

아파트 실내 환경에서 실시간 측정시스템을 활용한 HONO 농도 측정 및 생성기작 연구

Determination of HONO Concentration and Investigation on Its Formation Mechanism Using a Continuous Measurement System in Indoor Environment of an Apartment

박승식* · 홍진의¹⁾ · 이재훈¹⁾ · 김영준¹⁾ · 조성용 · 김승재

전남대학교 환경공학과,

¹⁾광주과학기술원 환경공학과 환경모니터링 신기술 연구센터

(2007년 6월 13일 접수, 2007년 12월 24일 채택)

Seung Shik Park*, Jin H. Hong¹⁾, Jai H. Lee¹⁾, Young J. Kim¹⁾,

Sung Y. Cho and Seung J. Kim

Department of Environmental Engineering, Chonnam National University,

¹⁾*Department of Environmental Science and Engineering,*

Gwangju Institute of Science and Technology

(Received 13 June 2007, accepted 24 December 2007)

Abstract

Nitrous acid (HONO) can be produced by heterogenous reactions of nitrogen dioxide on surface materials and direct emission from combustion sources. However, a little is known of indoor HONO levels or the relationship between residential HONO, NO, and NO₂ concentrations in occupied houses. Therefore, we measured simultaneously NO, NO₂, and HONO concentrations in living room of an apartment using continuous analyzers to study the production of HONO (June 22~30, 2006). The 4-min average concentrations of indoor NO, NO₂, and HONO were 4.3 (range: 0.4~214.3), 10.3 (2.0~87.3), and 1.8 ppb (0.3~7.7), respectively. Peak levels of HONO up to 7.7 ppb and 24-hr averages as high as 1.7 ppb were measured. In agreement with previous studies, indoor HONO concentrations increased during operation of an unvented gas range. Examination of the observed kinetics suggests that the secondary production of indoor HONO, possibly as a result of heterogeneous reactions involving NO₂ and H₂O is associated with [NO₂]²[H₂O] ($r^2=0.88$) rather than with [NO][NO₂][H₂O] ($r^2=0.75$). Three combustion experiments at nighttime were also carried out to investigate the effects of vented combustion on the HONO, NO, and NO₂ concentrations. It was found to release HONO for 10~15 minutes after NO and NO₂ source was turned off, and peak values were finally attained. Compared to unvented combustion, peak NO₂ and HONO concentrations were 3.2 and 2.0 times lower at weak vented combustion (air flow: 340 m³/hr) and 4.9 and 2.4 times lower at strong

*Corresponding author.

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

vented combustion (air flow: 540 m³/hr), respectively, emphasizing importance of operating ventilation hood fan during combustion to improve indoor air quality.

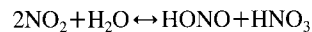
Key words : Nitrogen dioxide, Nitrous acid, Indoor air, Heterogeneous reaction, Gas burning

1. 서 론

화석연료의 연소는 실내공기오염에 영향을 주는 가장 중요한 인자들 중의 하나로 인식되어 왔다. 기체연료 연소로부터 발생하는 실내 공기오염물질들은 NO₂와 다른 질소 화학종을 포함하며 실내 공기 질을 악화시키는 것으로 알려져 있다. NO₂는 목 자극, 기침, 호흡곤란 등과 같이 건강에 미치는 악영향 때문에 주요 실내 질소산화물로 간주된다(Farrow *et al.*, 1997; US EPA, 1993; Samet *et al.*, 1987). 여러 역학조사에 의하면, 실내 연소 오염원에 의해 증가한 NO₂의 노출정도와 호흡기의 질환사이에 상당한 관련성이 있음이 확인되었다(US EPA, 1993). 또한 가정에서 환기하지 않은 조건에서 가스연료 연소기구들의 사용은 실내 NO₂의 농도증가를 가져오며 실외 농도를 초과하는 것으로 조사되었다(Lee *et al.*, 2002; Farrow *et al.*, 1997; Sohn *et al.*, 1995; Goldstein *et al.*, 1988). 실내 NO₂의 시간평균농도는 종종 실외 NO₂의 시간평균농도보다 높게 관측이 된다. 특히 연소기구들이 존재할 때 일반적으로 약 30~40 ppb의 농도를 보이며, 높게는 100 ppb를 초과하는 경우도 있다. 가정에서 가동 중인 가스 스토브 근처에서 실시간으로 측정된 NO₂ 농도는 최대 1,500 ppb까지 관측이 되었다(Goldstein *et al.*, 1988).

아질산(HONO)은 대기 광화학 스모그 생성에 중요한 OH 라디칼의 생성에 기여하는 물질로 알려져 있다(Alicke *et al.*, 2003; Lammel and Cape, 1996; Calvert *et al.*, 1994; Platt *et al.*, 1980). HONO의 산성도, 반응성 및 수용액상의 용해도는 HONO의 잠재적인 인체 독성을 암시한다(Beckett *et al.*, 1995). 따라서 HONO의 잠재적인 독성과 실내 HONO 오염원의 존재는 주거지역의 HONO 농도에 대한 측정의 필요성을 시사한다. 또한 인간이 일반적으로 실내 공기에 존재하는 수준보다 높은 HONO 농도에 노출될 때 사용한 노출조건들에서 HONO는 눈 점막에 자극적인

영향을 주며, 폐 기능에 어느 정도의 영향을 미친다(Beckett *et al.*, 1995; Rasmussen *et al.*, 1995). HONO는 실내표면에서 NO₂의 반응에 의해 생성 가능한 기체 생성물질 중의 하나이다(Jenkin *et al.*, 1988). HONO 및 HNO₃는 수증기와 NO₂의 비균일 반응(heterogeneous reaction)에 의하여 생성된다는 사실이 입증되었다(Schwartz *et al.*, 1983; Lee and Schwartz, 1981). 습한 공기에 NO₂의 주입을 통한 챔버 연구로부터 HONO 농도가 NO₂ 농도의 감소에 따라 증가함을 보여주었다(Pitts *et al.*, 1984; Sakamaki *et al.*, 1983). NO₂와 수분사이의 비균일 반응에 대한 메커니즘 및 반응속도론에 대한 많은 챔버 연구가 현재까지 많이 수행되었다(Goodman *et al.*, 1999; Brink *et al.*, 1998; Kleffmann *et al.*, 1998; Pitts *et al.*, 1984; Sakamaki *et al.*, 1983). 이들 연구에 의하면 실험실 조건에서 NO₂와 수분은 1차 반응을 따르는 것으로 조사되었다. Febo and Perrino(1991)는 비균일 HONO 생성반응에 대해 다음의 양론식을 제안하였다.



Febo and Perrino(1991)의 실험조건에서 HONO의 98%가 반응표면들로부터 기상으로 방출된 반면에 모든 HNO₃는 표면에 흡착된 상태로 남아 있다는 연구결과를 제시하였다. 이를 통해 NO₂와 표면물질과 관련된 비균일 반응으로부터 상당한 양의 HONO가 생성된다고 할 수 있다. 비균일 반응을 통한 실내 HONO 농도는 실내 NO₂ 농도, 환기속도, 표면물질, 이용 가능한 표면적, 온도 및 습도에 의해 영향을 받을 수 있다(Brauer *et al.*, 1993). 이에 덧붙여, HONO는 연소과정을 통해서도 직접 발생된다(Spicer *et al.*, 1993). 상당한 양의 총 질소산화물로서 실내 환경에서 HONO의 존재는 실내 표면에 의한 NO₂의 높은 제거속도, NO₂의 비균일 반응에 의한 HONO 생성, 상당히 긴 HONO의 체류시간 등에 의해 영향을 받는다(Spicer *et al.*, 1993). 집 내부와 다른 실내 환경에서 NO₂와 HONO의 동시측정결과에 의하면 HONO

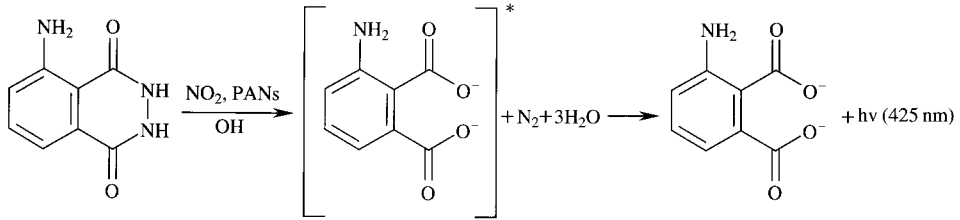


Fig. 1. Principle of chemiluminescence method of luminol reagent.

