한 시계열 변화를 보였지만, 그 절대값 사이에는 큰 차이를 보였다. Annular denuder로 측정된 가스상 물질의 평균 농도는 HONO가 1.37 ± 0.85 ppbv (평균 ± 표준편차), HNO₃가 1.48 ± 0.33 ppbv, SO₂가 0.97 ± 0.55 ppbv였고, MARGA의 경우, HONO가 0.63 ± 0.39 ppbv, HNO₃가 0.17 ± 0.08 ppbv, SO₂가 0.56 ± 0.30 ppbv로 annular denuder에 비해 측정 농도가 현저히 낮은 것을 확인할 수 있었다(표 1). 특히 HNO₃의 경우 MARGA가 annular denuder에 비해 약 10.0배 낮게 측정되었으며, HONO가 약 2.2배, SO₂가 약 1.9배 낮았다.

본 연구에서 annular denuder를 이용해 측정된 HONO 농도는 미국 Manhattan (1.4 ppbv)과 Bronx

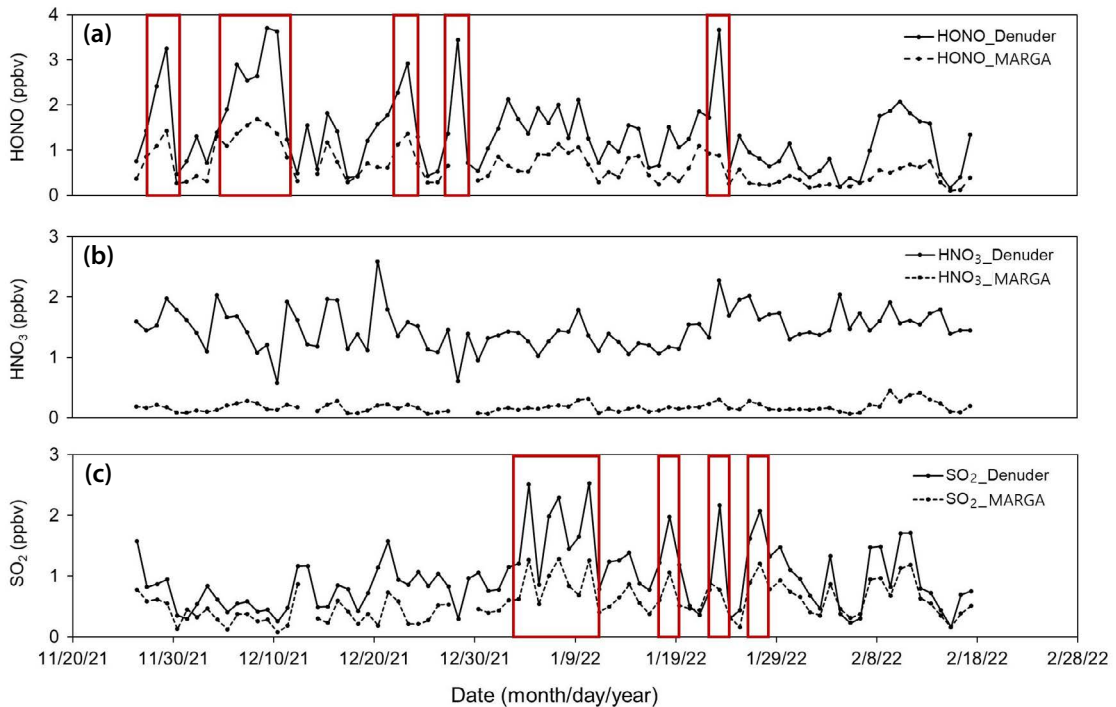


Fig. 4. Temporal variations of (a) HONO, (b) HNO₃, and (c) SO₂ measured by a 2060 MARGA and an annular denuder system.

