

## 적외선양자폭포레이저와 차등흡광법을 이용한 대기 중 HONO와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 동시 연속 측정 타당성 연구

안준영<sup>1</sup> · 박진수<sup>1</sup> · 최진수<sup>1</sup> · 임재현<sup>1</sup> · 정유미<sup>2</sup> · 이강웅<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>국립환경과학원 대기환경과, <sup>2</sup>한국외국어대학교 환경학과

### Feasibility Study for Simultaneous Measurements of Atmospheric HONO and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using a Tunable Infrared Quantum Cascade Laser Differential Absorption Spectrometer (QC-TILDAS)

Joon Young Ahn<sup>1</sup>, Jin Su Park<sup>1</sup>, Jinsu Choi<sup>1</sup>, Jae-Hyun Lim<sup>1</sup>, Yoo-mi Chung<sup>2</sup>, and Gangwoong Lee<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>Climate & Air Quality Research Department, National Institute of Environmental Research, Incheon, Korea

<sup>2</sup>Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin, Korea

Received December 17, 2012/Revised February 1, 2013/Accepted February 14, 2013

We tested a tunable laser differential absorption spectrometer with two mid-infrared continuous-wave mode quantum cascade lasers (cw-QCLs) for simultaneous measurements of nitrous acid (HONO) and hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in the remote marine atmosphere at Baengyeong Island, Korea in October 2012. Two lasers scanned frequencies that covered approximately 0.2 cm<sup>-1</sup> near at 1277.15 cm<sup>-1</sup> and 1283.3 cm<sup>-1</sup> for HONO and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectively with resolution of about 0.001 cm<sup>-1</sup> per channel. Ambient air sample was drawn to a 260 m multi-pass astigmatic sampling path cell at reduced pressure and light transmissions along predefined frequency ranges were detected at two peltier cooled HgCdTe detectors. The resulting one hour detection limits based on 2 s of background signal noise are 0.17 ppbv for HONO and 0.12 ppbv for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The concentrations over the measurement periods varied from below the detection limit to 0.8 ppbv for HONO, and from 0.5 ppbv to 0.8 ppbv for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectively. Sensitivities and detection limits for QC-TILDAS of HONO and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were acceptable for their continuous monitoring in the remote background air. However, we found that further improvement could be achieved by the stabilizing intensities of transmitted laser light sources and reducing the humidity interferences.

**Key words:** HONO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, QC-TILDAS, Baengyeong Island

## 1. 서 론

대기 중의 HONO는 인위적인 배출원에서 발생한 NOx (= NO + NO<sub>2</sub>)가 산화된 중간물질이다. 주로 OH반응기와 NO의 결합 반응으로 생성되지만 햇빛에 의해 빠르게 광분해되기 때문에 낮 시간에는 대기 중 체류시간이 수분 정도로 매우 짧다.<sup>1)</sup> HONO의 생성에 필요한 OH반응기는 오존에서 광분해된 여기상태의 산소원자인 O(<sup>1</sup>D)가 물분자와 반응하여 형성된다. 일정한

수준 이상의 일사량이 있을 때만 OH반응기가 형성될 수 있기 때문에 HONO는 햇빛이 존재하는 시간에만 형성이 되지만 빠른 광분해 때문에 일사량이 풍부한 낮 시간에도 농도가 매우 낮게 유지된다. 이런 결과로 보통 해가 뜬 직후나 해지기 직전, 일사량이 크지 않은 오후 등 제한된 조건에서만 농도가 수 ppbv 정도로 높게 유지되는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup> NOx와 광산화제인 OH반응기의 농도 수준, 화학적 반응과 광분해에 매우 민감하기 때문에 HONO는 대기 중의 산화상태를 평가

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

하는데 매우 중요한 물질로 인식되고 있다. HONO의 측정은 일반적으로 디누더(denuder)를 이용해서 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>이온상태로 포집한 후 분석하여 HONO로 환산하는 방법이 많이 사용되고 있으나 대기 중 다량으로 존재하는 NO<sub>2</sub> 영향으로 분석 시 양의 오류 (artifact)가 발생하여 농도가 과대평가되는 것이 치명적이며 측정간격도 보통 수 시간 이상이다.<sup>3)</sup> 이와 같은 양의 오류를 피하고 분석시간을 단축하기 위해 차등흡수분광계 (differential optical absorption spectrometer, DOAS)를 이용하는 방법이 있으나 검출한계가 수백 pptv(part per trillion, 10<sup>-12</sup>) 정도로 농도가 낮은 야간이나 한 낮에 HONO의 농도를 관측하는 것이 용이하지 않다.<sup>4)</sup>

