

실내 스모그 챔버의 설계 및 성능평가

Design and Performance Evaluation of the KIST Indoor Smog Chamber

배귀남* · 김민철 · 이승복 · 송기범 · 진현철 · 문길주
한국과학기술연구원 대기자원연구센터

(2003년 1월 16일 접수, 2003년 5월 28일 채택)

Gwi-Nam Bae*, Min Cheol Kim, Seung-Bok Lee, Ki-Bum Song,
Hyun-Chul Jin and Kil-Choo Moon
Air Resources Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(Received 16 January 2003, accepted 28 May 2003)

Abstract

A multi-functional indoor smog chamber was designed and evaluated to investigate photochemical or water vapor reaction mechanisms of air pollutants. Various smog chamber experiments could be conducted using ambient air or purified air in this smog chamber. The smog chamber consisted of a housing, a Teflon bag, blacklights, injection ports, sampling ports, and utility facilities. The characteristics of light source, the wall losses of air pollutants, and the quality of purified air were experimentally investigated. The maximum NO₂ photolysis rate was 1.10 min⁻¹. In a 2.5-m³ Teflon bag, the wall losses of ambient O₃, NO, and NO₂ were 1.2~2.4 × 10⁻³ min⁻¹, 0.7~2.0 × 10⁻³ min⁻¹, and 0.4~2.0 × 10⁻³ min⁻¹, respectively. The wall loss of ambient particles ranging 0.05 to 0.2 μm was 1.8~5.4 × 10⁻³ min⁻¹, which was slightly higher than those of ambient gaseous species. The purified air supply system provided high quality of air with NO_x < 1 ppb, and total hydrocarbons < 5 ppb.

Key words : Indoor smog chamber, Ambient air, Purified air, Photolysis rate, Wall loss

1. 서 론

스모그는 다양한 경로를 통해 생성된 에어로졸에 의해 시정이 감소되는 현상으로 대도시 대기오염의 대표적인 예이다. 서울 지역의 스모그 현상은 잘 알려져 있지 않지만, 1차 오염물질에 의한 런던형 스모그 및 광화학 반응에 의한 로스엔젤레스형 스모

그와는 다른 양상을 나타내고 있다(김영성 등, 2002). 스모그에 관한 연구는 크게 자연적으로 발생하는 스모그 현상에 대한 현장조사 연구와 스모그 생성과정을 인위적으로 밝혀내기 위한 스모그 챔버 연구로 구분된다. 그러므로, 서울 지역의 스모그 특성을 체계적으로 밝혀내기 위해서는 현장조사 연구 뿐만 아니라 챔버 실험을 통한 스모그 생성과정에 대한 상세한 연구도 필요하다.

스모그 챔버는 크게 실외 챔버(outdoor chamber)와 실내 챔버(indoor chamber)로 구분된다(Dodge,

* Corresponding author
Tel : +82-(0)2-958-5676, E-mail: gnbae@kist.re.kr

2000). 실외 챔버는 대기 온도와 동일한 조건에서 태양광을 사용하여 실험할 수 있는 장점이 있지만, 실험조건이 시간에 따라 변하므로 실험을 재현하거나 데이터를 해석하는데 어려움이 있다. 실내 챔버는 실험조건을 인위적으로 설정하여 다양한 실험을 수행할 수 있는 장점이 있지만, 인공 태양을 사용하므로 빛의 특성이 태양과 차이가 있어 실제와 다른 실험결과를 나타낼 수 있는 단점이 있다.

현재 세계 각국에서 스모그 챔버를 사용하여 광화학 반응 메커니즘을 규명하기 위한 연구를 수행하고 있다 (Dodge, 2000). 미국의 경우 캘리포니아 주립대학교(리버사이드 캠퍼스), 캘리포니아 공과대학(Caltech) (Cocker III *et al.*, 2001), North Carolina 대학교(채플힐 캠퍼스), General Motors 등에 스모그 챔버가 설치되어 있다. 일본의 경우 국립환경연구소, 도요타 자동차 회사에 스모그 챔버가 설치되어 있다 (Hurley *et al.*, 2001). 유럽의 경우 1995년에 유럽연합, 스페인, 독일, 프랑스 정부가 지원한 실외 챔버가 스페인 발렌시아에 설치되어 유럽 국가들이 공동으로 이용하고 있으며, 2000년에 독일 울리시에 있는 대류권 화학 연구소에도 실외 챔버가 설치되었다 (Dodge, 2000; Becker, 1996). 또한, 2000년에 오스트레일리아 CSIRO의 에너지 기술 연구소에도 실내 챔버가 설치되었다 (Angove *et al.*, 2000). 국내의 경우 서울 시립대학교에서 소형 실내 스모그 챔버를 제작하여 실제 대기를 이용한 광화학 반응 메커니즘에 관한 연구를 수행하고 있다 (김지영, 2002).

일반적으로 대기 중 오염물질의 광화학적 변환과정을 연구하는데 필요한 반응 백(bag), 광원, 유틸리티 설비를 포함하는 시설을 스모그 챔버라고 부른다. 실제 대기환경을 대상으로 자연상태에서 대기오염물질의 배출과 대기질의 관계를 연구할 수는 있으나, 다양한 배출원, 시시각각으로 변하는 기상조건, 대기오염물질의 이동 때문에 대기오염물질과 대기질의 관계를 정확하게 밝히는 것은 매우 어려운 일이다. 따라서, 인간이 제반조건을 제어할 수 있는 스모그 챔버를 만들어 실제 대기 중에서 일어나는 대기오염물질의 변환과정을 모사함으로써 과학적으로 의미있는 많은 정보를 얻을 수 있다. 지금까지 스모그 챔버는 대기화학 메커니즘의 규명, 휘발성 유기화합물이 오존 형성에 미치는 영향, 2차 오염물질로 변환되는 과정, 동식물에 대한 위해성 평가 등

에 관한 연구에 주로 사용되어 왔다.

