

1A3) 스모그 챔버 실험에 의한 에어로졸의 생성과 성장 현상의 관찰

Characteristics of Formation and Growth of Aerosol Particles in an Indoor Smog Chamber

김민철 · 배귀남 · 이승복 · 진현철 · 문길주 · 박주연¹⁾ · 김용표¹⁾

한국과학기술연구원 지구환경연구센터, ¹⁾이화여자대학교 환경공학과

1. 서 론

스모그 챔버는 대기화학 반응을 물리적 변수를 제어할 수 있는 공간 내에서 재현하여 스모그 현상을 체계적으로 규명하기 위해 가장 많이 사용되는 방법이다(Dodge, 2000). 대기화학 반응을 통해 생성된 입자상 물질(secondary particles) 또는 초미세 입자(ultrafine particle, $<0.1 \mu\text{m}$)는 연속된 물리화학 반응을 통해 accumulation mode($0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$) 입자로 성장한다. 특히, 대도시의 시정(visibility)은 accumulation mode 입자의 산란(scattering)과 흡수(adsorption)가 주요한 원인이기 때문에 이러한 물질의 생성에 영향을 주는 가스상 물질의 전환(gas-to-particle conversion) 반응과 초미세 입자의 성장 현상을 규명하는 것은 매우 중요하다. 본 연구에서는 다양한 초기 조건을 가진 서울 외기를 이용하여 상대습도와 광도를 인위적으로 변화시켰을 때 입자의 생성과 성장의 특성을 해석하였다. 또한, 초기 조건을 가진 실제 외기 실험을 통해 VOC/NO_x, NO_x 농도 등의 초기 조건과 실험에 의해 얻은 오존 및 에어로졸 농도를 비교하여 광화학 스모그의 현상을 규명하였다.

2. 스모그 실험

본 연구에서는 체적이 약 $2.5\text{m}^3(1.35 \times 1.35 \times 1.35 \text{ m})$ 와 $6\text{m}^3(1.82 \times 1.82 \times 1.82 \text{ m})$ 인 정육면체 모양의 테플론 백을 제작하여 챔버 실험을 수행하였다. 실험 장치는 크게 본체(housing), 광원, 반응용 테플론 백, 샘플링 포트, 수분 공급 장치, 외기 도입 설비로 구성되어 있다. 이전 연구에 이들 구성요소, 광원 특성, 챔버의 사양에 대하여 상세하게 기술되어 있다(배귀남 등 2003). 스모그 챔버 내에 유입된 공기는 3개의 샘플링 probe와 온/습도 측정기에 의해 분석되었다. 각각의 probe는 챔버 내 압력, 가스상 물질(Thermo Environmental Instruments Inc., CO, NO-NO₂-NO_x, SO₂, O₃ analyzers)과 미세 입자(TSI Inc., Model 3934, scanning mobility particle sizer)를 측정할 수 있도록 설계하였다. 실험은 상대습도와 광원의 영향을 구분하여 시행하였다. 상대습도 영향 실험은 수분 공급장치를 이용하여 수분을 인위적으로 공급한 후, 상대습도 증가에 따른 외기 특성 변화를 분석하였다. 광원 영향 실험은 먼저 실제 공기를 스모그 챔버 내로 유입하여 자연광(natural light)의 대체 광원인 blacklights를 연속적으로 주사한 후, 시간에 따른 반응물의 특성 변화를 다양한 관점에서 접근하였다.

3. 결과 및 고찰

대기 에어로졸의 농도는 외기의 초기특성과 기상조건에 영향을 받는다. 이른 아침에는 광원의 영향보다는 수분에 의한 반응에 지배되기 때문에 SO₂, NO_x 등 무기물이 이차 에어로졸(secondary aerosol)의 생성을 주로 유도한다. 자연광의 영향을 받게 되는 아침 이후에는 1차적으로 유기물이 분해되어 OH기, O₃, NO₃기 등 1차 산화물이 생성하고, 1차 산화물은 다시 nucleation과 성장(condensation) 과정을 거치면서 SOA(secondary organic aerosol)로 전환되어 시정에 영향을 주는 입자로 성장하게 된다(Hurley *et al.*, 2001). 본 연구에서는 먼저 이른 아침에 에어로졸 농도 변화의 원인이 되는 수분 영향을 알아보기 위해 인위적으로 상대습도를 증가시켰을 때 발생하는 입자의 농도 변화를 살펴보았다. 그림 1은 상대습도 증가량에 따른 입자 농도 변화를 반응시간별로 나타낸 것이다. 상대습도를 35% 이하 증가시킨 경우(21% 포함), 45% 증가시킨 경우, 70% 증가시킨 경우에 대해서 입자 개수 증가 정도를 측정해 보았다. 상대습도를 초기 상대습도에 비해 70% 증가시킨 경우 반응시간 동안(2hr) 약 8배의 증가를 보인 반면,