농도는 환기 없는 연소 오염원이 가동 중인 실내 환경에서 높게 나타났으며, 시간 평균 HONO 농도는 대략 5~15 ppb 수준이지만, 최고 HONO 농도는 100 ppb 이상까지 측정되었다(Allen and Miguel, 1995; Spicer *et al.*, 1993; Febo and Perrino, 1991; Brauer *et al.*, 1990). 국내의 경우, 실내 HONO 측정에 대한 연구(홍진의 등, 2007; Lee *et al.*, 1997)는 매우 부진한 상태에 있으며, 최근 실내 공기질에 대한 관심이 급증(정상진과 장재철, 2004; 백성욱과 김운신, 1998)하고 있는 시점에 HONO의 인체건강에 미치는 잠재적인 악 영향 때문에, 이에 대한 관리차원에서 실내환경에서 HONO 측정자료의 확보 필요성이 제기되고 있다. 또한 실내 HONO 농도의 일별변화 및 생성과정을 정확하게 규명하기 위해서는 24시간 기준의 측정정보는 시간분해도가 우수한 HONO 측정이 이루어져야 한다.

본 연구에서는 많은 국민들이 거주하고 있는 아파트 실내 환경에서 질소산화물(NO 및 NO₂), 온도, 및 상대습도와 함께 실내 HONO 수준을 거의 실시간으로 측정하여 실내 HONO의 생성 과정을 조사하고자 한다. 또한 가스레인지 상부에 설치된 환기 후드 팬이 연소과정 중 발생하는 오염물질의 실내 수준에 미치는 영향을 조사하기 위하여 가스레인지 연소 중 환기후드 팬 가동정도에 따른 HONO, NO 및 NO₂의 농도변화를 조사한다.

2. 실험부분

2.1 실내 HONO 측정을 위한 실시간 측정 시스템

실내 환경에서 HONO 농도의 실시간 측정을 위한 시스템은 홍진의 등(2007)의 논문에 잘 설명되어 있

다. 간단히 언급하면, 실시간 HONO 측정시스템은 확산 스크러버 및 루미놀 화학발광 원리를 이용하여, 4분 간격으로 농도를 측정하며, 샘플링 부분, 자동 샘플주입부분 및 분석부분으로 구성되어 있다. 샘플링 부분에서, 대기시료는 약 1.0 L/min의 유량으로 채취되어 기체와 입자상의 확산계수 차이에 의하여 시료 중 기체상 HONO는 확산 스크러버로 이동한다. 확산 스크러버는 길이 60 cm의 이중 관으로 이루어져 있으며 내부관은 직경 5.5 mm, 두께 1.55 mm로 된 다공성 막으로 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 스크러버를 통과할 때, HONO는 다공성 막 내부관을 통해 외부로 확산되어 흡수용액에 흡수된다. 자동 샘플주입부로 유입된 HONO는 일정 시간 간격으로 six-port 밸브를 통해 분석부로 이동한다. 분석부에서는, 루미놀 화학발광법으로 HONO를 분석한다. 이 방법은 peroxyntitrous acid (ONOOH) (HONO+H₂O₂ (acidic medium) → HONOO+H₂O)와 루미놀 반응물(C₈H₇N₃O₂)과의 반응을 통해 생성된 화학발광의 원리를 이용한다(그림 1).

루미놀 반응을 통해 방출한 화학발광도가 광증폭관(PMT, Photomultiplier tube, Hamamatsu, H5784-01)을 통해 용해된 아질산염(nitrite) 농도로 정량화된다. 방출된 화학발광도의 파장은 약 350~650 nm 범위에 존재하며, 화학발광 스펙트럼의 최고높이는 해석시스템의 신호로서 사용되는 전압(mV)에 의해 표현된다. HONO 측정시스템의 검출한계는 공 흡수용액 측정시그널의 표준편차(σ)의 3배 값으로 계산하였으며 120 ppt이다. 또한 측정시스템의 분석 정밀도는 여러 HONO 농도범위에서 5% 이하로 계산되었다.

2.1.1 시약 및 표준물질 (Reagents and standards)

모든 시약용액은 3차 초 순수(18.2 MΩ)로 제조한다. 흡수용액은 0.1 M의 Na₂HPO₄ (Sigma chemical)가 사용되며 NaOH에 의해 pH 9.25로 조절한다. 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. H₂O₂ 시약용액은 0.22 mM H₂O₂ (Sigma chemical)와 0.26 M H₂SO₄에 1 mM EDTA-2Na가 함유된 시약으로 제조된다. NO₂⁻ 표준용액은 NaNO₂로 제조하여 0.1 M Na₂HPO₄로 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.

2.1.2 측정시그널로부터 HONO 농도계산

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

2.1.3 HONO 측정시스템의 간섭연구

HONO 측정의 잠재적인 간섭은 젖은 더누더 표면에서 기체상 NO₂의 반응에 의해 HONO가 생성 (2NO₂+H₂O→HNO₂+HNO₃)될 수 있다. 그러나 본 연구의 측정 시스템에서는 확산 스크러버의 주 노출 표면이 다공성 멤브레인 관과 물의 얇은 막이므로 HONO 측정 시 NO₂에 의한 간섭효과를 무시할 수 있다. 실내측정을 수행하기 전에 실험실에서 in-situ HONO 측정 시스템의 측정자료 신뢰도 확보를 위하여 NO₂ 농도변화에 의한 HONO 생성 가능성을 조사하였다. 조사에 사용된 NO₂ 농도범위는 0~80 ppb (0, 20, 40, 60, 80 ppb)이었다. 확산 스크러버 출구에서 측정된 NO₂⁻의 양은 NO₂ 농도변화에 따라 약간의 차이를 보였지만 무시할 정도로 매우 작았다 (<0.2%). 결론적으로 본 연구에서 구축한 HONO 측정시스템은 확산 스크러버에서 NO₂에 의한 artifact의 영향이 무시될 수 있음이 확인이 되었다.

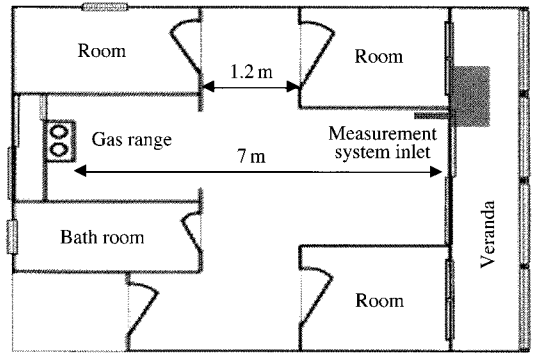


Fig. 2. Floor plan of living room of an apartment.

2.2 아파트 실내거실에서 HONO, NO_x 및 TSP 측정

실내 HONO 측정은 광주광역시 일곡동에 위치한 한 32평 아파트(건축년도: 1998년, 12층 위치) 거실 (그림 2, 면적: 20.6 m², 용적: 45.4 m³)에서 6월 22일 저녁부터 6월 30일 오전까지 4분 간격으로 이루어졌다. NO와 NO₂는 미국 TEI사의 NO_x 측정 장비(모델 42C, 검출한계: 0.4 ppb, 측정범위: 0~500 ppb)에 의해 1분 간격으로 측정하였다. 측정 자료의 분석 시에는 HONO 농도와 시간 분해도를 일치하기 위하여 4분 평균을 취하여 사용하였다. 실내온도와 상대습도는 WatchDog (모델 450)에 의해 1분 간격으로 측정하였다. 측정기간 중 실내 거실 TSP 농도 측정을 위하여 Microdust 분진 측정기(모델명: Microdust Pro, 제조사: Cassella, USA)를 사용하였다. Microdust 측정기는 광 산란법을 이용하여 분진의 질량농도를 측정하는 방법으로 880 nm 파장의 빛을 이용한다. Microdust 측정기의 분해능과 정밀도는 각각 1 μg/m³ 및 <0.7%이다 (<http://www.casellausa.com>). 요리를 위해 주방에 설치한 가스레인지에는 3개의 버너가 있지만, 실내 측정기간 중 음식 요리 및 별도의 연소실험 시에는 3개 중 하나만을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 HONO 농도의 일반적 특성 및 생성기작 조사