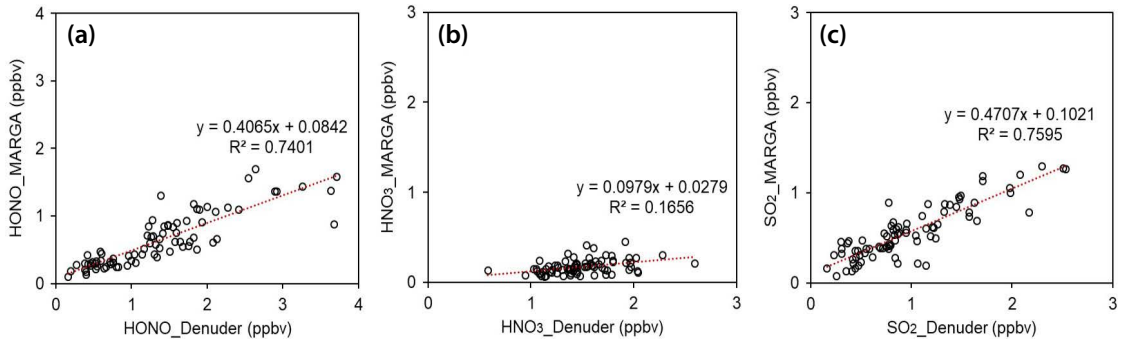


Fig. 5. Scatter plots of (a) HONO, (b) HNO₃, and (c) SO₂ measured by the annular denuder system versus those by the 2060 MARGA.

(1.16 ppbv)에서 측정된 농도와 유사한 값을 보였다 (Bari *et al.*, 2003). 또한 본 연구에서 MARGA를 이용해 측정된 HONO 농도는 중국 Sanmenxia (1.12 ppbv)에서 측정된 결과에 비해 높았다 (Zhang *et al.*, 2022). HNO₃의 경우 선행 연구 결과에 비해 본 연구 측정 결과가 상당히 높은 값을 보였으며, SO₂의 경우 미국

의 Manhattan (Bari *et al.*, 2003)이나 중국의 Beijing (Zhang *et al.*, 2022) 등과 같은 도시 지역에 비해 낮은 농도를 보였다. 또한 교외 지역인 핀란드의 Hyytiälä의 경우 표 2에 나타난 바와 같이 연평균 HONO와 HNO₃ 농도가 다른 지역에 비해 상당히 낮았다 (Makkonen *et al.*, 2014).

Table 2. Comparison of HONO, HNO₃, and SO₂ with previous studies.

Method	Location	Period	HONO (ppbv)	HNO ₃ (ppbv)	SO ₂ (ppbv)	Reference
Denuder + IC	Daejeon, Korea	2021.11~2022.02	1.37	1.48	0.97	This study
	Manhattan, USA	1999.07~1999.09	1.00	1.39	6.70	Bari <i>et al.</i> , 2003
		1999.10~1999.12	2.31	0.24	12.30	
		2000.01~2000.03	2.13	0.36	15.50	
		2000.04~2000.06	1.40	0.60	6.70	
	Bronx, USA	1999.07~1999.09	1.06	0.76	5.00	Bari <i>et al.</i> , 2003
		1999.10~1999.12	2.10	0.18	11.40	
		2000.01~2000.03	1.93	0.2	14.70	
		2000.04~2000.06	1.16	0.58	6.10	
	Beijing, China	2007.01~2007.02	1.04	0.14	Spataro <i>et al.</i> , 2013	
2007.08		1.45	0.75			
MARGA	Daejeon, Korea	2021.11~2022.02	0.63	0.17	0.56	This study
	Helsinki, Finland	2009.11~2010.02	0.45	0.13	1.32	Makkonen <i>et al.</i> , 2012
		2010.03~2010.05	0.19	0.22	0.76	
	Hyytiälä, Finland	2010.06~2010.08	0.11	0.10	0.18	Makkonen <i>et al.</i> , 2014
		2010.08~2010.11	0.07	0.06	0.08	
		2010.11~2011.03	0.06	0.07	0.49	
		2011.03~2011.04	0.05	0.06	0.16	
	Beijing, China	2018.12~2019.01	0.98		3.10	Zhang <i>et al.</i> , 2022
Sanmenxia, China	2018.12~2019.01	1.12		6.20		
AIM*	Milan, Italy	2012.06~2012.07	0.55	0.71	0.92	Bigi <i>et al.</i> , 2017

*Ambient Ion Monitor (AIM) URG-9000D (URG Corp, USA)

MARGA와 annular denuder 측정으로 얻어진 HONO, HNO₃, SO₂ 농도의 산포도를 그림 5에 나타내었다. HONO와 SO₂의 경우, annular denuder와 MARGA 측정값 사이의 상관관계수(R²)가 각각 0.74와 0.76으로 양호한 상관관계를 보였지만, HNO₃의 경우 R²이 0.17로 상관성이 매우 낮았다. HNO₃는 실제 대기 농도에 관계없이 MARGA에서 대체적으로 낮게 측정되었다.