상대습도를 35% 이하로 증가시킨 경우에는 약 1.6배의 증가를 보였다. 수분 유입량이 많을수록 입자의 생성 반응은 가속화되어 입자 수 농도는 증가하였다. 이러한 입자 수 증가는 결국 시정에 영향을 주는 크기로 성장하기 때문에 상대습도가 증가하게 되면 시정은 악화된다고 볼 수 있다. 그림 2는 광화학 반응에 의해 생성된 미세입자의 크기분포를 0.01-0.1 μm 과 0.1-0.3 μm 로 구분하여 조사시간에 따라 나타내었다. 그림에서와 같이 0.01-0.1 μm 크기의 입자는 광화학 반응이 일어나는 초기에 급격히 증가하였다가 인공광을 조사한 후 100분이 지나게 되면 점차 감소하는 특징을 보였다. 초기 미세입자의 개수 농도 증가는 0.01-0.1 μm 크기의 입자가 주도한 것으로 보인다. 0.1-0.3 μm 크기의 입자는 초기에는 개수 농도 증가율이 작았지만, 0.01-0.1 μm 크기인 입자의 개수농도가 감소하는 시점에서부터 크게 증가하는 특성을 보였다. 즉 100분 이후에는 초미세 입자가 accumulation mode 입자로 일부 전환되었을 것으로 보인다. 이러한 accumulation mode 입자의 증가는 광화학 반응에 의해 생성된 OH 등의 산화물에 의한 응축(condensation) 반응이 주요한 원인일 것으로 추정된다. 한편, 광화학 반응은 물리적 변수인 광원 및 상대습도에 영향을 크게 받지만, 초기 NO_x 농도가 50ppb 이상인 외기인 경우에는 동일한 실험 조건에서 대부분 활발한 광화학 반응으로 발전하지 못하고 낮은 오존 및 에어로졸 증가를 보였다. 즉 초기 NO_x 농도가 높은 외기인 경우에는 물리적 조건이 광화학 반응을 충분히 유도할 수 있는 조건이 되더라도 광화학 스모그로 발전하지 못하였다(Seinfeld and Pandis, 1998).

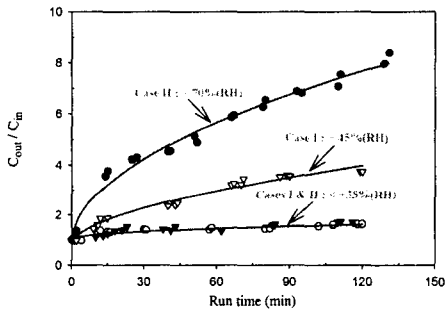


Fig. 1. Trend of number concentration of aerosol for each case as a function of run time.

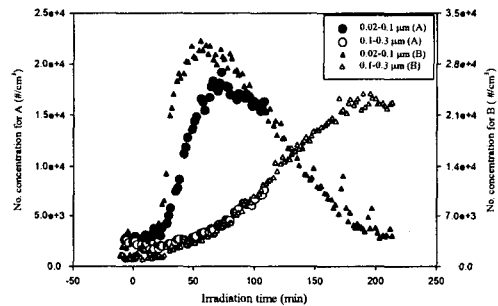


Fig. 2. Variation of particle concentration with irradiation time in a Teflon bag.

사 사

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실사업 (과제번호: 2000-N-NL-01-C-184)의 지원으로 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 배귀남, 김민철, 이승복, 송기범, 진현철, 문길주 (2003) 실내 스모그 챔버의 설계 및 성능평가, 한국대기환경학회지, 심사중.
- Dodge, M. C. (2000) Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: critical review, Atmospheric Environment, 34, 2103-2130.
- Hurley, M. D., O. Sokolov, T. J. Wallington, H. Takekawa, M. Karasawa, B. Klotz, I. Barnes, and K. H. Becker (2001) Organic aerosol formation during the atmospheric degradation of toluene, Environ. Sci. Technol., 35, 1358-1366.
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (1998) Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.