측정은 2006년 6월 22일 오후~30일 오전까지 수

행하였다. 그림 3은 측정기간 중 관측한 HONO, NO 및 NO₂의 농도분포를 나타낸다. 측정기간 중 실내온도는 25.2~30.8°C로 나타났다. 상대습도는 43.9~73.5%로 분포되었으나 대부분 60% 이상을 유지하였다. 측정을 통해 구한 NO의 4분 평균농도는 0.4~214.3 ppb (평균 4.3 ppb), NO₂는 2.0~87.3 ppb (평균 10.3 ppb) 및 HONO 농도는 0.3~7.7 ppb (평균 1.8 ppb)로 관측되었다. 본 연구에서 측정된 실내 HONO 농도는 한국을 포함한 다른 도시지역의 실외환경에서 얻은 농도보다 높게 조사되었다(Park *et al.*, 2004; Stutz *et al.*, 2004; Reisinger, 2000; Andres-Hernandez

et al., 1996). 이는 실내 환경에서 HONO의 광분해가 쉽게 일어나지 않으며 실내에서 낮은 표면 제거속도를 갖기 때문이다. 그림 3에서 볼 수 있듯이, NO, NO₂ 및 HONO 농도의 순간적인 증가현상은 가스레인지 연소과정과 밀접하게 관련이 있는 것으로 확인이 되었다.

측정기간 중 HONO의 최고농도(7.7 ppb)는 6월 27일 21:00에 10분 동안의 가스레인지 가동에 의한 결과로 나타났다. 가장 높은 NO(214.3 ppb @6월 27일 08:36) 및 NO₂(87.3 ppb @6월 27일 21:12) 농도가 관측이 된 후, 10~12분 후에 HONO의 최고농도

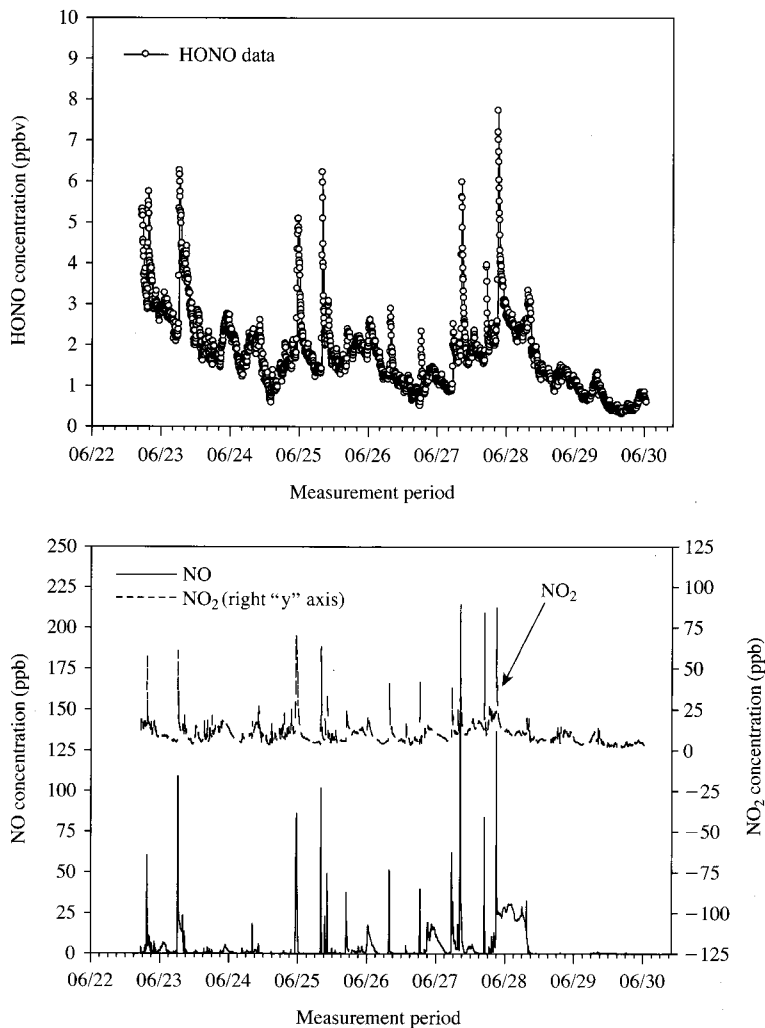


Fig. 3. Temporal variations of HONO, NO, and NO₂ concentrations measured in a living room of apartment.

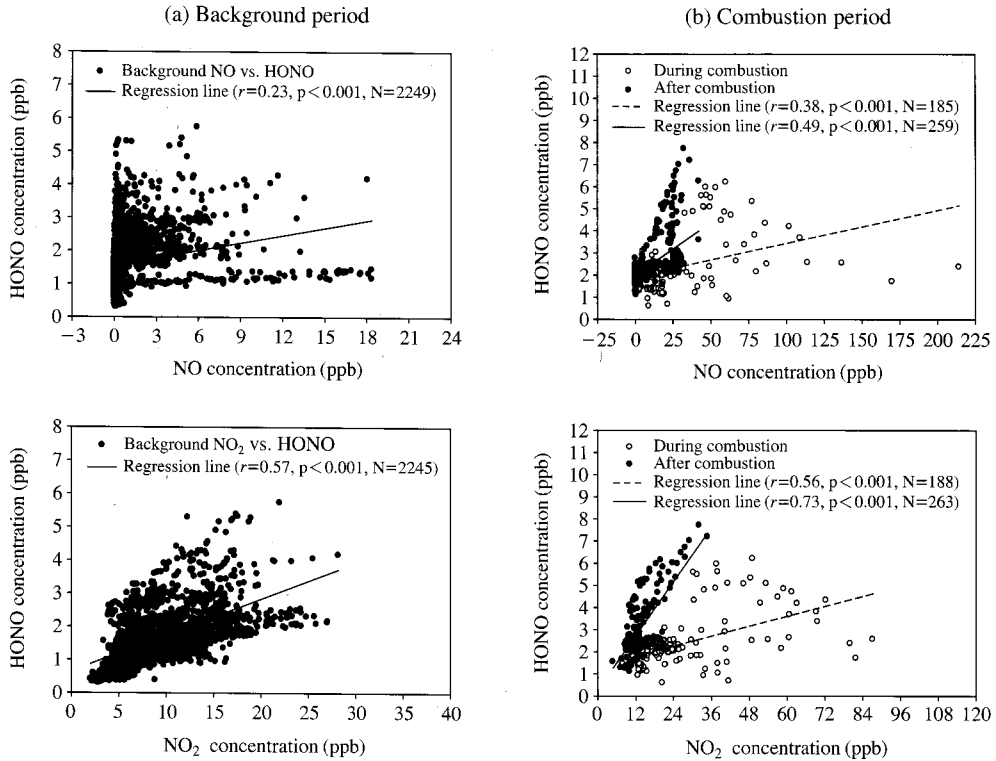


Fig. 4. Regression relationships between NO, NO₂, and HONO concentrations measured during background (a) and combustion (b) periods.

가 확인이 되었다(각각 6.0 및 7.7 ppb). NO농도가 가장 높은 시점은 6월 27일 08:25~08:33사이 가스레인지 연소 종료 직후이며 이때 NO₂ 농도는 81.9 ppb, 온도 26.0°C 및 상대습도 63.9%였다. 그리고 가장 높은 NO₂ 농도는 6월 27일 21:00~21:10 연소 종료 후에 나타났다. 이때 NO 농도 136.9 ppb, 온도 26.4°C 및 상대습도 72.5%로 측정되었다. 이것으로부터 우리는 HONO의 최고농도는 NO 농도보다는 NO₂ 농도와 상대습도에 더 영향을 받고 있음을 짐작할 수 있다. 이와 같은 사실은 비 연소기간 및 연소기간 동안에 측정된 NO 및 NO₂ vs. HONO 농도사이의 상관관계(그림 4)에 의하여 입증된다. 연소기간은 두 기간, 즉 “순수 연소시간(during combustion)” 및 “연소 종료 후 배경농도에 도달하는 데 걸리는 시간(after combustion)”으로 분리하였다. 연소기간을 통해 얻은 자료를 두 그룹으로 분리한 이유는 그림 4에서 볼 수 있듯이 두 그룹의 경향성이 상당한 차이

를 보이기 때문이다.