본 연구팀에서는 스모그의 주요 생성 인자와 변환 메커니즘을 연구하는데 중점을 두고, 대도시의 시정장애 현상을 규명하여 궁극적으로 스모그 저감 대책을 도출하기 위하여 연구를 수행하고 있다 (문길주 등, 2002). 본 연구에서는 서울 지역의 스모그 특성을 밝혀내기 위하여 직접 실제 대기를 챔버 내부로 도입하여 실험할 수 있도록 체적이 약 10 m^3 인 2개의 반응 백을 설치할 수 있는 실내 스모그 챔버를 설계, 제작한 후 대표적인 성능을 평가하였다. 유틸리티 설비로 외기 도입 설비, 청정공기 공급 설비, 유량 제어 유닛을 갖추었다. 즉, 이 스모그 챔버는 1차 오염물질에 의한 스모그 현상 뿐만 아니라 광화학 반응에 의한 스모그 현상도 규명할 수 있도록 설계하였다. 스모그 챔버의 성능평가 자료는 향후 수행되는 스모그 챔버 실험결과를 해석하는데 기초자료로 활용된다.

2. 스모그 챔버의 설계 및 제작

본 연구에서 설계한 실내 스모그 챔버의 구성도와 설계사양을 각각 그림 1과 표 1에 나타냈다. 실내 스모그 챔버는 광도, 습도 등의 변수가 스모그 현상에 미치는 영향을 정량적으로 파악하기 위하여 기준 챔버(reference chamber)와 시험 챔버(test chamber)로 구성하였다. 주위 온도를 일정하게 제어할 수 있고, 입자오염을 배제시키기 위하여 클린룸 시설 내에 스모그 챔버를 설치하였다. 각 스모그 챔버는 본체(housing), 광원, 반응용 테플론 백(Teflon bag), 샘플링 및 주입 포트 등으로 구성되어 있고, 유틸리티 설비로 외기 도입 설비, 청정공기 공급설비, 유량 제어 유닛이 구비되어 있다.

2.1 본체

본체의 프레임은 알루미늄 프로파일로 제작하였고, 클린룸의 공간적인 제약($2.4 \times 3.6 \times 3.0\text{ m}$)으로 인하여 반응 백이 설치되는 내부공간의 최대 크기는 $1.72 \times 2.60 \times 2.22\text{ m}$ (약 10 m^3)으로 설계하였다. 본체의 바닥면은 클린룸내 공기의 흐름을 원활하게 하기 위하여 클린룸의 다공판 바닥면으로부터 200 mm 높이에 설치하였다. 광원이 설치된 캐비닛을 본

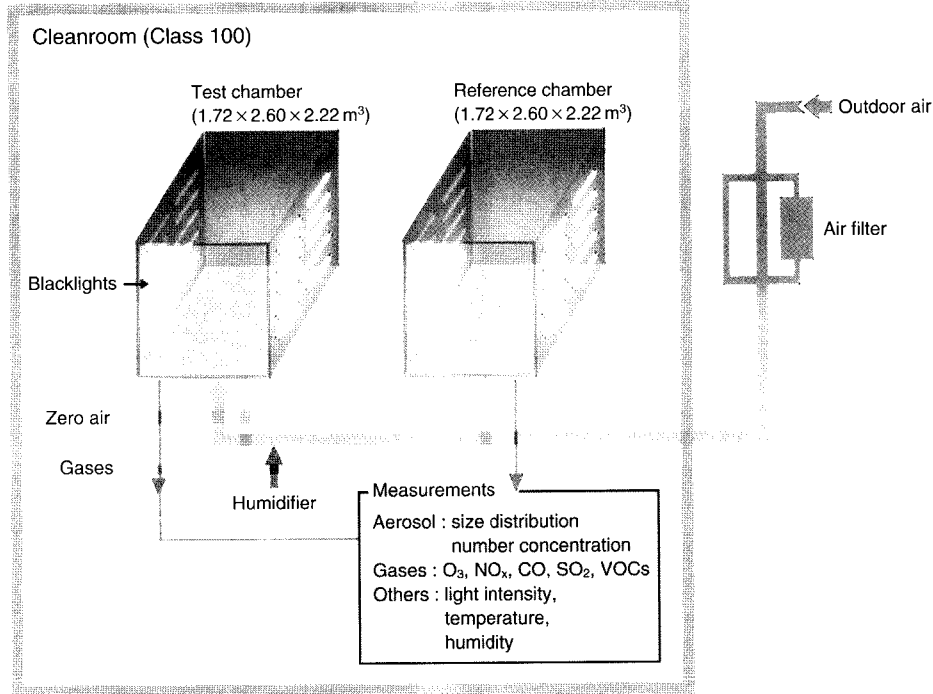


Fig. 1. Schematic diagram of the KIST indoor smog chamber.

Table 1. Specifications of the KIST indoor smog chamber.

Item	Specification
Number of chamber	2 (reference chamber, test chamber)
Inner space	1.72 × 2.60 × 2.22 m
Bag size	1.35 × 1.35 × 1.35 m (surface to volume ratio : 4.4 m ⁻¹)
Bag material	2-mil thick Teflon film (Korton FEP fluoropolymer film)
Light source	64 blacklights (Sylvania F40/350BL, 40 W), 32 ballasts
Injection ports	Outdoor air, purified air, gases, aerosol
Sampling ports	Gases, aerosol, chamber pressure
Utility	Outdoor air supply system, purified air supply system, humidifier, flow control unit

체의 양 옆면으로 사용하였으며, 나머지 4면은 빛의 반사율이 좋은 알루미늄 박판 (Al sheet, Specular PreMirror 41)을 안쪽에 부착시킨 합판을 사용하여 외부와 차단시켰다. 이때 캐비닛의 안쪽 벽면도 알

루미늄 박판을 부착하여 빛을 잘 반사시키도록 하였다. 정면에서 본 스모그 챔버의 수직 단면도를 나타낸 그림 2에서 볼 수 있는 바와 같이 정면에 챔버 내부로 출입할 수 있는 출입문을 설치하였고, 샘플링 포트와 주입 포트를 정면에 설치하여 측정장비와 연결되는 샘플링관의 길이를 최소화시켰다.

