

## 4D1) 경유 자동차에서 배출된 입자가 대기의 광화학 반응에 미치는 영향

### Effect of Diesel Particles on the Photochemical Reactions of Ambient Air

이승복 · 주옥정 · 배귀남 · 최만수<sup>1)</sup>

한국과학기술연구원 유해물질연구센터, <sup>1)</sup>서울대학교 기계항공공학부

#### 1. 서 론

최근 대기환경을 개선하기 위하여 디젤 버스가 CNG 버스로 대체되고 있으며 경유 버스 배기관에 매연저감장치가 장착되고 있다. 이러한 노력을 지속적으로 강화시키기 위해서는 경유 자동차의 배출가스가 대기오염에 직·간접적으로 미치는 영향을 과학적으로 규명할 필요가 있다. 특히, 경유 승용차가 각 자동차 회사마다 시판되기 시작한 최근 시점에서 더욱 이러한 연구의 필요성이 절실하다.

선행연구에서 약 2 m<sup>3</sup> 부피의 테플론 반응백을 이용하여 실제 외기의 광화학 반응 현상과 실제 외기로 희석한 경유 자동차 배출가스의 광화학 반응 현상을 비교하여 경유 자동차의 배출가스 중 고농도 NO<sub>x</sub>가 오존 및 입자 생성을 지연시키는 것을 알 수 있었다(이승복 등, 2005). 대기 중 휘발성 유기화합물의 농도가 비교적 낮았기 때문에 경유 자동차에서 배출된 입자가 광화학 반응에 미치는 영향을 관찰하기 어려웠으므로, 본 연구에서는 약 6 m<sup>3</sup> 부피의 테플론 반응백을 이용하고 외기로 희석한 경유 자동차 배출가스에 톨루엔을 추가로 주입하여 반응성을 높여서 경유 자동차에서 배출된 입자가 광화학 반응에 미치는 영향을 살펴보았다.

#### 2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 실내 스모그 챔버의 본체 및 간이 배출가스 희석터널에 대하여 배귀남 등(2003)과 이승복 등(2005)에 자세히 기술되어 있다. 배기량 2,665 cc인 9인승 프레지오 경유차를 대상으로 공회전 조건에서 실험하였으며, HEPA 필터를 통과시킨 외기를 이용하여 배출가스를 2단계로 희석하였다. NO<sub>x</sub> 농도가 약 500 ppb가 되도록 희석된 경유 자동차 배출가스의 일부는 그대로 반응백에 주입하고, 일부는 HEPA 필터를 통과시켜서 입자를 제거한 후 반응백에 주입하여 초기 입자의 수 농도를 변화시켰다. 경유 자동차에서 배출되어 챔버 내로 주입된 입자는 평균 입경이 약 50~60 nm이었으며 기하표준편차가 1.5~1.7 범위였다. 입자 중 원소탄소 농도는 aethalometer로 측정하였다. 반응백 내의 초기 농도를 측정한 후 추가로 톨루엔을 microsyringe로 주입하여 충분히 혼합되어 농도가 평형에 도달하면 인공광원을 켜서 약 4시간 동안 가스상 물질(O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, toluene)의 농도 변화와 입자상 물질의 입경 분포 및 총 수 농도 변화를 SMPS와 CPC로 관찰하였다. 초기 입자 및 약 4시간의 광화학 반응이 진행된 후의 입자를 채취하여 SEM 또는 TEM으로 입자의 형상 변화도 관찰하였다. 겨울철인 2005년 12월 16일부터 2006년 1월 20일 중에 총 6회의 실험을 수행하였는데, 이 중 1회는 경유 자동차 배출가스 대신 NO 표준가스를 주입하였다. 초기 톨루엔의 농도는 1.4~1.6 ppm 범위였고, 초기 NO<sub>x</sub> 농도는 496~580 ppb 범위여서 톨루엔/NO<sub>x</sub>의 농도비는 19~23 ppbC/ppb 범위였다. 챔버 내의 온도 및 습도는 반응백 외부의 바다에서 측정하였는데, 모든 실험에서 인공광을 조사한 지 약 100분 후의 온도가 30~32°C 범위로 잘 일치하였고, 상대습도는 12% 이하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

모든 실험에서 인공광원이 조사되면 NO는 NO<sub>2</sub>로 산화되고 NO와 NO<sub>2</sub> 농도의 우위가 바뀌는 시점부터 O<sub>3</sub> 농도가 서서히 증가하다가 NO가 모두 NO<sub>2</sub>로 산화되면 NO<sub>2</sub>는 감소하기 시작하고 O<sub>3</sub>은 급격히 증가하였다. 광화학 반응이 더 진행되어 NO<sub>2</sub> 농도의 감소가 완만해질 때, 즉 광원을 조사한 지 110~186분경에 O<sub>3</sub> 농도는 최고 농도(306~327 ppb)에 도달하였으며 그 이후 서서히 감소하였다(그림 1(a) 참조). 그림 1(a)에서 보듯이 경유 자동차 배출가스 대신에 NO 표준가스를 주입한 실험(synthetic)의 경우