배경농도 기간(그림 4(a))에 관측한 HONO 농도는 NO 농도와는 거의 상관성($r=0.23, p<0.001, N=2249$)을 나타내지 않는 반면, NO₂ 농도와는 적절한 상관성($r=0.57, p<0.001, N=2245$)을 보여주었다. 이것은 비 연소기간 중 측정된 HONO는 실내 NO₂ 농도 존재와 밀접한 관련이 있음을 의미한다. 연소기간 중(그림 4(b)) 실내 HONO 농도는 NO($r=0.38\sim 0.49$) 및 NO₂($r=0.56\sim 0.73$) 농도와 밀접한 상관성이 있는 것으로 조사되었다. 이것은 연소기간 중 HONO 생성은 NO 및 NO₂ 농도 증가(가스레인지 가동의 결과)에 따라 증가함을 시사한다. 그러나 두 그룹(“순수 연소시간” 및 “연소 종료 후 시간”)간의 NO vs. HONO 및 NO₂ vs. HONO의 확연히 다른 상관관계에 대한 원인은 아직 불분명하다. 연소 종료 후 NO₂와 HONO 농도사이의 높은 상관관계($r=0.73$)는 연소 종료 후 실내 거실에 존재하는 높은 NO₂ 농

Table 1. Comparison of the results of NO₂ and HONO measurements to other studies.

| Study | Combustion source | Measurement frequency | NO ₂ (ppb) | | HONO (ppb) | |
|---|---|-----------------------|-----------------------|--------------|------------|---------------|
| | | | Peak | 24-hr avg. | Peak | 24-hr avg. |
| Brauer <i>et al.</i> (1990) ¹⁾ | No source | 15 min | 29 | 17 | 8 | 5 |
| | Gas range ¹⁻¹⁾ | 15 min | 115 | 27 | 26 | 9 |
| | Convective space heater ¹⁻²⁾ | 15 min | 890~1,020 | 187~231 | 105~106 | 41~42 |
| Brauer <i>et al.</i> (1990) ²⁾ | No source | 15 min | 5.5 | 2.2 | 4.0 | 3.8 |
| | Gas range ²⁻¹⁾ | 15 min | 37 | 6.9 | 33 | 8.1 |
| Brauer <i>et al.</i> (1991) ³⁾ | Unknown | 24-hr | — | — | — | 1~12 |
| Spengler <i>et al.</i> (1993) ⁴⁾ | Gas range, stove, furnace | 24-hr | — | 60(24~115) | — | 4.7(2~8) |
| Simon and Dasgupta (1995) ⁵⁾ | Kerosene heater | 8 min | — | — | 5~10 | — |
| Lee <i>et al.</i> (1997) ⁶⁾ | No source | 24-hr | — | — | — | 1.1(0.4~3.8) |
| Leaderer <i>et al.</i> (1999) ⁷⁾ | No source ⁷⁻¹⁾ | 24-hr | — | — | — | 0.8(0.0~2.9) |
| | Gas stoves ⁷⁻²⁾ | 24-hr | — | — | — | 4.0(0.0~11.3) |
| | Kerosene heaters ⁷⁻³⁾ | 24-hr | — | — | — | 6.8(0.2~35.9) |
| | No source ⁷⁻⁴⁾ | 24-hr | — | — | — | 2.4(0.1~20.1) |
| | Gas stoves ⁷⁻⁵⁾ | 24-hr | — | — | — | 5.5(0.4~20.1) |
| Lee <i>et al.</i> (2002) ⁸⁾ | Gas range, etc | 6-day | — | 28(4.3~52.0) | — | 4.6(0.1~21.1) |
| Hong <i>et al.</i> (2007) ⁹⁾ | Gas range | 4-min | 81.1 | — | 9.3 | — |
| This study | Gas range | 4-min | 12.1~87.3 | 10(4.9~15.8) | 1.5~7.7 | 1.7(0.7~2.6) |

Note: ¹⁾Measurement location: Chicago research home, unvented combustion condition; ¹⁻¹⁾Gas range operation hours: 1 hr (with one burner and 2,320 kcal/hr); ¹⁻²⁾Convective space heater operation hours: 4 hr (with one burner and 2,785 kcal/hr). ²⁾Measurement location: Maryland research home, unvented combustion condition; ²⁻¹⁾Gas range operation hours: 1 hr (with one burner and 2,320 kcal/hr). ³⁾Measurement location: 11 Boston homes (winter). ⁴⁾Measurement location: 10 homes in Albuquerque, New Mexico (winter). ⁵⁾Measurement location: four different home environments with kerosene heater (2,270 kcal/hr). ⁶⁾Measurement location: Empty lecture room in Chongju National Junior College, Korea, where outdoor air enters through opened window (natural ventilation) (summer). ⁷⁾Measurement location: 58 homes (summer) and 223 homes (winter) in southwest Virginia and Connecticut, USA; ⁷⁻¹⁾39 inside homes without gas stoves (summer); ⁷⁻²⁾19 inside homes with gas stoves (summer); ⁷⁻³⁾74 inside kerosene-heater homes (winter); ⁷⁻⁴⁾96 inside homes without no kerosene heaters and gas stoves (winter); ⁷⁻⁵⁾52 inside homes without no kerosene heaters and with gas stoves (winter). ⁸⁾Measurement location: 119 homes in Southern California (spring). ⁹⁾Measurement location: Living room of an apartment in Gwangju, Korea (May 2006).

도에 의하여 실내 표면에서 NO₂와 수분의 비 균일 반응에 의해 HONO가 생성되었을 것으로 사료된다. 결과적으로 비 연소 및 연소기간 중 얻은 자료를 통해 조사한 NO vs. HONO 및 NO₂ vs. HONO 농도 사이의 상관관계에 의하면 실내에서 측정된 HONO는 가스레인지 가동에 의한 직접배출 외에도 실내 표면에서 NO₂의 비 균일반응을 통해서도 부분적으로 생성되었을 것이다.

표 1은 본 연구에서 측정된 NO₂와 HONO 농도를 기존의 다른 연구에서 얻어진 결과와의 비교를 나타낸다. 표 1에서 확인할 수 있듯이 실내 환경에서 HONO 농도는 확실하게 실내조건, 연소 오염원 존재 여부, 연소 오염원 종류, 연소시간, 측정주기 등에 의

해 상당히 영향을 받음을 알 수 있다. 24시간 기준의 측정결과(Leaderer *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 1997; Spengler *et al.*, 1993; Brauer *et al.*, 1991)에 의하면 실내에 연소 오염원이 존재 시 HONO 농도가 높게 측정되었다. New Mexico의 Albuquerque에서 가스레인지가 있는 10곳의 가정에서 측정된 HONO의 24시간 평균농도는 2~8 ppb였다(Spengler *et al.*, 1993). 그리고 연소 오염원으로 Kerosene 히터가 가동하는 주택들에서 다른 연소 원이 있는 실내보다 상당히 높은 HONO 농도가 측정이 되었다. 겨울에 kerosene 히터가 설치된 74 가구의 주택에서 측정된 HONO의 평균 및 최고농도는 각각 6.8 및 35.9 ppb로 조사되었다(Leaderer *et al.*, 1999). 겨울철 실내 HONO 농도는

가정 내 가스레인지 존재여부에 따라 각각 5.5와 2.4 ppb로 측정이 되었다. 실시간 측정결과(Brauer *et al.*, 1990)에 의하면 24시간 기준의 측정결과와 유사하게 실내에 연소 오염원이 존재하는 경우에 높은 HONO 농도가 관측이 되었다. Chicago 연구주택에서 환기 시설이 없는 대류 가열기(convective space heater)를 4시간 동안 가동했을 때 15분 평균 NO₂ 및 HONO의 피크 농도는 각각 890~1,020 및 105~106 ppb로서 연소기구의 가동시간 증가 및 측정주기 감소에 따라 훨씬 높은 HONO의 최고농도가 측정되었다(Brauer *et al.*, 1990). 본 연구를 통해 확인된 4분 평균 HONO 피크농도는 1.5~7.7 ppb로서 본 연구와 동일한 아파트 실내거실에서 측정(홍진의 등, 2007)한 4분 평균 HONO 피크농도(9.3 ppb)보다 약간 낮게 조사되었다. 이는 두 측정기간의 가스레인지 연소시간의 차이 때문으로 생각된다.