2.2 광원

일반적으로 스모그 챔버 실험에 사용되는 광원으로는 xenon arc light, blacklight, UV-A light, Vita light 등이 있다. 이 중에서 xenon arc light는 태양광 (sunlight)을 가장 잘 모사하는 것으로 알려져 있으며, 특히 300~800 nm 영역의 파장이 태양광과 매우 유사하다 (Carter *et al.*, 1995). 그러나, 많은 전력이 소모되고 냉각장치 등 부대설비가 필요하여 고가이며 공간을 많이 차지하는 단점이 있다. 이에 반하여 blacklight의 경우 가격이 저렴하고 사용이 간편하며, 광화학 반응이 일어나는 290~400 nm 영역의 파장이 태양광과 유사하므로 스모그 챔버 실험에 많

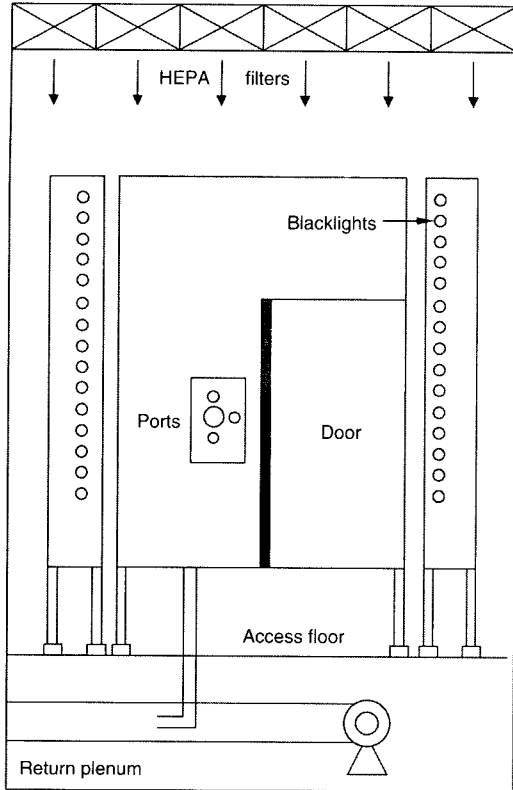


Fig. 2. Front view of the KIST indoor smog chamber.

이 사용되고 있다 (Cocker III, 2001; Carter *et al.*, 1995; Kleindienst *et al.*, 1992). 따라서, 본 연구에서도 길이가 1214 mm인 blacklight (Sylvania F40/350BL, 40 W)를 광원으로 사용하였다.

본 연구에서는 광도를 독립적으로 제어할 수 있고 쉽게 이동할 수 있도록 blacklight를 캐비닛에 설치하였다. 각 캐비닛에는 상하 간격을 130 mm로 유지하여 16개의 blacklight를 수평으로 설치하였으며, 챔버의 양측면에는 4개의 캐비닛을 설치하여 챔버의 벽면으로 사용하였다. 그러므로, 각 챔버에는 총 64개의 blacklight가 설치되어 있으며, 안정기(라이트전자 FL40W (FL/FLR40W)) 1대에 2개의 blacklight를 연결한 후 개별적으로 스위치를 만들어 빛의 강도(light intensity)를 다양하게 조절할 수 있도록 만들었다. 이때 테플론 백과 광원의 접촉을 방지하기 위하여 면 재질의 노끈을 광원으로부터 약 5 cm 띄워 상하 10 cm 간격의 사선으로 연결하였으며,

챔버의 바닥부분에도 같은 방법으로 노끈을 설치하여 테플론 백이 바닥면과 접촉하지 못하도록 하였다.

2.3 테플론 백 및 포트

반응용 백으로는 빛이 잘 투과되고 화학적으로 불활성이며, 공기의 양에 따라 수축 및 팽창이 용이한 테플론 백이 널리 사용되고 있다. 테플론 백의 내부 벽면에서의 입자손실을 최소화시키기 위해서는 표면적에 대한 체적 비(surface-to-volume ratio)가 작은 백이 좋으나, 본 연구에서는 먼저 체적이 약 2.5 m^3 ($1.35 \times 1.35 \times 1.35 \text{ m}$)인 정육면체 모양의 백을 제작하였다. 이 경우 단위 체적당 표면적의 비는 약 4.4 m^{-1} 인데, McMurry and Grosjean (1985)이 사용한 약 60 m^3 크기인 실외 챔버의 단위 체적당 표면적의 비인 2.1 m^{-1} 보다 크고, Ford 자동차 회사에서 사용한 약 140 L 크기인 실외 챔버의 14.4 m^{-1} 보다 작다 (Hurley *et al.*, 2001). 본 연구에서 사용된 테플론 필름(Korton FEP fluoropolymer film)의 두께는 2 mil (약 $51 \mu\text{m}$)이고, 고온에서 접착할 수 있으므로 고온 공압 순간 접착기 (impulse sealer, Packaging Aids Corp. model P1-G18)를 사용하여 테플론 백을 만들었다.

테플론 백의 정면에는 1/2" 포트 1개와 1/4" 포트 3개를 설치하였으며, 이러한 포트는 에어로졸 및 가스의 샘플링, 차압계 (Dwyer Instruments Inc.)를 이용한 챔버 내부의 압력 모니터링에 사용된다. 바닥면에는 수동으로 개폐가 가능한 4" gate valve를 부착하였고, 이것을 외기 도입 설비의 분기관에 연결시켜 소형 팬을 통해 외기가 백으로 유입되도록 하였다.

2.4 외기 도입 설비

실제 외기를 이용한 챔버 실험시 필요한 외기를 테플론 백 내부로 도입하기 위하여 그림 3에 나타난 바와 같이 외기 도입관, 2개의 분기관, 보조 팬, 송풍기, 인버터로 구성되는 외기 도입 설비를 설계하여 제작하였다. 이때 외기에 포함된 입자를 제거할 수 있는 에어 필터를 필요에 따라 외기 도입관의 중간에 설치할 수 있도록 만들었다.

