

대형 디젤기관에서 배출되는 입자상물질중 PAHs의 정량

Quantitation of PAHs in Diesel Particulate Emission from Heavy Duty Diesel Engine

임철수, 조강래, * 김희강

국립환경연구원 자동차공해연구소, * 건국대학교 환경공학과

I. 서론

디젤자동차에서 배출되는 입자상물질중에는 발암물질로 알려진 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : PAHs)가 함유되어 배출된다. PAHs는 경유중에도 많이 함유되어 있으며 기관내에서 연소중 대부분 연소되지만 일부 연소되지 않은 PAHs는 그대로 대기중으로 배출되며 벤조(a)피렌과 같은 분자량이 높은 PAHs는 연소과정에서 생성되어 배출된다고 알려져있다. 또한, PAHs는 연소시 생성되는 질소산화물과 반응하여 니트로-PAHs를 생성시키기도 하며 니트로-PAHs 또한 발암물질로 알려져있다. 디젤자동차에서 배출되는 PAHs는 디젤기관의 종류, 기관의 운전조건, 사용연료, 유탄유 등에 따라 배출량이 상이하다.

또한 디젤자동차에서 배출되는 입자상물질중에는 많은 종류의 유기물질이 함유되어 있어 서로 다른 PAHs 및 이성질체들을 정확히 분리하는 데는 많은 어려움이 있다. 최근에 관심있는 많은 연구가들에 의해 PAHs 포집과 추출 및 분석방법 등에 있어서 많은 연구가 추진되고 있으나 국내에서는 이 분야의 연구가 거의 이루어지고 있지 않다. 다만 대기 입자상물질중 PAHs의 분리 및 정량은 소수의 연구가들에 의해 이루어지고 있는 실정이다.

본 연구에서는 디젤입자상물질중에 함유된 대표적인 8종의 PAHs를 정량하기 위해 디젤입자상물질 표준기준물질을 사용하여 추출방법과 분석장비에 따른 회수율 등을 검토하여 디젤입자상물질중 PAHs의 신뢰성있는 분석방법을 확립하고 이 방법에 의해 국내의 대표적인 대형디젤기관 2종류에 대한 입자상물질과 PAHs의 배출량을 분석하였다.

II. 실험방법

시험에 사용한 디젤기관은 현재 서울 시내버스에 가장 많이 탑재되어 운행되고 있는 고출력 대형 디젤기관 2종류를 선정하였고, 입자상물질을 측정하기 위한 장비로는 부분유량회석장치인 오스트리아 AVL사의 Mini Dilution Tunnel(MDT474)을 사용하여 테프론이 코팅된 유리섬유여지에 포집하였다.

본 시험에 사용된 운전모드는 1996년부터 대형디젤기관에 적용되고있는 배출가스 측정용규제모드인 D-13모드로서 입자상물질을 단위시간마력당 그래프(g/kW·h)의 단위로 측정한다. 또한 배출가스의 온도변화에 따른 입자상물질과 PAHs의 배출특성을 알아보기 위하여 기관부하율과 회전수를 조절하여 배출가스의 온도를 100, 250, 300, 350, 400, 500℃의 6개 모드로 구분하여 각 모드에서 입자상물질과 PAHs를 측정, 분석하는 T-6모드를 사용하였다.

디젤입자상물질중에 들어있는 PAHs 성분들을 정성, 정량하기 위해 GC(Varian 3400 cx), GC/MS(Shimadzu GC/MS-QP5000), HPLC(Waters 사) 등의 분석장비에 따른 회수율과 초음파추출법, Soxhlet추출법 등의 샘플 추출방법에 따라, 또한 시료전처리를 위한 C₁₈ sep-pak cartridge(Waters 사제)를 사용하여 clean-up의 유무에 따른 회수율을 비교하여 최적의 분석조건을 알아보았다. 또한, 이 분석조건으로서 디젤입자상물질중 PAHs성분들의 배출특성을 조사하였으며, 위와같은 여러 가지 분석방법들을 비교하기위해 표준기준물질(SRM : Standard Reference Material, NIST 1650)을 이용하여 그 회수율을 알아보았고, PAHs추출용매로는 Dichloromethane(DCM, HPLC용)을 사용하였다.

III. 결과

디젤입자상물질의 배출특성은 D-13 모드에서 A기관은 평균 0.7 g/kW-hr, B기관에서 평균 0.654 g/kW-hr를 보였으며, A기관에 대해서만 실시된 T-6모드에서는 부하율과 엔진회전수가 증가함에 따라 즉 1모드에서 6모드로 갈수록 입자상물질 배출량이 증가하여 평균 5.09 ~ 52.77 g/hr를 나타내었다.

