

## 2D1) 스모그챔버에서 암모니아와 습도가 이차유기입자 생성에 미치는 영향(알켄/오존 반응)

### Impact of Ammonia and Humidity on Secondary Organic Aerosol Formation in a Smog Chamber (Ozonolysis)

나 광 삼 · David Cocker

College of Engineering, Center for Environmental Research and Technology (CE-CERT), University of California, Riverside

#### 1. 서 론

이차유기입자(Secondary Organic Aerosols, SOA)는 대기중의 기체상 반응성 유기화합물이 OH, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 같은 산화제와 반응하여 생성된 products중 증기압이 10<sup>-4</sup> torr보다 낮은 semi-volatile compounds가 nucleation/absorption/adsorption/condensation을 통해 생성이 된다(Song et al., 2005; Seinfeld and Pandis 1998). 이렇게 생성된 SOA는 크기가 매우 작아(Dp < 1μm) 호흡시 쉽게 인체에 유입이 되어 인체에 해로운 영향을 준다. 또한 빛을 산란시켜 시정을 악화시킨다. 극성을 지닌 SOA의 경우 응축핵으로서의 역할을 하여 구름 형성에 기여하는 등 기후변화에 영향을 주는 것으로 보고되어있다(Charlson et al., 1992). SOA 자체로만으로도 대기미세입자 전체양의 5-30%를 차지하므로(Na et al., 2004) 대기입자농도에 저감을 위해서는 SOA에 대한 심도 깊은 연구가 필요하다. 암모니아는 기체상 질산 그리고 황산 같은 기체상 무기산(Inorganic acids)과 반응을 하여 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 같은 이차유기입자를 생성한다는 연구는 잘 알려져 있다. 하지만, 암모니아와 기체상 유기산 (organic acids)과의 반응이 gas-to-particle conversion을 통해 이차유기입자를 생성한다는 연구는 매우 미흡한 실정이다(Na et al., 2006, 2007). 본 연구에서는 암모니아와 습도가 SOA 형성에 미치는 영향을 연구하였으며 gas-to-particle conversion을 설명하기 위해 kinetic modeling을 이용하였다.

#### 2. 연구 방법

실험은 테플론필름으로 만든 크기 18m<sup>3</sup> 챔버에서 실시하였다. 실험 온도는 21°C로 일정하게 유지하였다. 실험후 사용된 챔버를 청소하기 위해 블랙라이트를 쬐놓은 상태에서 깨끗한 공기를 챔버에 채우고 비우는 과정을 10회 이상 반복하였다. 반응성 유기화합물로는 탄소이중결합을 가진 반응성 높은 알켄인 α-pinene, β-pinene, styrene, isoprene, cyclohexene, 1-tetradecene, hexene, heptene을 사용하였고 GC-FID로 분석하였다. 산화제로는 200ppb 오존을 사용하였다. 오존은 깨끗한 공기를 자외선 오존 생성기를 통과시켜 직접 챔버에 2L/min 속도로 주입하였다. 순도 99.998%의 암모니아를 사용하였다. 수분을 주입하기 위해서 응축기를 장착한 자체 제작된 가습기를 사용하였다. 오존농도는 Dasibi 1003 ozone analyzer를 이용하여 실시간 측정하였으며 암모니아 농도는 기존 NOx 분석기를 산화촉매와 연결한 자체제작 분석기로 측정하였다. SOA의 수농도와 부피농도는 scanning electrical mobility spectrometer (SEMS)를 이용하여 실시간으로 측정하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

그림 1a는 α-pinene(100ppb)과 오존(200ppb) 반응이 끝난후 SOA의 부피농도의 변화가 없는 평형상태에 도달하였을 때 암모니아를 주입한 후 SOA의 수농도와 부피농도의 변화를 나타낸 것이다. 암모니아가 주입된 후 두 농도 모두 증가를 보였다. 수농도의 증가는 homogeneous nucleation에 의한 새로운 SOA의 생성을 의미하며, 이는 기체상 산성유기 에어로솔이 암모니아와 반응하여 입자상 유기 에어로솔로 전환되었기 때문으로 설명된다. 새로운 유기 에어로솔의 수농도 증가는 부피농도 증가에 기여한 것으로