테플론 백 내부가 외기로 채워지는데 걸리는 시간을 고려하여 외기 도입관과 분기관의 크기를 결정하였다. 체적이 약 8 m^3 인 백을 기준으로 2개의 백이 20분 이내에 외기로 채워지려면 각 분기관을

로 흐르는 유량은 0.4 m³/min이 된다. 기준 챔버에 의한 시험 챔버의 영향을 최소화시키기 위하여 주 도입관으로 흐르는 유량의 10%를 분기관에서 흡입하도록 분기관의 단면적을 주 도입관 단면적의 1/10로 만들고, 주 도입관의 평균 유속과 분기관의 흡입 유속을 같게 하면 주 도입관으로 흐르는 유량은 4.0 m³/min가 된다. 주 도입관의 직경이 20 cm일 때 유속은 약 2.1 m/s이고, 분기관의 직경은 약 6.3 cm가 된다. 대기 중에 포함된 에어로졸을 보다 잘 빨아들일 수 있도록 외부에서 직접 대기를 흡입하는 도입관의 직경을 15 cm로 줄였고, 이때 흡입 유속은 약 3.8 m/s이다.

대기를 도입하기 위하여 클린룸의 지붕 위인 약 8 m 높이에 직경 15 cm인 주 도입관의 입구를 설치하였고(배귀남 등, 2002), 클린룸의 하부공간(return plenum)에서 직경 20 cm인 합석관으로 확대한 후 기준 챔버와 시험 챔버의 gate valve 아래에서 분기관을 주 도입관에 연결하였다. 이때 분기관의 중간에 보조 팬(컴퓨터용 소형 팬)을 설치하여 각 테플론 백으로 대기를 도입할 수 있도록 하였다. 분기관을 지난 후에는 플렉시블 덕트를 사용하여 송풍기와 연결시켰다. 송풍기를 사용하여 클린룸 내부로

대기를 도입하였고, 인버터를 사용하여 외기 도입관으로 흡인되는 유량을 조절하였다.

2.5 청정공기 공급설비

보통 휘발성 유기화합물의 광화학 반응 메커니즘을 규명하기 위하여 입자와 가스 성분을 거의 완벽하게 제거한 청정공기를 사용하여 실험을 수행하고 있다(Carter, 2002; Cocker III *et al.*, 2001; Angove *et al.*, 2000). 본 연구에서도 이런 실험이 가능하도록 청정공기 공급설비를 구축하였으며, 청정공기 공급설비의 구성도와 설계사양을 각각 그림 4와 표 2에 나타냈다. 청정공기 공급설비는 건조한 압축공기를 만들고, 압축공기 중에 포함된 입자상 물질을 제거하기 위한 에어 필터, 선택적 흡착 및 촉매 반응을 이용하여 황화합물, 유기화합물 등의 가스상 물질을 순차적으로 제거하기 위한 유닛으로 구성된다. 본 연구에서는 표 2에 나타난 바와 같이 O₃, SO₂, NO_x 등의 농도가 1 ppb 이하, HC, CH₄, CO 등의 농도가 5 ppb 이하인 청정공기를 만들기 위하여 가스상 물질을 제거할 수 있는 pure air generator(Aadco Instruments model 737-15)를 사용하였다.

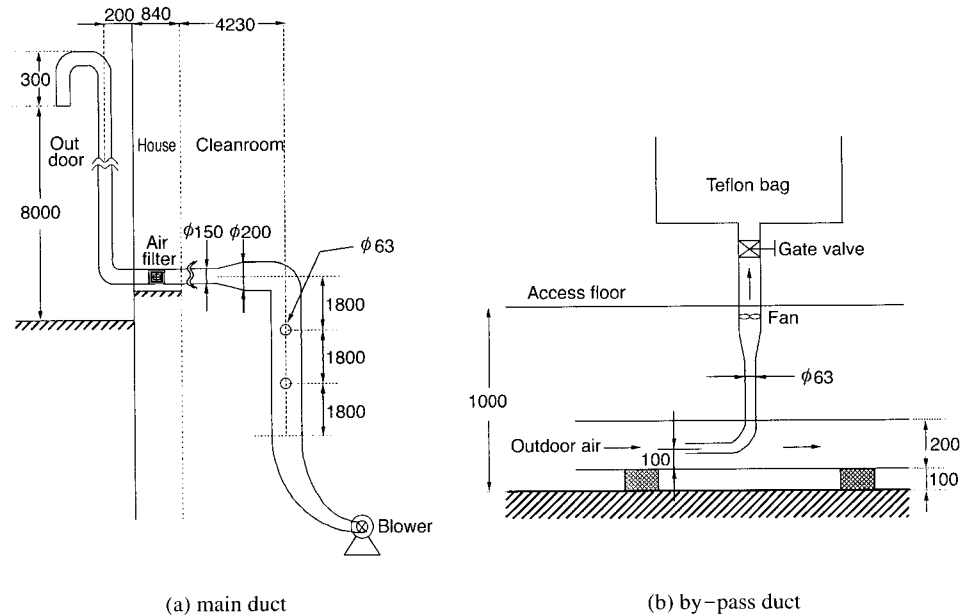


Fig. 3. Schematic diagram of the outdoor air supply system.