대기 중으로 유입된 오염물질의 산화에 가장 큰 기여를 하는 산화제는 OH이다. 하지만 대기 중 OH는 농도가 매우 낮고 반응성이 커서 측정이 어렵기 때문에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도를 이용하여 대기 중의 산화상태를 평가하는 지표로 이용한다.<sup>5)</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 두 HO<sub>2</sub>기의 반응에 의해 형성되기 때문에 일반적으로 광화학반응이 활발한 조건에서 농도 수준이 높다. 특히 휘발성유기화합물의 반응 부산물로 발생할 수 있어 광화학 오염의 정도를 지시하기 때문에 HONO와 같이 광화학오염을 평가하고 특성을 분석하는데 많이 활용된다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 OH만큼 다양한 물질의 산화에 직접적으로 관여하지 못하지만 수용성이 커서 액상에서 발생하는 SO<sub>2</sub>의 산화와 같은 이질상반응(heterogeneous reaction)에 따른 산화과정에 중요한 역할을 한다.<sup>6)</sup> 하지만 NO나 SO<sub>2</sub> 등과 같은 물질의 농도가 높을 경우 이들과 반응에 소모되어 농도가 매우 낮게 유지되는 경우도 많다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 분석하는 가장 보편적인 방법은 고성능액체크로마토그래피 (high performance liquid chromatography, HPLC)를 이용한 효소유도 발광분석법이다.<sup>6)</sup> 비교적 낮은 농도에서도 분석이 가능하고 오존과 같은 산화제와 SO<sub>2</sub> 등의 방해물질을 적절히 차단하면 신뢰성이 있는 농도 측정이 가능하지만 검출한계를 충분히 낮추기 위해서는 최소 30분~1시간 이상의 시료채집이 필요하다. 시료 채집이 수십 분 간격으로 이루어질 경우 다양한 광산화제 발생원의 기여도를 평가하거나, 빠른 속도로 변하는 광산화제의 변화를 추적해야 하는 광화학 반응 평가에는 활용하기에 어려운 점이 있다.

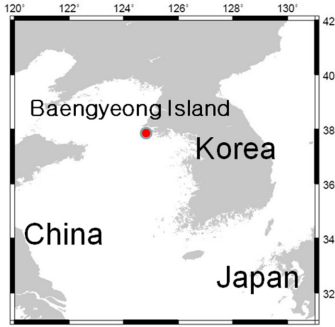
HONO와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 등 미량원소를 측정하는 기존 측정 방법들이 측정 간격과 검출 농도의 기술적인 한계를 뚜렷이 가지고 있기 때문에 이를 대체하기 위한 다양한 방법들이 시도되었는데, 그 중 가장 기술적인 진보를 이

룬 것이 파장변조레이저를 이용한 흡수분광학방법 (tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLS)이다.<sup>7)</sup> HONO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 등의 물질이 중적외선 영역에서 특정 파장의 빛을 선택적으로 흡수하는 것을 이용하여 파장변조레이저를 광원으로 하여 흡수된 광량을 농도로 환산하는 원리이다.<sup>8-10)</sup> TDLS 방법은 높은 감도와 분리능을 지원하고 신속한 현장 분석(online measurements)이 가능하기 때문에 적외선영역의 흡수대를 갖는 미량성분의 분석에 연구가 많이 시도되었다. 하지만 적외선 영역 광원의 파장변화를 최소화하고 검출기를 안정적으로 유지하기 위해 액체질소를 이용한 냉각이 필수적이어서 장기적인 관측활동에 활용하기 힘든 측정방법으로 알려졌다. 양자폭포레이저는 비교적 작은 크기이면서 액체질소사용이 필요 없는 실온영역에서 중적외선 대역 파장대(4~13 um)의 강한 출력(> 50 mW)을 낼 수 있어 지금까지의 파장변조레이저를 이용한 흡수분광법의 단점을 혁신적으로 제거할 수 있는 계기가 되었다.<sup>11)</sup> 양자폭포레이저는 40여 년 전 처음 제안된 후 2002년에야 비로소 최초 상용 연속발진에 성공했고 다양한 개발이 활발히 진행되어 최근에는 상용화 수준에 있다.<sup>12)</sup> 양자중속레이저(QCL)는 반도체 양자우물구조의 서브밴드(sub-band) 사이의 광학(전자-정공) 천이(cascade effect)를 이용한 레이저로서, 발광층을 다단으로 연결한 특이 활성구조를 사용한 것으로, 광자(photon) 에너지의 작은 파장 영역에 있어서도 고출력이 얻어지기 때문에 특히 대기 환경 중의 물질 분석을 위한 광원으로 각광을 받고 있다.<sup>13-14)</sup>

본 연구에서는 최근 상용화된 양자폭포레이저를 이용하여 제작된 흡수분광기(quantum cascade tunable infrared laser differential absorption spectrometer, QC-TILDAS)를 활용한 HONO와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 분석방법에 있어서의 검출한계와 현장적용성을 시험 가동을 통해 평가하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