실내 표면에서 NO₂와 수분의 존재 하에서, HONO

의 비균일 반응에 의한 생성기작으로 제시한 주요 반응 메커니즘(Reisinger, 2000; Notholt *et al.*, 1992)을 통해, NO, NO₂, H₂O 및 HONO 농도 사이의 상관관계를 분석하였다. 그림 5는 측정기간 중 피크농도를 보이는 HONO의 생성과정을 규명하기 위하여 NO, NO₂ 및 HONO 사이의 상관관계를 제시하였다. 또한 HONO의 생성에 미치는 수분의 영향을 이해할 수 있는 관계식을 그림 5에 포함하였다. 그림에서 사용된 [HONO_{max}], [NO_{max}] 및 [NO_{2max}]는 각각 가스레인지 연소과정 중 측정된 HONO, NO 및 NO₂의 최고농도를 가리키며, [H₂O]는 [HONO]의 최고농도를 보이는 상대습도에 의해 계산된 수증기 양을 의미한다. 그림 5에서 볼 수 있듯이 피크농도를 보이는 HONO([HONO_{max}])는 NO와 NO₂의 비균일 반응(그림 5(a-1) 및 (a-2), (a) NO+NO₂+H₂O→2HONO 및 NO₂와 NO₂의 비균일 반응(그림 5(b-1) 및 (b-2), (b) 2NO₂+H₂O→HONO+HNO₃) 메커니즘에 의해 확

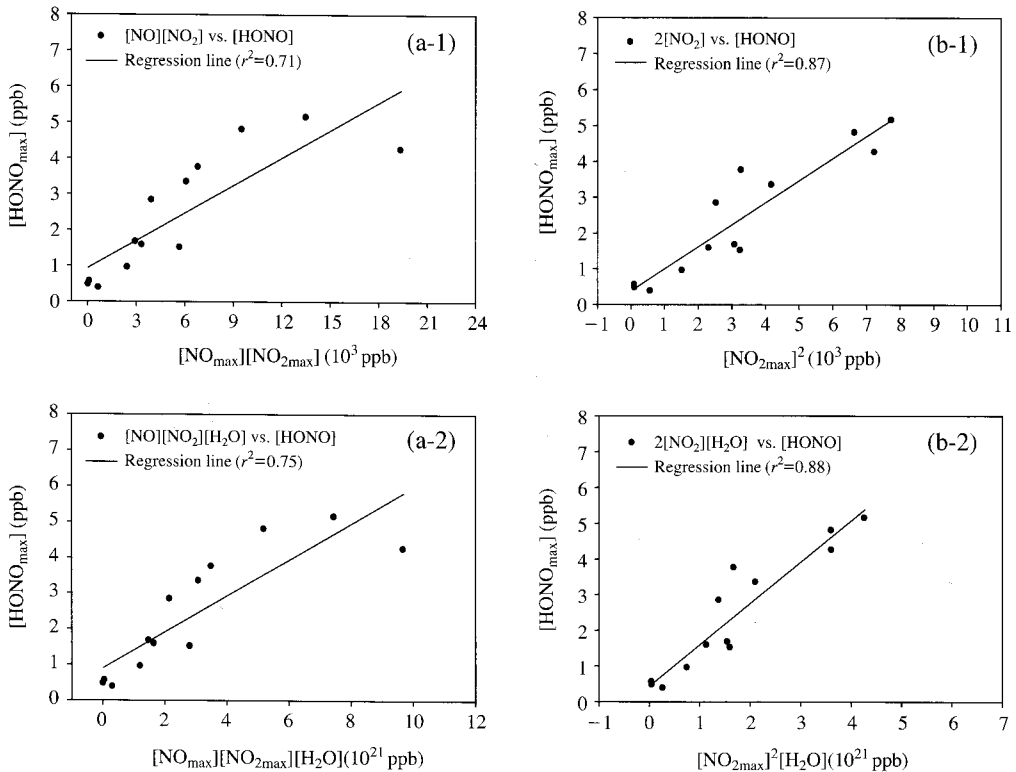


Fig. 5. Relationships between NO, NO₂, H₂O and HONO concentrations: (a) NO+NO₂+H₂O→2HONO and (b) 2NO₂+H₂O→HONO+HNO₃.

실험 생성되었을 것으로 판단한다. 그리고 생성된 HONO 농도는 $[NO_2]$ 보다는 $[NO_2]^2$ 와 더 상관성이 좋은 것으로 밝혀졌다($r^2=0.71$ vs. 0.87). 또한 수분의 존재가 HONO 생성에 기여하고 있음을 알 수 있다(그림 5(a-2) 및 (b-2)). 대기 또는 실내 환경의 화학반응계에서 수증기는 매우 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 대기 중 표면에 흡착된 형태로 존재하는 수분은 $NO_2 \rightarrow HONO$ 로 변환되는 비균일 반응에 상당한 영향을 미치는 것으로 조사되었다(Stutz *et al.*, 2004).

이론적으로 HONO는 세 가지의 메커니즘을 통하여 인체에 해를 끼칠 수 있다(Jarvis *et al.*, 2005; Beckett *et al.*, 1995; Rasmussen *et al.*, 1995). 첫 번째는, HONO의 산성 성질 및 수용액 상의 용해도에 의해 눈 점막 및 폐에 손상을 유발할 수 있다. HONO는 약산($pK_a=3.35$)이지만 호흡 시 인체 분비액과 접촉으로 거의 완전하게 이온화된다. 두 번째는, 생체 내에서 아민과 결합하여 발암성 니트로사민을 생성한다. 세 번째는, 공기 중에서 광분해하여 만성 기관지염이나 천식과 같은 호흡기 질환을 악화시키거나 유발할 수 있는 산화성이 강한 OH 라디칼을 생성한다. 점막 염증을 유발하는 데 3.5시간 동안 395 ppb의 HONO 농도가 필요하다고 가정하면 전달된 수소이온 양은 대략 $1.278 \mu g$ 이 된다($760 \mu g/m^3$ HONO \times 호흡속도($\sim 12 m^3/day$, 어른과 어린이의 평균속도) $\times 3.5 hr=1,278 \mu g H^+$) (Lee *et al.*, 2002; Rasmussen *et al.*, 1995). 기존의 연구 결과를 본 연구에 적용하면, 본 연구의 90th 백 분위에 해당하는 6.3 ppb의 HONO 수준에서 어른(호흡속도 $15 m^3/일$)과 어린이(호흡속도 $10 m^3/일$)는 각각 7.0일과 10.6일 안에 HONO로부터 기존 연구와 동등한 양의 수소이온을 갖는 것으로 계산이 되었다. 그러나 가스레인지 작동 버너 수, 화력세기, 연소시간 등을 본 실험조건보다 증가시키면 훨씬 짧은 시간 내에 비슷한 양의 수소이온이 인체에 유입될 수 있다. 따라서 가스레인지 운전 시 연소조건 및 환기 후드 팬 작동여부에 대한 관심이 필요하다. 앞의 간단한 평가방법은 일정한 노출을 가정하고 활동과 농도의 시간에 따른 변화를 고려하지 않았다. 그림에도 불구하고 상기 예는 약산에 해당하는 HONO 물질에 실내에서 노출되더라도 인체 유해성과 관련이 있음을 입증하고 있다. 결과적으로 인체의 수소이온 노출에 대한 중요한 유인물질로서 실내 HONO 농도