PAHs의 추출방법과 분석장비에 따른 회수율은 HPLC에서 soxhlet 추출법은 91%이상으로 양호하였고, 초음파추출법은 63.7~185.2%로 soxhlet 추출법의 회수율이 더 좋은 것으로 나타났다. 또한, GC/MS로 분석한 결과 soxhlet 추출법은 90.8~137.3%, 초음파추출법은 56.3~88.9%로 HPLC에서와 마찬가지로 soxhlet 추출법이 더 좋은 회수율을 나타내었다. 그러나 GC에 의한 분석결과는 환경대기중에서의 PAHs 분석시와는 달리 디젤입자상물질중에는 매우 많은 탄화수소가 포함되어 있어 선택성이 없는 일반 GC에서는 피크들의 판별이 어려웠다.

디젤입자상물질중 PAHs분석시 추출액을 clean-up 시켰을 때의 영향을 알아본 결과 10분 이전에 나타나는 극성물질들과 방해 피크들은 상당량 제거되지만 실제 분석하고자 하는 PAHs가 5~10%가량 손실되었으며, 또한 본 연구에서 분석하고자 하는 PAHs들은 대부분 15분 이후에 검출되기 때문에 이러한 clean-up과정은 분석에 크게 도움을 주지 못함을 알 수 있었다.

여러 가지 분석조건을 비교하여 얻은 최적의 조건으로 디젤입자상물질중의 PAHs 배출특성을 분석한 결과 D-13 모드에서 Phenanthrene은 A, B기관에서 각각 252, 189 ug/kW-h로 가장 많이 배출되었으며, 발암물질로 알려진 Benzo(a)pyrene은 A, B기관에서 0.11, 0.09 ug/kW-h가 배출되었다.

또한 T-6 모드로 운전한 결과 Phenanthrene > Benz(a)anthracene > Benzo(b)fluoranthene > Pyrene > Fluoranthene > Benzo(a)pyrene > Benzo(k)fluoranthene > Anthracene의 순으로 많이 배출되었으며, 대체로 1모드에서 6모드로 갈수록 즉, 엔진회전수와 엔진부하율이 클수록, 배가스의 온도가 높을수록 PAHs의 배출량이 증가함을 알 수 있었다.

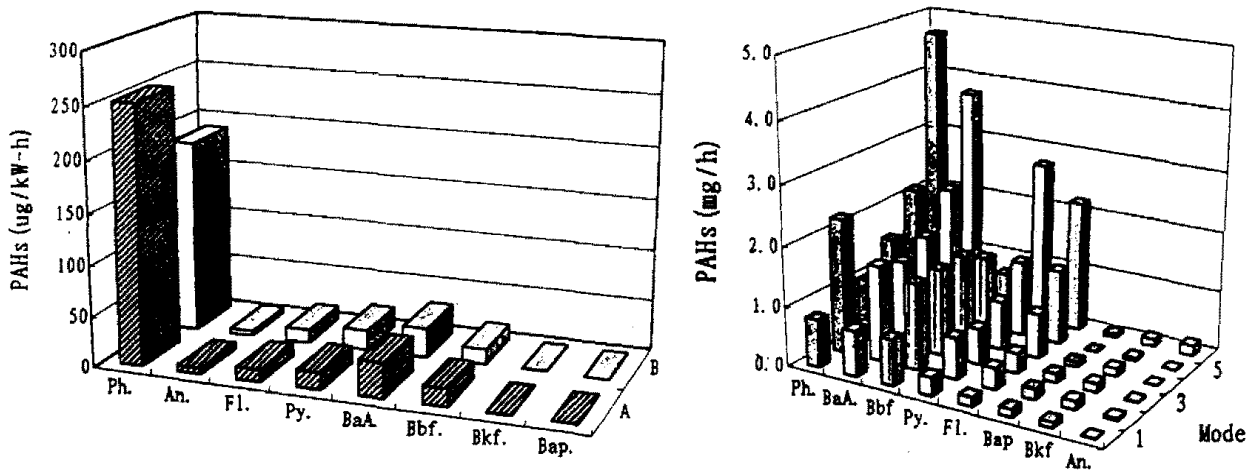


Fig 1. The emissions of PAHs by D-13 and T-6 mode

IV. 참고문헌

1. 조강래 외, "디젤자동차 입자상물질 여과장치의 성능평가 및 재생기술개발", 국립환경연구원, 1995.
2. Gertrude Rotha and Regine Steppan. (1983) Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Particulate Emissions of Three Diesel Engines, SAE 830458.
3. Jesper Schramm, Shigeo Hori and Tsugio Abe., "The Emission of PAH from a DI Diesel Engine Operating on Fuels and Lubricants with Known PAH Content", SAE, 940342, 1994.