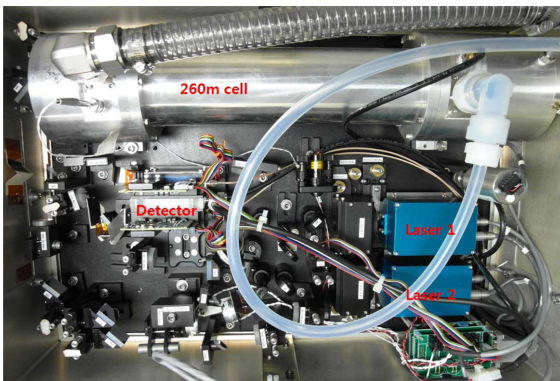
Dual QC-TILDAS 장비를 이용한 시험 측정은 2012년 10월 5일부터 10월 9일까지 4일 간 연속적으로 백령도 대기오염 집중측정소에서 수행되었다(Fig. 1). 백령도는 우리나라 최서단에 위치하여 중장거리 이동오염물질의 추적에 매우 적절한 지역이다. 백령도 대기집중측정소는 백령도의 서쪽 끝 약 70 m 고도에 위치하여 동쪽에 주로 분포해 있는 인위적인 오염원인 거주



**Fig. 1.** Measurement site for HONO and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with a Dual QC-TILDAS.

지역의 영향을 받지 않는다.

본 실험에서는 미국 Aerodyne Research사(ARI)에서 개발된 2개의 레이저 광원(Alpes Laser)을 갖는 양자 폭포레이저를 이용한 흡수분광장치(Dual QC-TILDAS)를 사용하였다. 광원과 검출기는 전기냉각장치(Peltier cooler)를 이용하여 온도조절이 이루어지고 이들 사이에 다양한 반사거울, 레퍼런스셀(reference cell), 시료셀(sampling cell) 등으로 구성되어 있다(Fig. 2). 레이저 광원의 파수(wavenumber)는 일차적으로 전기냉각 장치의 온도조절 ( $0.1 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )과 전류의 세기 조절을 통해  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  범위에서  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ 의 해상도로 스캐닝 된다. HONO 분석을 위해  $1277.15 \text{ cm}^{-1}$ , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 위해  $1283.3 \text{ cm}^{-1}$ 의 파수를 내는 레이저를 각각 시료셀을 투과하게 한 뒤 HgCdTe 검출기에서 빛의 강도를 약 3 kHz의 속도로 측정된 뒤 신호의 잡음을 최소화할 수 있는 시간으로 평균한 흡수강도를 이용하여 농도를 산정한다. 시료셀은 총 260 m의 흡수길이(path length)로 제작되어 지금까지 개발된 TILDAS 장비 중 가장 길어 우수한 검출능을 갖고 있다. 시료셀의 길이는 약 60



**Fig. 2.** Optical bench for a Dual QC-TILDAS.

**Table 1.** Physical Specifications of QC-TILDAS

Items	Specification	
Laser	1) HONO : $7.83 \mu\text{m}$ , $\sim 1277 \text{ cm}^{-1}$	
	2) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : $7.79 \mu\text{m}$ , $\sim 1283 \text{ cm}^{-1}$	
Path length	260.16 m	
Base length	0.474 m	
Passes	422	
MPC	Mirror diameter	78 mm
	Volume	2.16 liter
	Overall length	0.584 m
	Detector	TE cooled Dual detector
Sampling volume	1 liter per min (at 30 torr)	
Background gas	Dry N <sub>2</sub> 1 liter per min	

cm이지만 최근 개발된 고효율(> 99.8%) 반사거울을 적용하여 시료셀 각 단에서 400회 이상의 반사를 수행하여 260 m 흡수길이를 가능하게 하였다.<sup>15)</sup> 하지만 측정 기간 중 광원의 세기가 적정치의 20% 정도까지 낮아지는 현상 때문에 원래 목표하던 검출한계보다 5배 정도 높은 상태에서 측정이 이루어졌다. 시료셀의 압력은 2.5~10 kPa 사이의 저압으로 유지되게 하였다. 또한 레이저 광원의 빛 일부를 레퍼런스셀에 통과시켜 출력의 변화를 추적할 수 있게 구성되어 있다.