오존 농도가 증가하는 경향과 최고 농도는 나머지 실험들의 결과와 일치하지만 시간적으로 늦어졌음을 알 수 있다. 이는 경유 자동차 배출가스의  $\text{NO}_x$  중에  $\text{NO}_2$ 가 25~38% 범위로 존재하여  $\text{NO}$ 가 모두  $\text{NO}_2$ 로 전환되는데 소요되는 시간이 단축되었기 때문으로 추정되며, 경유 자동차 배출가스에 존재하는 반응성 높은 미량 가스들( $\text{HONO}$ ,  $\text{HCHO}$ )의 영향도 포함되었을 것으로 생각된다(Geiger et al., 2002).  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_x$ , 톨루엔의 농도 절대값이 5% 이하로 잘 일치했던 두 실험을 비교하면 초기 입자의 수 농도가 12, 7,000 particles/cm<sup>3</sup>로 크게 차이가 났지만 오존 농도의 변화는 잘 일치하였으므로 경유 자동차에서 배출된 입자는 본 실험조건에서의 광화학 반응에 의한 오존 생성에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

그림 1(b)에서 보듯이 입자의 경우 오존이 증가하기 시작하는 시점에서 입자의 수 농도도 변하기 시작하였는데, 그 증가폭은 초기 입자의 수 농도에 따라 크게 달랐다. 즉, 챔버 내 초기 입자의 수 농도가 7,000 particles/cm<sup>3</sup> 이상의 경우에는 새로운 입자의 생성이 관찰되지 않은 채 입자의 수 농도가 유지되면서 입경분포만 서서히 폭이 좁아져 기하표준편차가 1.1 이하로 작아지고, 평균 입경이 약 320~350 nm로 성장하였다. 챔버 내 초기 입자의 수 농도가 5,000 particles/cm<sup>3</sup> 이하로 낮은 경우에는 35,000~50,000 particles/cm<sup>3</sup>의 새로운 입자들이 급격히 생성되었다. 이것은 톨루엔의 광산화물 중에 포화증기압이 낮은 성분들이 기존 입자들 표면에 응축되기도 하고 새로운 입자로 균일 생성되기도 하는데, 초기 입자의 표면적이 이러한 두 가지 현상을 조절하는 인자로 작용하였기 때문으로 생각된다. 즉, 초기 입자의 표면적이 충분히 넓은 경우에는 증기압이 낮은 성분들이 대부분 응축 현상에 의해 기존 입자 표면에 입자화 되어 균일 생성이 억제되기 때문이다. 본 실험 조건에서는 약  $7 \times 10^7 \text{ nm}^2/\text{cm}^3$ 의 표면적 이상이면 균일 생성을 억제할 수 있는 것으로 생각된다.

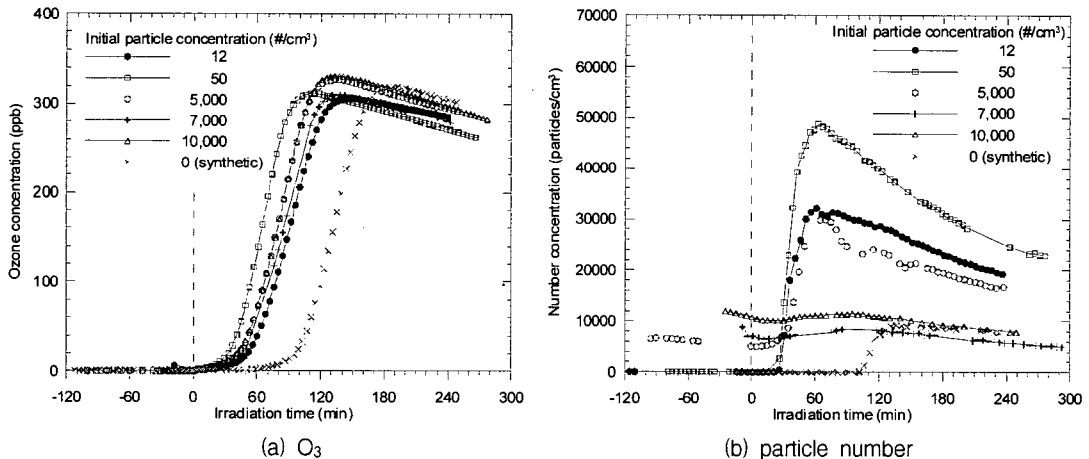


Fig. 1. Formation of ozone and particles during photochemical reactions.

## 사 사

이 연구는 환경부 차세대핵심환경기술개발사업 무·저공해자동차사업단의 지원에 의해 수행되었습니다.

## 참고 문헌

- 배귀남, 김민철, 이승복, 송기범, 진현철, 문길주 (2003) 실내 스모그 챔버의 설계 및 성능평가, 한국대기 환경학회지, 19(4), 437-449.
- 이승복, 배귀남, 주옥경, 문길주, 최만수 (2005) 디젤 배출가스가 대기의 광화학 반응에 의한 이차 에어로졸 생성에 미치는 영향, 2005년도 한국입자 에어로졸학회 학술대회 초록집, 185-186.
- Geiger, H., J. Kleffmann, and P. Wiesen (2002) Smog chamber studies on the influence of diesel exhaust on photosmog formation, Atmospheric Environment, 36, 1737-1747.