를 고려하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

3. 2 가스레인지 연소과정 중 환기 팬 강도에 따른 NO, NO₂ 및 HONO 농도특성

가스레인지 연소과정 중 가스레인지 상부에 설치된 환기 후드 팬(제조사: Jeil Co. Ltd, 제원: 70 cm \times 35 cm) 가동에 따른 NO, NO₂ 및 HONO 농도의 변화를 조사하기 위하여 밤 시간대에 세 번의 연소실험을 실시하였다. 가스레인지 연소화력 세기는 화력세기를 조절하는 밸브를 약 50%로 일정하게 유지하였다. 환기 후드 팬은 2단 풍량(강 및 약) 조절이 가능하도록 되어 있으며, “강” 및 “약”에 해당하는 풍량은 각각 510과 340 m^3/hr 이다. 연소과정 중에는 음식 요리는 하지 않고, 냄비에 물을 채운 후 약 30분 동안 실험을 수행하였다. 실험시작부터 약 2시간 동안 부엌과 거실에 연결된 모든 실내창문은 닫은 상태로 이루어졌다. 그림 6은 6월 24일~25일에 세 번의 연소실험을 통해 측정된 (a) HONO, NO 및 NO₂ 농도 분포, (b) 실내온도 및 상대습도 분포, (c) HONO/NO₂ 비의 시간별 변화추이를 나타낸다. 첫 번째 연소실험(그림 6(a)의 “A”)은 6월 24일 23:00~23:31(31분 연소)사이에 이루어졌으며, 연소 중 환기 후드 팬은 작동하지 않았다. 연소시작 전 NO, NO₂ 및 HONO의 배경농도는 각각 0.3, 11.9 및 1.7 ppb이었다. 실내온도 및 상대습도는 27.2°C 및 51.1%로 측정이 되었다. 두 번째 실험(그림 6(a)의 “B”)은 6월 25일 20:30~21:00(30분 연소)사이에 수행하였으며 환기 후드 팬은 “강”의 풍량으로 가동시켜 연소 중 발생하는 오염물질들의 실외 배출을 유도하였다. 6월 25일은 밖에 비가 내리고 있어 실내 역시 습한 조건이 유지되었다. 연소 전 NO, NO₂ 및 HONO의 배경농도는 각각 1.3, 11.3 및 2.1 ppb로 첫 번째 실험전 이들의 배경농도와 차이가 없었다. 실내온도 및 상대습도는 27.2°C 및 66.0%로 측정이 되었다. 세 번째 실험(그림 6(a)의 “C”)은 6월 25일 23:45~00:15(30분 연소)사이에 이루어졌으며 연소 중 환기 후드 팬을 “약”의 풍량으로 가동시켰다. 연소 전 NO, NO₂ 및 HONO의 배경농도는 각각 1.4, 10.1 및 1.7 ppb로 측정이 되었으며 “A” 및 “B” 연소실험 때의 배경농도와 거의 비슷하였다. 실내온도 및 상대습도는 26.8°C 및 66.0%로 측정이 되었다.

실내 환경에서 HONO의 높은 배경농도(1.7~2.1

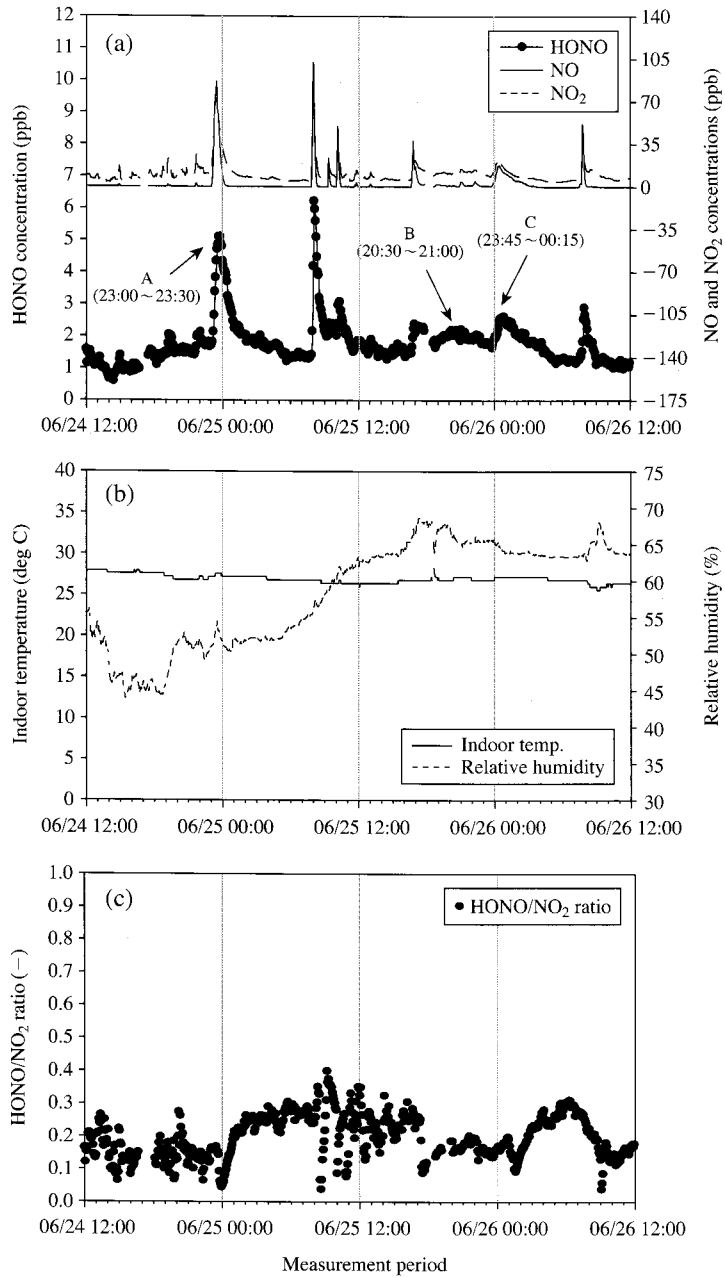


Fig. 6. Temporal profiles of (a) HONO, NO, and NO₂ concentrations, (b) temperature and relative humidity, and (c) HONO/NO₂ ratio observed at three combustion experiments.

ppb)는 실내에서 빛에 의한 HONO의 광분해가 일어나기 쉽지 않기 때문에 긴 체류시간을 유지함으로써 높게 측정이 되었을 것으로 생각된다. 세 번의 연소

실험을 통해 관측한 NO, NO₂ 및 HONO의 최고농도는 “A” 실험(후드 팬 작동 무)의 경우 각각 86.2, 72.4 및 5.1 ppb로 측정이 되었다. “C” 실험(“약” 풍량

의 후드 팬 가동)의 경우, 각각 17.8, 22.8 및 2.6 ppb 및 “B” 실험 (“강” 풍량의 후드 팬 가동)의 경우 각각 4.5, 14.8 및 2.1 ppb가 관측이 되었다. 본 연구의 연소실험을 통해 얻은 NO, NO₂ 및 HONO 농도수준은 홍진의 등(2007)에 의해 2006년 5월에 동일한 실내 환경에서 수행된 연소실험의 결과보다 훨씬 낮게 조사되었다. 이는 두 실험의 연소시간(30분 vs. 36분)의 확연한 차이에 의한 것으로 판단된다. 세 번의 연소과정(“A”, “C” 및 “B” 조건)을 통해 측정된 HONO 농도는 가스레인지의 가동 전의 배경농도에 비해 최고 3.0, 1.5 및 1.0배에 해당하는 농도에 이르렀다. “B” 조건 (“강” 풍량 환기 팬 작동)에서 연소 전 · 후 농도차이가 거의 나타나지 않은 것으로 보아, 실내 오염수준을 제어하는 데 풍량의 세기가 매우 중요한 역할을 하는 것으로 확인되었다. 연소 실험 중 NO와 NO₂의 최고농도는 연소가 바로 종결되는 시점에 나타났다. 반면에 HONO의 경우는 연소종료 후 약 15~20분이 경과된 후 최고농도가 관측되었다. 따라서 HONO는 가스레인지의 연소과정 및 NO₂의 실내 반응표면물질들을 통한 비균일 반응에 의해 생성되었을 것으로 추정된다. 이는 홍진의 등(2007)의 실내 환경 측정결과와 유사한 결과를 나타내었다.