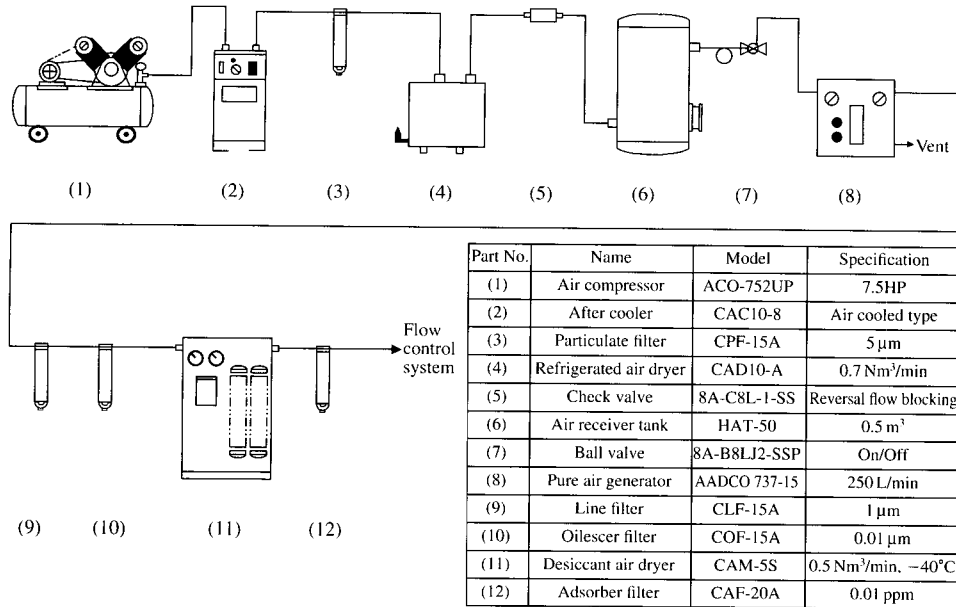


Fig. 4. Schematic diagram of the purified air supply system.

Table 2. Specifications of the purified air.

Item	Designed value
Air flow rate	0 ~ 250 L/min
Delivery pressure	0 ~ 80 psig
Dew point	< -50°C
O ₃ , H ₂ S, SO ₂ , COS, NO _x	< 1 ppb
CH ₄ , HC, CO	< 5 ppb
CO ₂	< ~ 350 ppm
O ₂	20.8 ± 0.3%
Particulate matter	Free of particulate > 0.2 μm

3. 스모그 챔버의 성능평가

3.1 광원의 특성

스모그 챔버의 대표적인 성능으로는 광원의 특성 (스펙트럼과 NO₂의 광분해율), 오염물질의 테플론 백 벽면에서의 손실율, 청정공기의 순도 등을 들 수 있다. 본 연구에서 사용된 blacklight는 앞에서 설명한 바와 같이 290~400 nm의 파장 범위에서는 태양광과 유사한 스펙트럼 (파장별 광도) 특성을 나타내지만, 400 nm 이상에서는 태양광을 적절히 묘사하여 주지 못하는 단점이 있다. 태양광의 광도(NO₂의

광분해율)는 측정위치 (위도), 측정시간, 계절 등에 따라 약간씩 다르다.

먼저 사용된 광원의 스펙트럼 특성을 알아보기 위해 챔버 내에서 blacklight를 켜고 파장별 광도를 optical spectrum analyzer (Pimacs Co. model OSA 300)로 측정하였다. 이때 길이가 2 m인 광섬유(optical fiber) 센서를 사용하였다. 또한, 스모그 챔버가 위치한 건물의 외부에서 태양광의 스펙트럼을 측정하였다. 광화학 반응 실험시 광도의 영향을 파악하기 위하여 blacklight의 일부를 켜지 않는데, 본 연구에서는 그림 5에 나타난 바와 같이 blacklight를 배열하여 광도를 4가지 (25%, 50%, 75%, 100%)로 조절하였다.

챔버내 광도의 공간적 분포를 살펴보기 위하여 광도 100%인 조건에서 광섬유 센서를 챔버의 중앙에 위치시킨 후 6가지 (전후, 좌우, 상하) 방향의 스펙트럼을 측정하였으며, 상대적으로 높은 광도를 나타낸 4방향의 스펙트럼을 그림 6에 나타냈다. 그림 6을 보면, 4방향의 스펙트럼 패턴은 동일하지만 빛의 세기는 방향에 따라 약간 다르다. 즉, blacklight이 설치된 좌우 방향의 광도가 상대적으로 세고, 전후 방향의 광도가 약하다. 이것으로부터 챔버내 공

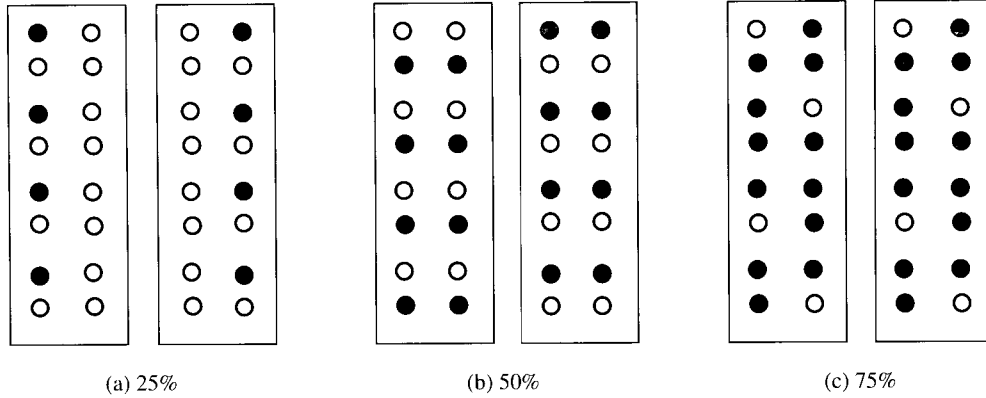


Fig. 5. An arrangement plan of blacklights (● : on, ○ : off).

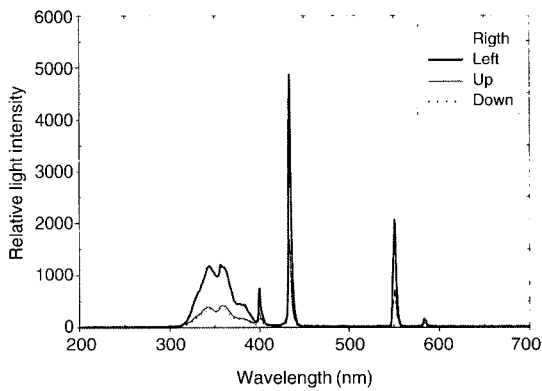


Fig. 6. Variation of light intensity with the direction in a smog chamber.