장비의 운영은 구동 소프트웨어인 TDLWintel을 이용하여 laser의 전압, 파수 스캔과 스펙트럼 저장을 실시하였고 얻어진 스펙트럼은 HITRAN(HIGH-resolution TRANsmision) 분자흡광 데이터베이스의 이론적인 스펙트럼에서 흡광계수를 구하고 온도, 압력, 흡수길이를 적용하여 절대농도로 환산하였기 때문에 추가적인 표준화(calibration) 과정은 실시하지 않았다. 농도 산정에는 두 가지 모드에서의 검출기의 신호를 이용하여 농도 산정이 이루어진다. 순수 질소기체에 의한 바탕 흡광, 시료 중 대상 물질에 의한 흡광으로 발생한 신호크기를 비교하여 농도 산정을 수행하였다. 측정대상 물질인 HONO와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 도시지역 외에서는 농도가 급격히 낮아져서 측정소 위치의 특성상, 지금까지 상용화된 일반적인 측정 방법으로는 신뢰성 있는 측정이 어렵다. 이와 같은 이유로 백령도의 대기 환경은 매우 긴 흡수길이를 갖고 안정적인 양자폭포레이저를 광원으로 하는 고감도의 Dual QC-TILDAS 장비의 유효성을 평가하기에 적합하다.

관측실험에 사용한 장비는 측정소 1층에 마련된 기체상물질 분석실에서 설치 시험되었다. 3 m 높이의 외부채집관과 연결관, 유리재질의 시료채집관으로 블루어

(blower)를 이용하여 시료를 유입시킨 후 저압 진공펌프를 이용하여 외부 시료를 시료셀로 이송하였고, 시료셀의 압력은 1/20 기압을 유지하였다. 시료셀에서 낮은 압력을 유지하는 목적은 중적외선 영역에서 강한 흡수대를 갖는 물분자 등의 방해물질의 영향을 최소화하면서 HONO와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 고유한 흡수영역과 비흡수영역에서 차이를 극대화하고 시료셀 안에서의 시료 체류시간을 0.5초 이하로 유지하여 표면 반응에 따른 오차를 최소화하고자 하였다. 장비가 이동측정소나 진동이 있는 곳에서도 활용이 가능하도록 진동억제 설계가 되어 있으나 광원에서 검출기까지의 이동거리가 매우 길고 광학적으로 진동에 매우 민감한 구조이기 때문에 광원의 조정을 위한 별도의 가시광선 레이저(red trace laser)와 미세조정구멍(pinhole)을 이용하여 충분한 광학적 조정을 거친 후 관측을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 농도 계산

HONO는 1277.08~1277.15 cm<sup>-1</sup>에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 1283.30~1283.33 cm<sup>-1</sup>에서 뚜렷히 구별되는 중적외선의 흡수대를 가지고 있다. Fig. 3은 일상적인 배경대기에서 1 ppbv의 HONO와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 존재할 경우 HITRAN으로

계산한 이론적인 파수에 따른 흡광도값을 보여주고 있다. 안정적인 중적외선의 광원을 확보할 경우 대기 중에서 일반적으로 관측되는 농도 수준에서 충분히 농도 산정이 가능한 흡수대를 가지고 있는 것을 알 수 있다. 1277.08~1277.15 cm<sup>-1</sup> 영역에서 HONO는 주로 1277.23 cm<sup>-1</sup>에서 매우 큰 흡수대를 갖는 N<sub>2</sub>O에 의한 간섭효과가 가장 크게 나타날 수 있으나 N<sub>2</sub>O의 흡수대와 충분히 분리되어 있을 뿐만 아니라 N<sub>2</sub>O의 대기 중 농도가 단기간에는 325 ppbv 수준에서 변화율이 수 %를 벗어 나지 않기 때문에 HONO의 흡수대에 큰 영향을 주지 않아 흡광도에 따른 농도산정에 어려움이 없다. 반면에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 경우 1283.345 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 수분(물분자)에 의한 흡수대가 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주 흡수영역과 근접해 있어 다소 영향을 받을 수 있다. 수분에 의한 흡수대와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 흡수대가 HONO보다는 근접해 있고 일반 대기에서 수분의 함량은 많게는 수 백 %까지 변할 수 있어서 가능한 수분의 변화가 크지 않은 조건에서 관측이 이루어져야 하는 것을 알 수 있다. 수분 다음으로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 영향을 줄 수 있는 물질로 CH<sub>4</sub>(Fig. 3의 보라색 선)이 있을 수 있다. 하지만 대기 중에서 발견되는 수 ppm 농도에서의 흡수도가 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 ppbv보다 작게 나타나기 때문에 수 ppm 이상의 매우 큰 CH<sub>4</sub> 농도변화 이외에는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도 산정에 영향을 주지 못한다.