NO₂와 H₂O의 비균일 반응을 통한 HONO의 생성을 조사(Reisinger, 2000; Notholt *et al.*, 1992)하는 데 자주 이용하는 HONO/NO₂ 비(그림 6(c))는 환기 후

드 팬의 작동이 없는 경우(“A”) 연소진행 중 0.04~0.08의 값을 유지하였다. 그러나 연소 종료 후 오랜 시간 동안 0.10~0.20까지 증가현상을 보여주었다. 반면 환기 후드 팬의 가동이 있는 경우(“B” 및 “C” 실험), 연소 중 및 종료 후 0.13~0.20(“B” 조건) 및 0.10~0.20(“C” 조건)의 비를 일관성 있게 유지하였다. 본 연구에서 연소과정 중 확인한 HONO/NO₂ 비는 홍진의 등(2007)의 농도비와 비슷하거나 약간 높게 측정이 되었다. 연소 종료 후에는 Lee *et al.* (2002)이 발표한 일반주택에서 전기레인지(0.22) 및 가스레인지(0.16) 가동으로부터 구한 HONO/NO₂ 비와 비슷한 결과를 보여주었다. NO₂의 최고농도에서 HONO/NO₂ 농도비는 “A”의 경우 0.08, “B”의 경우 0.15, “C”의 경우 0.10로 Brauer *et al.* (1990)에 의해 실내 연구주택에서 구한 비(0.10~0.12)와 유사한 결과를 보여주었다. 그러나 실외환경에서 얻어진 여러 연구자들의 결과(<0.06) (Park *et al.*, 2004; Stutz *et al.*, 2004; Reisinger, 2000; Andres-Hernandez *et al.*, 1996) 보다는 큰 값을 보여주고 있어, 실내에서 NO₂의 비균일 반응을 통해 더 많은 HONO가 생성되고 있음을 알 수 있다.

3.3 실내 HONO 생성과 TSP 농도사이의 상관관계 고찰

실험실 연구를 통해 HONO는 NO₂와 수분의 존재

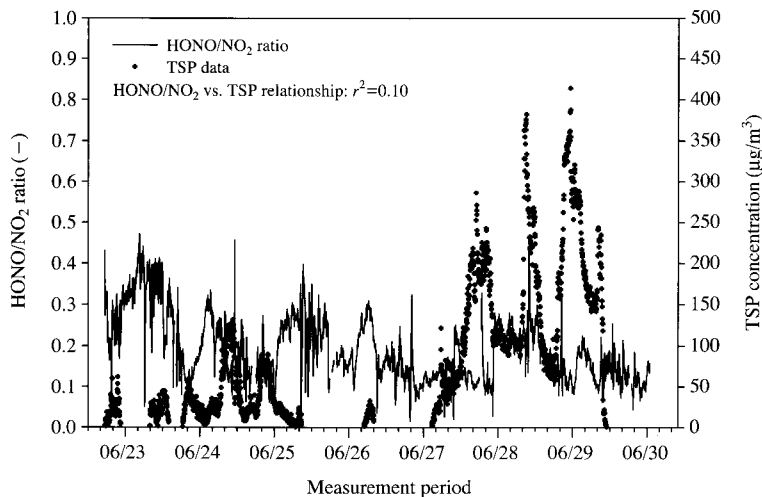


Fig. 7. Relationship between HONO/NO₂ ratio and TSP concentration.

하에서 에어로졸 입자 또는 soot 입자표면을 통해 생성되는 것으로 확인이 되었다(Ammann *et al.*, 1998; Gerecke *et al.*, 1998). 또한 Park *et al.* (2004)의 준-도시지역 순환대기에서 측정된 자료에 의하면, HONO/NO₂ 비 vs. PM₁₀ 질량농도간의 관계로부터 밤 시간대에 측정된 HONO는 에어로졸의 표면에서 NO₂ 및 수분과 관련된 비 균일반응을 통해 생성되는 것으로 확인이 되었다. 본 연구에서 실내 HONO 생성의 일부가 실내에 존재하는 에어로졸 표면과 관련이 있는지 조사하기 위하여 Microdust 측정기로 TSP 농도를 실시간으로 측정하였다. 그림 7은 측정기간 중 HONO/NO₂ 농도비와 TSP 질량농도의 시간분포를 보여준다. 그림에서 볼 수 있듯이 측정기간 중 실내 TSP 농도는 변화가 심하며, 최고농도가 ~420 µg/m³에 이르렀다. 에어로졸 입자에 의한 실내 오염정도는 매우 심각한 수준을 보여주고 있다. 실내 주거자의 활동, 실내 환기상태, 실·내의 공기의 유·출입조건 등이 실내 TSP 질량농도에 상당히 영향을 주었을 것으로 여겨진다. 6월 27~28일 오후 및 6월 28일 저녁에 측정된 높은 TSP 질량농도는 집에서 벌인 어린이 생일잔치 때문으로 생각된다. 생일축하를 위하여 집으로 방문한 가족, 친구, 친구부모들이 Microdust 측정기 주변으로의 잦은 이동과 움직임에 의해 거실 바닥에 있는 먼지의 재 비산으로 인하여 TSP 농도가 급격하게 증가하였을 것으로 판단한다. 또한 거실 및 베란다 창문의 개방으로 인하여 입자상 오염물질의 실내 유입이 또 다른 원인이었을 것으로 사료된다. HONO/NO₂ 비와 TSP 질량농도의 상관관계($r^2=0.1$) (그림 7)에 의하면, 본 연구에서는 HONO 생성에 실내 TSP가 NO₂의 반응표면으로 작용하지 않았을 것으로 판단하고 있지만, 반응표면적이 클수록(입자크기가 작을수록) 반응활성이 우수하기 때문에 TSP 농도보다는 실내 PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{2.5} BC (black carbon), 또는 입자크기별 표면적을 측정하여 HONO 생성 관련성을 조사하는 것이 더 바람직할 것으로 사료된다. 따라서 이에 대한 추가연구가 실내에서 필요하다고 할 수 있다.

4. 결 론

아파트 실내 환경에서 NO, NO₂ 및 HONO의 배경농도, 가스연소에 의한 영향 및 HONO의 생성과정

조사를 위하여 실내측정을 실시하였다. 4분 간격의 HONO 측정은 확산 스크러버를 통한 채취 및 루미놀의 화학 발광법을 이용한 측정시스템에 의해 2007년 6월 22일~30일 사이에 이루어졌다. 측정기간 중 NO, NO₂ 및 HONO의 4분 평균농도는 4.3 (0.4~214.3 ppb), 10.3 (2.0~87.3 ppb) 및 1.8 ppb (0.3~7.7 ppb)로 관측이 되었다. 아파트 실내 환경에서 측정된 NO, NO₂ 및 HONO의 농도증가현상은 대부분 가스레인지의 연소과정과 환기 후드 팬의 가동유무 및 세기에 의해 영향을 받고 있음이 조사되었다. 그리고 연소과정의 1차 오염물질인 NO 농도는 거의 연소가 종료되는 시점에 최고농도를 보이면서 점차적으로 감소하는 경향을 보였다. 반면에, HONO 농도의 경우 연소종료 후 10~15분 사이에 최고농도를 나타내었다. 실내 HONO는 가스레인지 연소에 의한 직접적인 배출 외에도 NO₂와 H₂O의 비 균일반응을 통해 생성됨이 조사되었다. HONO의 2차 생성에 대한 반응기작 조사에 의하면 HONO 생성에 [NO₂]²[H₂O] 반응이 [NO][NO₂][H₂O]보다 더 기여하고 있음을 상관분석을 통해 확인하였다. 또한 에어로졸 입자의 표면에서 HONO 생성 가능성을 조사하기 위하여 HONO/NO₂ 농도비와 TSP 농도사이의 상관성을 분석($r^2=0.1$)하였다. 그러나 본 연구에서는 명확한 관련성이 발견되지 않았으나, 기존 실외환경 연구에서 밝혀진 결과들을 입증하기 위해서는 실내 환경에서 이와 관련하여 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

가스레인지 작동 시 환기 후드 팬의 가동여부 및 풍량 세기가 HONO, NO 및 NO₂ 농도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 밤 시간에 30분 정도 가스레인지를 가동시키면서 세 번의 연소실험을 수행하였다. 환기 후드 팬이 가동되지 않은 상태에서 측정된 NO₂ 및 HONO의 피크농도는 약풍(340 m³/hr) 및 강풍(540 m³/hr)으로 환기 후드 팬을 가동한 상태에서 측정된 농도들보다 각각 3.2와 2.0배(약풍) 및 4.9와 2.4배(강풍) 높게 관측이 되어 이와 같은 실험결과는 실내 공기질을 개선하기 위해서는 가스레인지 가동 시 반드시 환기 후드 팬 작동의 필요성을 암시한다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(과제번호