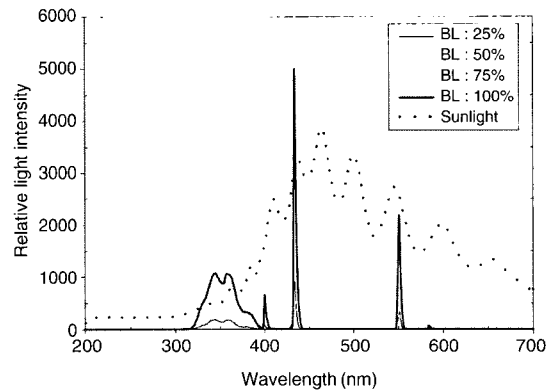


Fig. 7. Comparison of blacklight and sunlight spectra.

간적인 위치에 따라 광도가 약간씩 다를 것으로 추정된다.

광섬유 센서를 챔버의 중앙에 위치시킨 후 광도가 가장 센 왼쪽 방향으로 광섬유 센서를 고정시킨 상태에서 4가지 광도조건에서 blacklight의 스펙트럼을 구하여 그림 7에 나타냈다. 또한, 스모그 챔버가 위치한 건물의 외부에서 광도가 최대가 되는 방향으로 광섬유 센서를 고정시킨 상태에서 태양광의 스펙트럼을 측정하여 그림 7에 함께 나타냈다. 그림 7을 보면, blacklight은 주로 300~400 nm 범위에서 빛을 내어 태양광의 광도와 비슷한 파장대가 많다. 그러나, 파장이 400 nm 이상인 영역에서 blacklight은 빛을 거의 내지 않아 태양광의 스펙트럼과 큰

차이가 있다. 이러한 경향은 다른 연구결과와 비슷하다 (Cocker III *et al.*, 2001; Carter *et al.*, 1995). 그런데, 스모그 현상을 일으키는 광화학 반응은 주로 400 nm 이하에서 이루어지며, 400 nm 이상에서는 NO₃, O₃, glyoxal, methyl glyoxal의 분해 반응이 이루어지지만 전체적인 광화학 반응에 미치는 영향은 적다 (Carter *et al.*, 1995).

다양한 대기오염물질이 자외선을 받으면 광분해 반응이 일어나 반응성이 있는 중간물질을 생성한다. 이러한 반응을 정확히 예측하기 위해서는 태양광과 동일한 광원을 사용해야 하지만, 실내 스모그 챔버의 경우 인공 광원을 사용한다. 광분해율은 광원의 스펙트럼에 영향을 받으므로, 광분해 반응이 주로 일어나는 400 nm 이하의 파장에서 태양광과

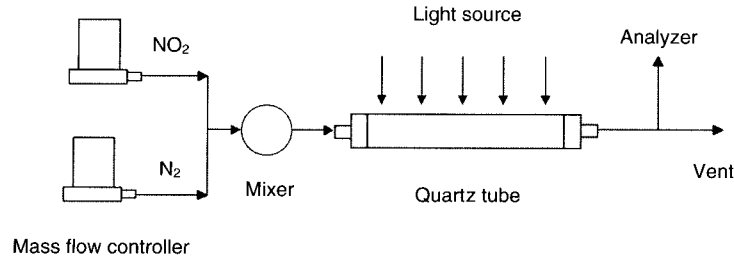


Fig. 8. Schematic diagram of the measuring system for NO₂ photolysis rate.

유사한 광도를 가져야 한다.

일반적으로 광원의 광도를 평가하기 위하여 NO₂의 광분해율을 측정하므로 (Zafonte *et al.*, 1977), 본 연구에서도 그림 8에 나타낸 바와 같이 석영관(내경 2.0 cm, 길이 100 cm)을 제작하여 NO₂의 광분해율을 측정하였다. 102.5 ppm인 NO₂ 표준가스를 99.9999%인 N₂ 가스로 희석하여 사용하였다. 이때 질량유량 제어기 (mass flow controller)를 사용하여 NO₂와 N₂를 적절한 비율 (NO₂: 0.019 L/min, N₂: 2.09 L/min)로 혼합시켜 석영관으로 흘려보냈다. 광원을 켜지 않은 경우와 광원을 켜진 경우 석영관으로부터 빠져나오는 가스의 NO와 NO₂ 농도를 chemiluminescence NO-NO₂-NO_x analyzer (Thermo Environmental Instruments model 42C)로 측정하였다. NO₂의 광분해 상수(k₁)는 Zafonte *et al.* (1977)이 제안한 식(1)을 이용하여 구하였다.

$$k_1 = \frac{[\text{NO}]^{\text{light}} - [\text{NO}]^{\text{dark}}}{[\text{NO}_2]^{\text{light}} + \frac{1}{2}([\text{NO}]^{\text{light}} - [\text{NO}]^{\text{dark}})} \times \frac{F}{V} \times \frac{1}{\Phi} \quad (1)$$

여기서, [NO]^{light}, [NO₂]^{light}와 [NO]^{dark}, [NO₂]^{dark}는 각각 광원을 켜진 때와 꺼진 때 석영관을 통과하여 나온 NO와 NO₂의 농도를 의미한다. F는 유량 (L/min), V는 광원에 노출되는 석영관의 내부 체적(L), Φ는 유효 광량 수율 인자 (effective quantum yield factor)이다. 본 연구에서 F는 2.109 L/min, V는 0.314 L이고, Φ는 1.75를 사용하였다.