사료된다. 그림 1b는 습도에 따른 SOA의 생성율(yield)을 나타낸것이다. SOA의 생성율은 습도가 높은 경우 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 수분이 SOA의 생성과 관련된 Greigee intermediate를 비활성화 시킴으로 입자 생성반응 경로를 방해하였기 때문으로 사료된다. 암모니아 분위기에서 수분이 SOA의 전환에 미치는 영향은 kinetic modeling을 통하여 설명하였다.

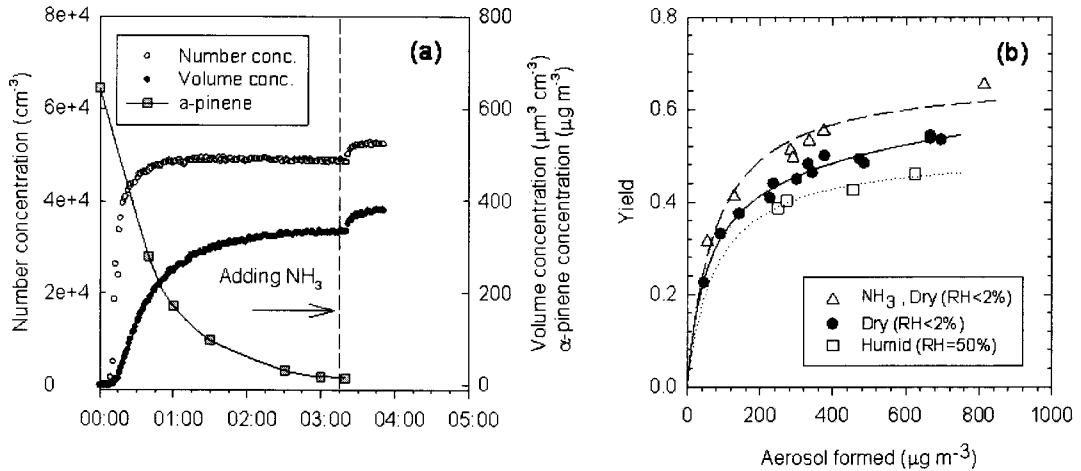


Fig. 1a. Evolution of number, volume, and  $\alpha$ -pinene concentrations before and after adding 1ppm  $\text{NH}_3$ .  
 Fig. 1b. SOA yield curves for  $\alpha$ -pinene ozonolysis(200ppb  $\text{O}_3$ ) obtained from dry and humid conditions in the absence and presence of  $\text{NH}_3$ .

### 참고 문헌

- Charlson, R.J., S.E.Schwartz, J.M. Hales, R.D. Cess, Jr., J.A. Coakley, J.E. Hansen, and D.J. Hofmann (1992) Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science* 255, 423-430.
- Na, K., A.A. Swant, C. Song, and D. Cocker (2004) Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California. *Atmospheric Environment*, 38, 1345-1355.
- Na, K., C. Song, and D. Cocker (2006) Formation of secondary organic aerosol from the reaction of styrene with ozone in the presence and absence of ammonia and water. *Atmospheric Environment*, 40, 1889-1900.
- Na, K., C. Song, C. Switzer, and D. Cocker (2007) Effect of Ammonia on Secondary Organic Aerosol Formation from  $\alpha$ -pinene Ozonolysis in Dry and Humid Conditions, *ES&T*, Vol 41, 6096-6102.
- Seinfeld, J.H and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics* Wiley: New York.
- Song, C., K. Na, and D. Cocker (2006) Impact of Hydrocarbon to  $\text{NO}_x$  ratio on Secondary Organic Aerosol Formation. *ES&T*, 39, 3143-3149.