R01-2005-000-10775-0) 및 광주과학기술원 환경모니터링 신기술 연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터사업 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 백성욱, 김윤신 (1998) 도시지역 실내환경 유형별 공기질 특성평가-가정, 사무실 및 식당을 중심으로, 한국대기보존학회지, 14(4), 343-360.
- 정상진, 장재철 (2004) Methyl yellow와 Methyl orange 지시약을 이용한 실내공기 중의 포름알데히드 간이측정기에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 20(6), 793-801.
- 홍진의, 이재훈, 박승식 (2007) 실시 측정시스템을 활용한 실내 환경에서 HONO 농도 조사, 한국대기환경학회지, 23(2), 191-202.
- Alicke, B., A. Geyer, A. Hofzumahaus, F. Holland, S. Konrad, H.W. Patz, J. Schafer, J. Stutz, A. Volz-Thomas, and U. Platt (2003) OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment, Journal of Geophysical Research, 108(D4), 8247, doi:10.1029/2001/JD00579.
- Allen, A.G. and A.H. Miguel (1995) Indoor organic and inorganic pollutants: in-situ formation and dry deposition in Southeastern Brazil, Atmospheric Environment, 29, 3519-3526.
- Ammann, M., M. Kalberer, D.T. Jost, L. Tobler, E. Ressler, D. Piguet, H.W. Gggler, and U. Baltensperger (1998) Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses, Nature, 395, 157-160.
- 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.
- Beckett, W.S., M.B. Russi, A.D. Haber, R.M. Rivkin, J.R. Sullivan, Z. Tameroglu, V. Mohsenin, and B.P. Leaderer (1995) Effect of nitrous acid exposure on lung function in asthmatics: a chamber study, Environmental Health Perspectives, 103, 372-375.
- 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.
- Brauer, M., P. Koutrakis, G.J. Keeler, and J.D. Spengler (1991) Indoor and outdoor concentrations of inorganic acidic aerosols and gases, Journal of the Air & Waste Management Association, 41, 171-181.
- Brauer, M., T.R. Rasmussen, S.K. Kjaergaard, and J.D. Spengler (1993) Nitrous acid formation in an experimental exposure chamber, Indoor Air, 3, 94-105.
- Brink, H.M.T. and H. Spolestra (1998) The dark decay of HONO in environmental (SMOG) chambers, Atmospheric Environment, 32, 247-251.
- Calvert, J.G., G. Yarwood, and A.M. Dunker (1994) An evaluation of the mechanism of nitrous acid formation in the urban atmosphere, Research on Chemical Intermediates, 20, 463-502.
- Farrow, A., R. Greenwood, S. Preece, and J. Golding (1997) Nitrogen dioxide, the oxides of nitrogen and infants' health symptoms, Archives of Environmental Health, 52, 189-194.
- 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.
- Gerecke, A., A. Thielmann, L. Gutzwiller, and M.J. Rossi (1998) The chemical kinetics of HONO formation resulting from heterogeneous interaction of NO₂ with flame soot, Geophysical Research Letters, 25, 2453-2456.
- Goldstein, I.F., L.R. Andrews, and D. Hartel (1988) Assessment of human exposure to nitrogen dioxide, carbon monoxide and respirable particulates in New York inner-city residences, Atmospheric Environment, 22, 2127-2139.
- Goodman, A.L., G.M. Underwood, and V.H. Grassian (1999) Heterogeneous reaction of NO₂: Characterization of gas-phase and adsorbed products from the reaction, 2NO(g) + H₂O(a) → HONO(g) + HNO₃(a) on hydrated silica particles, Journal of Physical Chemistry A, 103, 7217-7223.
- Jarvis, D.L., B.P. Leaderer, S. Chinn, and P.G. Burney (2005) Indoor nitrous acid and respiratory symptoms and lung function in adults, Environmental Exposure, 60, 474-479.
- Jenkin, M.E., R.A. Cox, and D.J. Williams (1988) Laboratory studies of the kinetics of formation of nitrous acid from the thermal reaction of nitrogen dioxide and water vapour, Atmospheric Environment, 22, 487-498.
- Kleffmann, J., K.H. Becker, and P. Wiesen (1998) Heterogeneous NO₂ conversion processes on acid surfaces: possible atmospheric implications, Atmospheric

- Environment, 32, 2721-2729.
- Lammel, G. and J.N. Cape (1996) Nitrous acid and nitrite in the atmosphere, *Chemical Society Reviews*, 25, 361-369.
- Leaderer, B.P., L. Naeher, K. Balenger, T.R. Holford, C. Toth, J. Sullivan, J.M. Wolfson, and P. Koutrakis (1999) Indoor, outdoor, and regional summer and winter concentrations of PM_{10} , $PM_{2.5}$, SO_4^{2-} , H^+ , NH_4^+ , NO_3^- , NH_3 , and nitrous acid in homes with and without kerosene space heaters, *Environmental Health Perspectives*, 107, 223-231.
- 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, 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.
- Lee, Y.N. and S.E. Schwartz (1981) Evaluation of the rate of uptake of nitrogen dioxide by atmospheric and surface liquid water, *Journal of Geophysical Research*, 86, 11971-11983.
- Notholt, J., J. Hjorth, and F. Raes (1992) Formation of HNO_2 on aerosol surfaces during foggy periods in the presence of NO and NO_2 , *Atmospheric Environment*, 26A, 211-217.
- Park, S.S., S.B. Hong, Y.G. Jung, and J.H. Lee (2004) Measurements of PM_{10} aerosol and gas-phase nitrous acid during fall season in a semi-urban atmosphere, *Atmospheric Environment*, 38, 293-304.
- Pitts, J.N., E. Sanhueza, R. Atkinson, W.P.L. Carter, A.M. Winer, G.W. Harris, and C.N. Plum (1984) An investigation of the dark formation of nitrous acid in environmental chambers, *International Journal of Chemistry Kinetics*, 16, 919-939.
- Platt, U., D. Perner, G.W. Harris, A.M. Winer, and J.N. Pitts (1980) Observation of nitrous acid in an urban atmosphere by differential optical absorption, *Nature*, 285, 312-314.
- Rasmussen, T.R., M. Brauer, and S. Kjaergaard (1995) Effects of nitrous acid exposure on human mucous membranes, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 151, 1504-1511.
- Reisinger, A.R. (2000) Observations of HNO_2 in the polluted winter atmosphere: possible heterogeneous production on aerosols, *Atmospheric Environment*, 34, 3865-3874.
- Sakamaki, F., S. Hatakeyama, and H. Akimoto (1983) Formation of nitrous acid and nitric oxide in the heterogeneous dark reaction of nitrogen dioxide and water vapor in a smog chamber, *International Journal of Chemistry Kinetics*, 15, 1013-1029.
- Samet, J.M., M.C. Marbury, and J.D. Spengler (1987) Health effects and sources of indoor air pollution, part I, *American Review Respiratory Disease*, 138, 1496-1508.
- Schwartz, S.E. and W.H. White (1983) In *Trace Atmospheric Constituents: Properties, Transformations and Fates; Advances in Environmental Science and Technology* 12, Edited by Schwartz, S.E., 1-116.
- Sohn, D.H., W.K. Shin, S.Y. Jung, and W.T. Jung (1995) Determination of indoor air pollution of Seoul by nitrogen dioxide using a Palmes tube air sampler, *Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health*, 41, 127-133.
- Spengler, J.D., M. Brauer, J.M. Samet, and W.E. Lambert (1993) Nitrous acid in Albuquerque, New Mexico, homes, *Environmental Science and Technology*, 27, 841-845.
- Spicer, C.W., D.V. Kenny, G.F. Ward, and I.H. Billick (1993) Transformations, lifetime, and sources of NO_2 , HONO and HNO_3 in indoor environments, *Journal of the Air and Waste Management*, 43, 1479-1485.
- Stutz, J., B. Alicke, R. Ackermann, A. Geyer, S. Wang, A.B. White, E.J. Williams, C.W. Spicer, and J.D. Fast (2004) Relative humidity dependence of HONO chemistry in urban areas, *Journal of Geophysical Research*, 109, D03307.
- U.S. EPA (1993) Air quality criteria for oxides of nitrogen. EPA-600/8-91/049-F. Washington, D.C., U.S. Environmental Protection Agency.