그림 5에 나타낸 4가지 광도조건 (25%, 50%, 75%, 100%)에서 NO₂ 농도를 변화시키면서 구한 NO₂의 광분해 상수를 그림 9에 나타냈다. NO₂의 광분해율은 광원의 수가 증가함에 따라 거의 선형

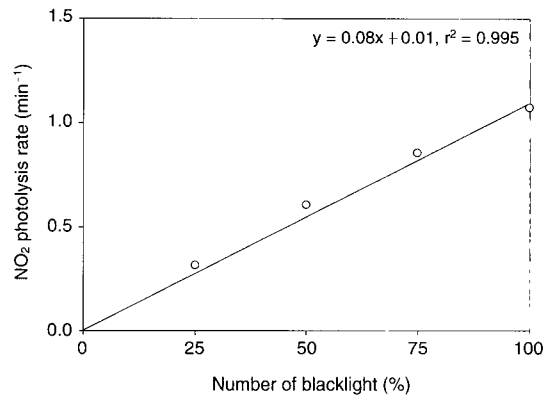


Fig. 9. NO₂ photolysis rate of the KIST indoor smog chamber.

적으로 증가하는 경향을 나타낸다. 전체 blacklight의 25%, 50%, 75%, 100%를 켜었을 때 광분해 상수는 각각 약 0.32, 0.60, 0.85, 1.10 min⁻¹이었다. 호주의 실내 스모그 챔버의 경우 k₁은 blacklight를 50%, 100% 켜었을 때 각각 약 0.44, 0.89 min⁻¹이었다 (Angove *et al.*, 2002). 캘리포니아 공과대학의 경우 최대 k₁은 1.5 min⁻¹로 Pasadena 지역의 태양광의 3배이었다 (Cocker III *et al.*, 2001). 본 스모그 챔버의 최대 k₁은 이들 값의 중간 정도임을 알 수 있다. Carter *et al.* (1995)은 인공광의 광분해율이 최대 태양광의 1/2에 해당하는 0.3 min⁻¹ 이상이 되도록 스모그 챔버를 설계하여야 한다고 주장하였다.

3.2 오염물질의 벽면손실 (wall loss)

챔버내에 주입된 대기에 포함된 오염물질은 화학 반응이 없더라도 테플론 백의 벽면에서 손실되어

농도가 자연적으로 감소하게 된다. 일반적으로 실험 시간(반응시간) 동안 벽면손실에 의한 농도 감소는 오염물질에 따라 다르며, 화학반응을 해석하기 위해서는 벽면손실율이 대상 물질의 화학반응속도보다 낮아야 한다(McMurry and Grosjean, 1985).

본 연구에서는 크기가 약 2.5 m³인 테플론 백에 외기를 도입하여 가스상 및 입자상 물질의 벽면손실율을 측정하였다. 서로 다른 4가지 외기조건(2002년 1월 16일, 3월 13일, 4월 22일, 8월 20일)의 공기를 사용하여 광원을 켜지 않은 상태에서 시간 경과에 따른 오존(O₃) 농도의 변화를 측정하여 그림 10에 나타냈다. 그림을 보면, 대체로 초기 O₃ 농도가 높을수록 벽면손실율이 크며, 초기 O₃ 농도가 10~42 ppb 범위일 때 벽면손실율은 1.2~2.4 × 10⁻³ min⁻¹이었다. 이것은 테플론 백의 벽면에 의해 O₃ 농도가 1시간 동안 1.0~6.0 ppb 정도 낮아지는 것을 의미한다. 일산화질소(NO)의 경우 초기 농도가 16~55 ppb 범위일 때 벽면손실율은 0.7~2.0 × 10⁻³ min⁻¹이었고, 이산화질소(NO₂)의 경우 초기 농도가 14~28 ppb 범위일 때 벽면손실율은 0.4~2.0 × 10⁻³ min⁻¹이었다. 이것으로부터 테플론 벽면에 의해 NO와 NO₂의 농도가 1시간 동안 각각 0.7~6.5 ppb, 0.7~2.8 ppb 가량 낮아짐을 알 수 있다.

Grosjean (1985)은 테플론 백의 크기가 약 4, 80 m³인 2개의 실외 챔버를 대상으로 청정공기와 함께 단일 가스상 물질을 챔버에 주입하여 다양한 가스상 물질의 벽면손실율을 측정하였다. 태양광을 조사하지 않은 상태에서 O₃의 벽면손실율은 작은 챔

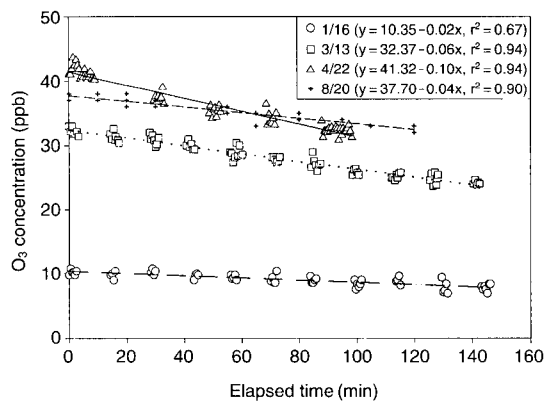


Fig. 10. Wall loss of ozone in a 2.5-m³ Teflon bag.

버의 경우 약 3.4 × 10⁻⁴ min⁻¹이었고, 큰 챔버의 경우 약 1.3 × 10⁻⁴ min⁻¹이었다. NO의 벽면손실율은 0.4 × 10⁻⁴ min⁻¹이었고, 질소산화물(NO_x)의 벽면손실율은 0.7 × 10⁻⁴ min⁻¹이었다. 본 연구에서 측정된 가스상 물질(O₃, NO, NO₂)의 벽면손실율은 Grosjean (1985)의 측정값보다 3배 이상 크다. 이것은 본 연구에서 사용한 챔버의 크기가 상대적으로 작았으며, 단일 가스상 물질이 아닌 외기를 사용함으로써 시험공기 중에 다양한 가스상 물질이 존재하여 이들 물질간의 복합적인 반응에 의해 농도가 감소하였기 때문인 것으로 추정된다.