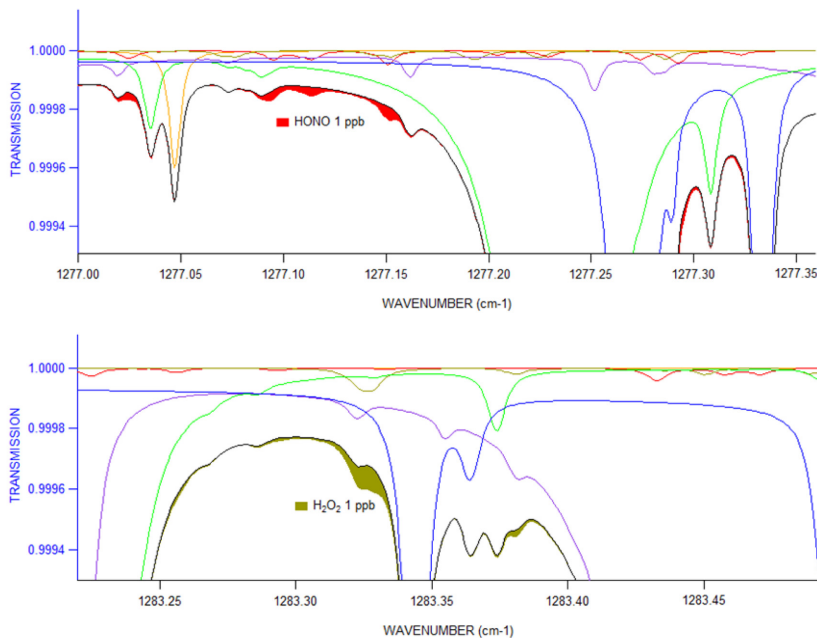


Fig. 3. Transmission spectra for 1 ppbv HONO and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with atmospheric H<sub>2</sub>O (Blue), CO<sub>2</sub> (orange), CH<sub>4</sub> (violet), and N<sub>2</sub>O (green).

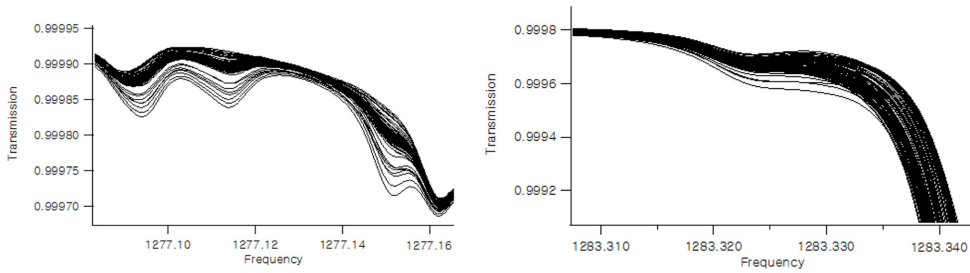


Fig. 4. Transmission spectra for ambient HONO (left) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (right) during the measurement period.

Fig. 4는 측정기간 중 해당영역에서 관측된 대기 중 흡수대를 모두 같이 도식한 결과이다. HONO의 경우 HITRAN에서 확인한 바와 같이 대기 중 다른 중적외선 흡수 물질과 간섭이 비교적 작게 발생하면서도 농도 수준의 변화에 따라 중적외선 흡수정도가 뚜렷이 차이가 나는 것을 알 수 있다.  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 경우  $1283.34 \text{ cm}^{-1}$  이후에 나타나는 수분의 변화에 흡광 바탕값의 변화가 같이 변화한 것을 볼 수 있다. 측정기간 동안 상대습도가 35%에서 90%까지 변화하였고, 이에 따라  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 바탕흡광도도 같이 변화한 것을 확인할 수 있다. 정확한  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 농도 산정을 위해서는 이와 같이 변화하는 수분에 의한 영향을 선택적으로 배제하는 과정이 필요하다. 가장 정확한 농도 산정은 우선적으로 관측된 모든 수분 조건에서 HITRAN으로 주어진 파장대에서 배경흡광도를 산정하고, 이를 측정된 흡광도와 차이를 이용하여 산정하는 방법이 있다. 하지만 이 경우, 매 측정주기마다 HITRAN을 계산하고 이를 반영해야하기 때문에 농도 산정에 매우 오랜 시간이 소요된다. 본 연구에서는  $1283.315 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 투과율과  $1283.35 \text{ cm}^{-1}$ 의 투과율을 기준 배경투과율로 간주하고, 그 사이 파장대에서 발생하는 투과율의 차이만을  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 흡광도로 계

산하는 방법을 이용하였다. 이 경우 계산 방법이 간단하나 수분의 영향을 완전히 배제하기는 힘들어 이론적인 흡광계수와 측정 흡광도를 이용한 농도 산정보다는 표준물질을 이용한 농도 산정이 더 정확한 방법이다. 하지만 본 연구에서는 이들 물질의 기체상 표준물질을 확보할 수 없어 계산에 사용된 방법 이외에는 농도의 정확성을 판단할 수 없었다.