3.2 대기 중 농도에 따른 MARGA의 HONO, HNO₃, SO₂ 검출 효율 비교 평가

Annular denuder 포집 측정 결과를 기준으로 MARGA 검출 효율을 산출하여 그림 6에 나타냈다. SO₂가 평균 62.3%의 가장 높은 포집 효율을 보였으며,

농도가 높아질수록 포집 효율이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 SO₂의 농도가 0.5 ppbv 이하로 낮을 때 효율이 100% 이상을 보이기도 했는데, 이는 낮은 농도로 인한 측정값의 불확실성에 의한 것으로 판단되며, 해당 구간에서는 측정값의 신뢰성이 낮아 상대적인 비율이 과대 산정된 것으로 보인다. HONO의 포집 효율은 평균이 49.9%로, 30~70% 사이의 포집 효율을 나타내었다. HNO₃의 경우 평균 11.8%로 가장 낮은 포집 효율을 보였으며, 농도에 관계없이 10% 전후의 효율을 보였다.

3.3 시료 흡입관 내 손실 효과 평가

시료 흡입관에서 가스상 물질의 흡착에 의한 손실을 평가하기 위해 실내와 실외에 동일한 annular

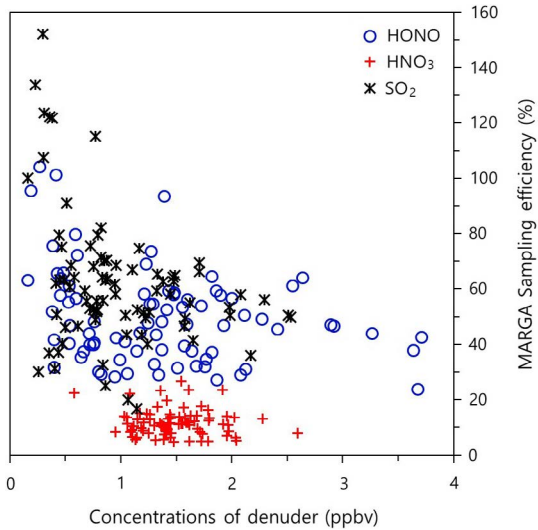


Fig. 6. Retrieved detection efficiencies of HONO, HNO₃, and SO₂ by the 2060 MARGA relative to those by the annular denuder system.

denuder를 설치하여 비교 측정을 수행하였다(그림 7). HONO의 경우, 실외(0.31 ± 0.14 ppbv)에서 측정된 값이 실내(0.37 ± 0.16 ppbv)에서 측정된 값보다 소폭 낮았지만 유사한 수준으로 나타났다. 실내에서 흡입하여 측정된 HONO가 소폭 높았던 것은 흡입관 내에서 NO₂로부터 HONO가 추가 생성되었을 것으로 유추할 수 있다. HONO는 관 내부 표면에서 NO₂와 H₂O의 비균질 반응을 통해 생성되거나 특정 조건에서 블랙 카본이나 탄화수소와 같은 대기 에어로졸과 반응하여 생성되는 것으로 알려져 있다(Xu *et al.*, 2019; Su *et al.*, 2008).

HNO₃와 SO₂의 경우 실외에서의 측정 결과가 각각 1.75 ± 0.87 ppbv, 0.43 ± 0.37 ppbv이고, 실내에서의 측정 결과가 각각 1.58 ± 0.40 ppbv, 0.33 ± 0.21 ppbv로 실외 측정 결과가 근소하게 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 관 내부에서의 흡착으로 인한 손실로 농도가 과소평가되었을 것이라 추측할 수 있다. 하지만 MARGA와 annular denuder 포집 사이에서 보이는 농도 차이의 원인을 관 내부 흡착만으로는 설명하기 어려우며, 다른 요인에 의해 간섭을 받았을 것

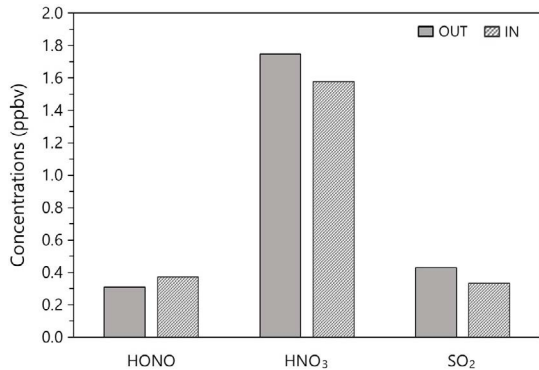


Fig. 7. Comparison of average concentrations of HONO, HNO₃, and SO₂ measured using annular denuders in and out of the laboratory.