### 3.2. 검출한계

알란분산(Allan variance)은 이표본(two-sample) 분산으로 증폭기(amplifier), 발진기(oscillator)를 사용하는 분석장비의 진동 안정성(frequency stability)을 평가하는 척도이다. 본 연구에서도 각 대상항목의 알란분산을 활용하여 적외선양자폭포레이저 흡광분석장비의 농도 측정한계와 최적의 측정주기를 산출하였다. Fig. 5는 HONO와  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 측정기간 중 관측된 1 Hz의 신호를 이용하여 알란분산을 계산한 결과이다. 1초 주기의 측정으로는 HONO 0.86 ppbv,  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.37 ppbv의 농도 표준편차를 보였으나 약 20초 평균을 이용할 경우 HONO 0.3 ppbv,  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.1 ppbv 정도의 농도표준편차를 보였다. 이는 20초까지 분석 장비는 백색잡음(white

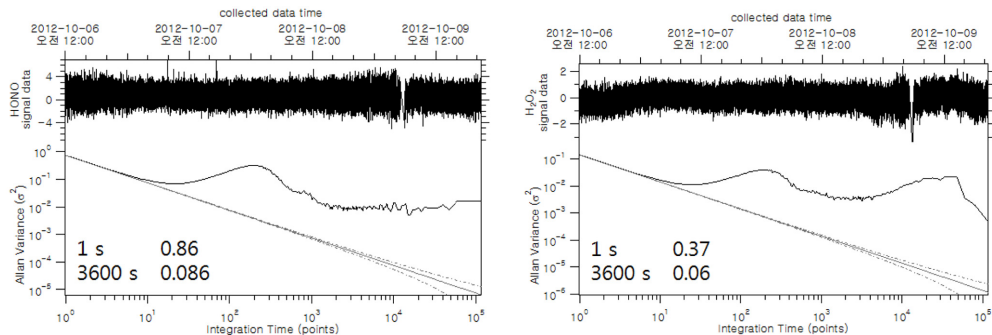


Fig. 5. Allan variance plot for HONO and  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The numbers after one and 3600 second indicate standard deviations (square root of variances) of corresponding signal averages.

noise)이 주를 이루고 이 잡음은 신호를 20초까지는 평균을 할수록 작아지는 것을 지시한다. 하지만 20초 이상의 평균 신호부터 약 10분 정도의 평균 신호까지 잡음이 커지고 300초에서 잡음이 최대값을 갖는 것을 확인하였다.

이는 장비의 운영방법에서 5분 주기로 30초 동안 고순도 질소로 시료셀을 채워 기준 투과율을 산정하고, 나머지 4분 30초 동안 대기시료의 투과율을 측정해서 흡광도를 산정하는 과정에서 300초의 주기적인 신호의 변동값이 신호에 포함되기 때문에 발생하는 결과이다. 결국 이와 같은 계통적인 신호의 잡음을 고려하면 적어도 5분 이상의 신호를 평균하는 것이 백색잡음과 계통잡음을 최소화하는데 필요하다. Fig. 5의 알란분산값에서 최소 구역을 갖는 누적평균인 1시간에서 가장 작은 잡음, 즉 장비의 민감도가 가장 우수한 것으로 볼 수 있다. 1시간 평균 농도를 사용하고, 검출한계 농도를 표준편차의 2배로 추정하면 HONO의 검출한계는 약 0.17 ppbv, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 약 0.12 ppbv인 것으로 나타났다.

### 3.3. 연속 관측 평가

백령도에서 측정기간 관측된 HONO와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도는 0.2~0.8 ppbv, 0.5~0.8 ppbv 수준을 보였다(Fig. 6).

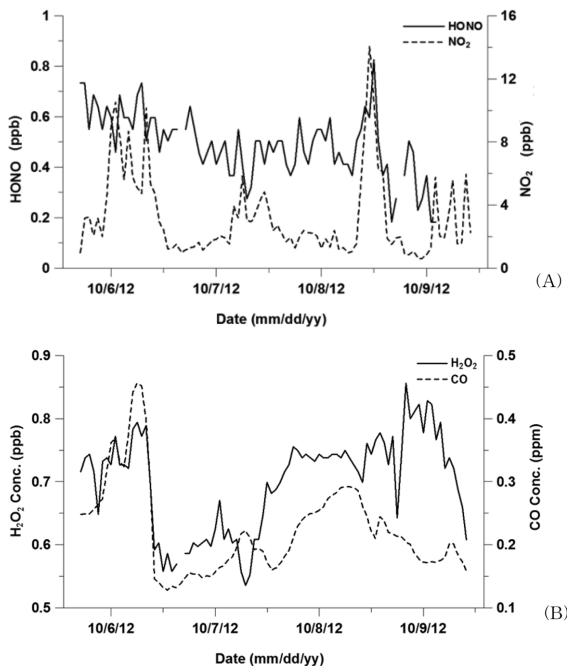


Fig. 6. Temporal variations of HONO (A) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (B).