으로 판단되므로 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결 론

MARGA의 HONO, HNO₃, SO₂의 측정 효율을 평가하기 위해 annular denuder 자동 포집 시스템을 이용하여 비교 측정을 수행하였다. 대기 시료는 대전광역시 유성구에 위치한 한국표준과학연구원서 2021년 11월 25일부터 2022년 2월 17일까지 약 3달 동안 포집 후 이온크로마토그래피를 이용해 분석되었다. MARGA와 annular denuder를 이용해 측정된 HONO, HNO₃, SO₂ 농도는 측정 방법 간에 유사한 시계열 변화를 보였지만, 절대값에는 큰 차이를 보였다. SO₂는 annular denuder가 MARGA에 비해 평균 약 1.9배 높은 농도를 보였고, HONO는 annular denuder가 약 2.2배 높았다. HNO₃의 경우 annular denuder가 약 10.0배 높은 결과를 보였다. 이러한 차이가 흡입관 내에서 손실에 의한 것이라는 가정하에 동일한 조건으로 실외와 흡입관을 거친 후 실내에서 포집 분석을 추가로 수행하였다. HNO₃와 SO₂의 경우 실외에서 측정된 값이 소폭 높았지만, MARGA와 annular denuder 측정법 간의 차이를 설명하기에는 어려웠다. 이러한

측정 방법 간의 차이를 설명하기 위한 추가 연구가 필요하다.

감사의 글

이 연구는 한국표준과학연구원 기본사업인 “2차 생성 질소산화물 측정표준확립 (23011153)”의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- Bari, A., Ferraro, V., Wilson, L.R., Luttinger, D., Husain, L. (2003) Measurements of gaseous HONO, HNO₃, SO₂, HCl, NH₃, particulate sulfate and PM_{2.5} in New York, NY, *Atmospheric Environment*, 37(20), 2825-2835. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00199-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00199-7)
- Bigi, A., Bianchi, F., De Gennaro, G., Di Gilio, A., Fermo, P., Ghermandi, G., Prévôt, A.S.H., Urbani, M., Valli, G., Vecchi, R., Piazzalunga, A. (2017) Hourly composition of gas and particle phase pollutants at a central urban background site in Milan, Italy, *Atmospheric Research*, 186, 83-94. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.10.025>
- Gil, J.S., Son, J.W., Kang, S.G., Park, J.H., Lee, M.H., Jeon, E.M., Shim, M.H. (2020) HONO Measurement in Seoul during Summer 2018 and its Impact on Photochemistry, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(5), 579-588. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.5.579>
- Hrdina, A., Murphy, J.G., Hallar, A.G., Lin, J.C., Moravek, A., Bares, R., Petersen, R.C., Franchin, A., Middlebrook, A.M., Goldberger, L., Lee, B.H., Baasandorj, M., Brown, S.S. (2021) The role of coarse aerosol particles as a sink of HNO₃ in wintertime pollution events in the Salt Lake Valley, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 8111-8126. <https://doi.org/10.5194/acp-21-8111-2021>
- Kim, D.S. (1997) Characterization of NO_x Emission from Soils in Southwest Korea and Their Atmospheric Chemistry, *Journal of Korea Air Pollution Research Association*, 13(6), 451-461.
- Kim, Y.H., Jung, S.W., Kang, C.M., Ma, Y.I., Kim, S.H., Woo J.H., Young S.W. (2008) Characteristics of Nitrate (NO₃⁻) Volatilization from Fine Particles (PM_{2.5}) at 4 Measurement Sites in Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 24(5), 613-621.
- Lee, S.H., Gordon, H., Yu, H., Lehtipalo, K., Haley, R., Li, Y., Zhang, R. (2019) New particle formation in the atmosphere: From molecular clusters to global climate, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124, 7098-7146. <https://doi.org/10.1029/2018JD029356>
- Lehtipalo, K. *et al.* (2018) Multicomponent new particle formation from sulfuric acid, ammonia, and biogenic vapors, *Science Advances*, 4(12) <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau5363>
- Liu, P., Ye, C., Xue, C., Zhang, C., Mu, Y., Sun, X. (2020) Formation mechanisms of atmospheric nitrate and sulfate during the winter haze pollution periods in Beijing: gas-phase, heterogeneous and aqueous-phase chemistry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 4153-4165. <https://doi.org/10.5194/acp-20-4153-2020>
- Makkonen, U., Virkkula, A., Mäntykenttä, J., Hakola, H., Keronen, P., Vakkari, V., Aalto, P.P. (2012) Semi-continuous gas and inorganic aerosol measurements at a Finnish urban site: comparisons with filters, nitrogen in aerosol and gas phases, and aerosol acidity, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 5617-5631. <https://doi.org/10.5194/acp-12-5617-2012>
- Makkonen, U., Virkkula, A., Hellén, H., Hemmilä, M., Sund, J., Äijälä, M., Ehn, M., Junninen, H., Keronen, P., Petäjä, T., Worsnop, D.R., Kulmala, M., Hakola, H. (2014) Semi-continuous gas and inorganic aerosol measurements at a boreal forest site: seasonal and diurnal cycles of NH₃, HONO and HNO₃, *Boreal Environment Research*, 19, 311-328.
- Peng, J., Hu, M., Shang, D., Wu, Z., Du, Z., Tan, T., Wang, Y., Zhang, F., Zhang, R. (2021) Explosive Secondary Aerosol Formation during Severe Haze in the North China Plain, *Environmental Science & Technology*, 55(4), 2189-2207. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07204>
- Rönkkö, T., Timonen, H. (2019) Overview of Sources and Characteristics of Nanoparticles in Urban Traffic-Influenced Areas, *Journal of Alzheimer's Disease*, 72, 15-28. <https://doi.org/10.3233/JAD-190170>
- Spataro, F., Ianniello, A., Esposito, G., Allegrini, I., Zhu, T., Hu, M. (2013) Occurrence of atmospheric nitrous acid in the urban area of Beijing (China), *Science of The Total Environment*, 447, 210-224. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.065>
- Stieger, B., Spindler, G., Fahlbusch, B., Müller, K., Grüner, A., Poulain, L., Thöni, L., Seitler, E., Wallasch, M., Herrmann, H. (2018) Measurements of PM₁₀ ions and trace gases with the online system MARGA at the research sta-

- tion Melpitz in Germany - A five-year study, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 75, 33-70. <https://doi.org/10.1007/s10874-017-9361-0>
- Su, H., Cheng, Y.F., Cheng, P., Zhang, Y.H., Dong, S., Zeng, L.M., Wang, X., Slanina, J., Shao, M., Wiedensohler, A. (2008) Observation of nighttime nitrous acid (HONO) formation at a non-urban site during PRIDE-PRD2004 in China, *Atmospheric Environment*, 42(25), 6219-6232. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.04.006>
- Tian, S., Pan, Y., Wang, Y. (2018) Ion balance and acidity of size-segregated particles during haze episodes in urban Beijing, *Atmospheric Research*, 201, 159-167. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.10.016>
- U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) (1999) Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air; Method IO-4.2. <https://www.epa.gov/amtic/compendium-methods-determination-inorganic-compounds-ambient-air>
- Xu, Z., Liu, Y., Nie, W., Sun, P., Chi, X., Ding, A. (2019) Evaluating the measurement interference of wet rotating-denuder-ion chromatography in measuring atmospheric HONO in a highly polluted area, *Atmospheric Measurement Techniques*, 12, 6737-6748. <https://doi.org/10.5194/amt-12-6737-2019>
- Zhang, X., Tong, S., Jia, C., Zhang, W., Li, J., Wang, W., Sun, Y., Wang, X., Wang, L., Ji, D., Wang, L., Zhao, P., Tang, G., Xin, J., Li, A., Ge, M. (2022) The levels and sources of nitrous acid (HONO) in winter of Beijing and Sanmenxia, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 127, e2021JD036278. <https://doi.org/10.1029/2021JD036278>

Authors Information

- 옥수민 (충남대학교 환경공학과 석사과정)
(suumin98@kriss.re.kr)
- 문정호 (국립환경과학원 기후대기환경연구부 대기환경연구과 전문연구원) (mjh940419@korea.kr)
- 이해연 (충남대학교 환경공학과 석사과정)
(yeonii530@kriss.re.kr)
- 김나은 (전북대학교 지구환경과학과 석사과정)
(skdms5924@kriss.re.kr)
- 양재환 (충남대학교 환경공학과 전임교수) (yjh98@cnu.ac.kr)
- 정진상 (한국표준과학연구원 가스분석표준그룹 책임연구원)
(jsjung@kriss.re.kr)