수 ppbv 수준까지 이르는 대도시 지역의 농도 수준보다 낮으나 오염 영향이 크지 않은 지역에서 관측되는 농도와 유사한 수준을 나타내었다.<sup>6,16)</sup> HONO의 경우, 대부분의 시기동안 NO<sub>2</sub> 농도와는 상관성을 거의 찾기 힘든 양상을 보이다가, 10월 8일 NO<sub>2</sub> 농도의 급격한 증가와 함께 의미있는 농도 변화를 보였다. 이는 HONO의 검출한계 농도가 0.17 ppbv이기 때문에 이 수준보다 큰 범위에서만 발생하는 대기 중의 변화만이 감지된 것으로 판단된다. 이미 언급된 바와 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 전구물질은 휘발성유기화합물의 산화과정에서 발생하는 HO<sub>2</sub>이다. 휘발성유기화합물과 CO는 공통적으로 자동차가 가장 중요한 배출원이기 때문에 CO의 농도변화를 이용하여 휘발성유기화합물의 거동을 간접적으로 추정할 수 있다. 제한된 특정 시기를 제외하고는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 CO의 농도가 전반적으로 유사한 상관성을 보여주는 것으로 보아 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 전구물질의 변화에 민감하게 좌우되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 관측기간 중 나타난 최소 농도와 최고농도의 변동폭이 검출한계농도의 3배 정도 밖에 되지 않아 실질적인 농도 해석을 위해서는 검출한계농도 수준을 추후에 개선해야할 필요가 있다.

4일간 연속 측정된 농도를 이용하여 하루 중 변화를 평가한 결과, HONO는 오전 10시와 오후 7시 경에 농도가 약간 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 7). HONO의 생성에 절대적으로 필요한 OH기는 햇빛이 어느 정도 존재해야 생성이 되지만 너무 강한 빛 조건에서는 오히려 HONO의 광분해가 일어날 수 있기 때문에 적절한 수준의 햇빛이 조사되는 시간대에 농도가 최대치를 보인 것으로 판단된다.<sup>2)</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 일 중 농도변화가 뚜렷하게 나타나지 않았다. 지금까지의 배경지역에서 측정된 다양한 연구 결과들을 보면 햇빛이 강한 오후 시간대에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도 증가가 관측되는 것으로 나타났다.<sup>17)</sup> 하지만 1 ppbv 이하 수준에서 농도 증가가 나타

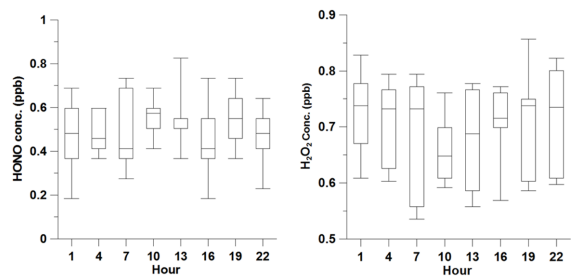


Fig. 7. Diurnal variations of HONO and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Number in hour indicates the mid-hour in each three hour period.

나기 때문에 HONO의 경우와 달리 관측기간 중  $H_2O_2$  농도의 변화를 뚜렷하게 관측하지 못한 것으로 추정된다. 결국  $H_2O_2$  변화폭이 현 장비의 운영상에 나타나는 검출한계수준과 비교하여 그리 크지 않아서 일중 농도의 뚜렷한 변화를 보여주지 못한 상황으로 파악된다. 이는 본 연구의 측정 장소와 같은 배경지역에서 나타나는 미세한 농도변화 수준을 감지하기 위해서는 측정 장비의 민감도와 최소검출농도에 대한 추가적인 개선이 필요한 것을 알 수 있었다. 측정 민감도에 가장 결정적인 역할을 하는 배경 투과상태의 레이저 광원의 세기가 측정기간 동안 계획한 수치의 20% 밖에 되지 못했기 때문에 이를 개선할 경우 최소 5배 정도 최소검출한계 개선효과가 나타나고 민감도도 같이 증가할 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

2012년 10월 4일간 우리나라 대기환경의 배경지역을 대표하는 백령도 대기집중측정소에서 260 m 흡광길이를 갖는 QC-TILDAS를 이용하여 HONO와  $H_2O_2$ 의 연속 관측의 타당성을 시험하였다. 각각 1277.23, 1283.345  $cm^{-1}$  파수에서 특징적으로 나타나는 HONO와  $H_2O_2$ 의 흡수대에서 1 ppbv의 HONO와  $H_2O_2$ 에 해당하는 흡광계수를 HITRAN으로 계산하고 현장 대기에서 나타나는 해당 파수의 중적외선 흡광도를 이용하여 농도를 산정하였다. 이표본(two-sample) 분산으로 알란 분산(Allan variance)을 계산한 결과 1시간 평균을 이용할 경우 HONO의 검출한계는 0.17 ppbv,  $H_2O_2$ 는 0.12 ppbv로 산정되었다. 백령도에서 배경지역의 현장대기 분석 결과, HONO 0.2~0.8 ppbv,  $H_2O_2$  0.5~0.8 ppbv 사이를 변동하는 농도를 실시간 연속 관측할 수 있었다. 하지만 본 연구의 측정 장소와 같은 배경지역에서 나타나는 미세한 농도변화 수준을 적절히 감지하기 위해서는 측정 장비의 민감도와 검출한계농도 개선에 추가적인 노력이 필요한 것을 알 수 있었다. 특히 레이저 광원의 세기를 적정수준으로 유지하는 것이 가장 중요한 요소인 것으로 파악되었다. 이와 함께 수분에 의한 흡수대와 일부 중첩이 일어나는  $H_2O_2$ 의 경우 습도의 변화를 적절하게 HITRAN에서 반영하는 것이 필요하다. 본 연구의 현장 시험에 활용된 QC-TILDAS의 운전조건에서 좀 더 세기를 높이면서 안정적인 광원을 확보할 경우 현재보다 수 배 개선된 검출한계를 확보할 수 있어서 백령도와 같은 배경대기에서도 HONO와  $H_2O_2$ 을

적절하게 연속 관측할 수 있음을 확인하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 국립환경과학원과 한국연구재단(NRF-2010-0010773)의 지원을 받아 수행됨.

#### 참고문헌

1. B. Alicke, A. Geyer, A. Hofzumahaus, F. Holland, S. Konrad, H. W. Patz, J. Schafer, J. Stutz, A. Volz-Thomas, and U. Platt, *Journal of Geophysical Research*, **2003**, 108, 1-17.
2. M. Sorgel, E. Regelin, H. Bozem, J.-M. Diesch, F. Drewnick, H. Fischer, H. Harder, A. Held, Z. Hosaynali-Beygi, M. Martinez, and C. Zetzsch, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2011**, 11, 10433-10447.
3. P. Mikuska, K. Motyka, and Z. Vecera, *Talanta*, **2008**, 77, 635-641.
4. J. Stutz, H. J. Oh, S. I. Whitlow, C. Anderson, J. E. Dibb, J. H. Flynn, B. Rappengluck, and B. Lefer, *Atmospheric Environment*, **2010**, 44, 4090-4098.
5. 김주애, 이미혜, 김영미, *한국대기환경학회지*, **2006**, 22, 297-307.
6. M. Lee, J. A. Kim, Y. M. Kim, and G. Lee, *Science of the Total Environment*, **2008**, 393, 299-308.
7. 유제수, *The Proceedings of the Korean Institute of Electromagnetic Engineering and Science*, **2009**, 20, 13-22.
8. J. B. McManus, M. S. Zahniser, D. D. Nelson, J. H. Shorter, S. Herndon, and E. Wood, *Optical Engineering*, **2010**, 49, 111124-11.
9. L. Joly, V. Zéninari, T. Decarpenterie, J. Cousin, B. Grouiez, D. Mammez, G. Durry, M. Carras, X. Marcadet, and B. Parvitte, *Laser Physics*, **2011**, 21, 805-812.
10. B. H. Lee, E. C. Wood, M. S. Zahniser, J. B. McManus, D. D. Nelson, S. C. Herndon, G. W. Santoni, S. C. Wofsy, and J. W. Munger, *Applied Physics B*, **2011**, 102, 417-423.
11. J. Mohn, C. Guggenheim, B. Tuzson, M. K. Vollmer, S. Toyoda, N. Yoshida, and L. Emmenegger, *Atmospheric Measurement Techniques*, **2010**, 3, 609-618.
12. 이혜진, C. M. Lee, 한일기, 이정일, 김문덕, *한국진공학회지*, **2007**, 16, 273-278.
13. J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, *Science*, **1994**, 264, 553.
14. 윤두협, 유용구, 류한철, 이승권, *전자통신동향분석*, **2006**, 21, 119-128.

15. J. B. McManus, M. S. Zahniser, and D. D. Nelson, *Applied optics*, **2011**, 50, 74-85.
16. K. Acker, A. Febo, S. Trick, C. Perrino, P. Bruno, P. Wiesen, D. Moller, W. Wieprecht, R. Auel, M. Giusto, A. Geyer, U. Platt, and I. Allegrini, *Atmospheric Environment*, **2006**, 40, 3123-3133.
17. W. Hua, Z. M. Chen, C. Y. Jie, Y. Kondo, A. Hof-zumahaus, N. Takegawa, C. C. Chang, K. D. Lu, Y. Miyazaki, K. Kita, H. L. Wang, Y. H. Zhang, and M. Hu, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2008**, 8, 6755-6773.