챔버내 공기가 잘 혼합된 큰 백에서 입자의 벽면손실은 0.05 μm 이하인 경우 브라운 확산, 0.05~1 μm 범위인 경우 정전기력에 의한 침착, 1 μm 이상인 경우 중력침강에 의해 주로 이루어진다고 알려져 있다(McMurry and Grosjean, 1985; McMurry and Rader, 1985). 일반적으로 시간 경과에 따른 입자의 벽면손실율(β(D_p))은 입자 농도(N(D_p, t))에 비례하고 입경(D_p)에 따라 다르며, 식 (2)와 같이 표현된다(Cocker III *et al.*, 2001).

$$\frac{dN(D_p, t)}{dt} = -\beta(D_p)N(D_p, t) \quad (2)$$

본 연구에서는 scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI model 3934U)를 사용하여 0.02~0.6 μm 범위인 입자의 수농도를 측정하여 챔버내 입자의 벽면손실율을 평가하였다. 입자크기에 따른 벽면손실의 영향을 살펴보기 위하여 2002년 8월 21일 오전 10시경 외기를 테플론 백 내부로 도입한 경우 시간경과에 따른 입경분포의 변화를 구하여 그림 11에 나타냈다. 그림을 보면, 벽면손실에 의해 시간이 경과함에 따라 모든 크기의 입자농도가 감소하며, 특히 초기 농도가 높은 0.06~0.3 μm 범위의 입자농도가 빠르게 감소함을 알 수 있다. 2시간 가량 경과하면 입자농도는 초기 농도의 50% 정도로 감소하므로, 챔버 실험결과를 해석할 때 벽면손실율이 고려되어야 한다.

각 입경별 벽면손실율을 살펴보기 위하여 4가지 입경범위 (0.0594~0.0638 μm, 0.0982~0.106 μm, 0.146~0.157 μm, 0.195~0.209 μm)를 선정하여 시간경과에 따른 수농도의 변화를 살펴보았다. 외기를 도입하여 광원을 켜지 않은 상태에서 시간경과에

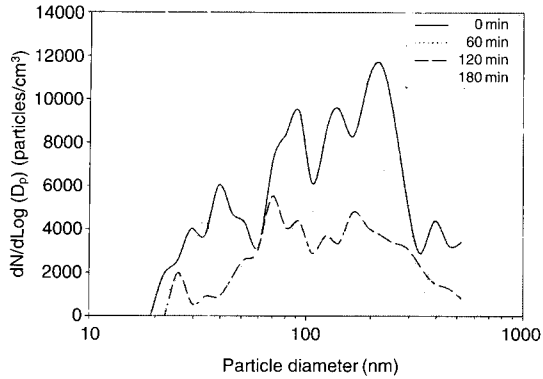


Fig. 11. Change of particle size distribution due to the wall loss.

다른 4가지 입경범위에 속한 입자의 수농도 변화의 예 (2002년 8월 21일 오전)를 그림 12에 나타냈다. 그림 12를 보면, 입자의 초기 수농도가 220~490개/cm³ 범위일 때 벽면손실율은 0.0594~0.0638 μm의 경우 약 $2.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 0.0982~0.106 μm의 경우 약 $3.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 0.146~0.157 μm의 경우 약 $3.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 0.195~0.209 μm의 경우 약 $3.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 0.1~0.2 μm 범위인 입자의 벽면손실율이 거의 비슷하였다. 이러한 측정결과는 테플론 백의 벽면에 의해 입자의 수농도가 1시간 동안 30~82 개/cm³ 정도 낮아지는 것을 의미하며, 1시간 동안 초기 농도의 14~20%가 감소되므로 90분 이상 실험하는 경우 입자의 벽면손실이 실험결과에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다.

총 9회의 실험결과를 종합하면, 입자의 초기 수농도가 100~490개/cm³ 범위일 때 벽면손실율은 0.0594~0.0638 μm의 경우 $2.1 \sim 2.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 0.0982~0.106 μm의 경우 $2.4 \sim 5.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 0.146~0.157 μm의 경우 $1.8 \sim 5.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 0.195~0.209 μm의 경우 $3.2 \sim 5.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로, 입경보다는 외기의 초기조건에 따라 편차가 있었다. 이러한 측정결과로부터 0.05~0.2 μm 범위인 입자의 경우 벽면손실율은 약 $1.8 \sim 5.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 범위에 있고, 가스의 벽면손실율에 비해 약간 큼을 알 수 있다.

크기가 약 28 m³인 스모그 챔버를 사용한 Cocker III *et al.* (2001)의 연구에서 서브마이크론 입경의 벽면손실율은 $1.5 \sim 3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 범위이었다. 본 연구

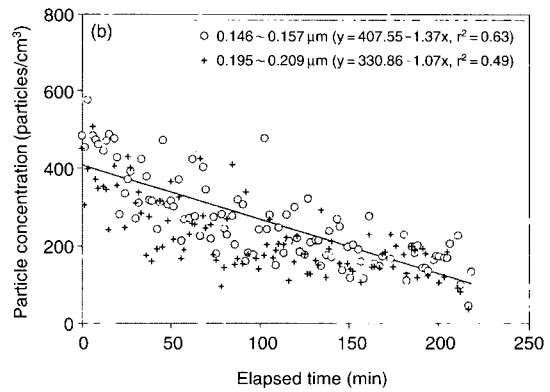
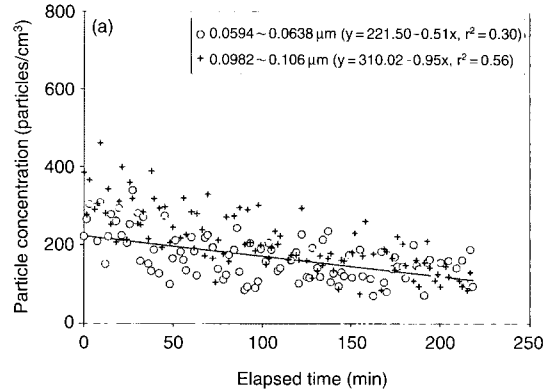


Fig. 12. Typical wall loss of submicron particles in a 2.5 -m³ Teflon bag.

에서는 외기를 사용하였고 Cocker III *et al.* (2001)의 연구에서는 청정공기에 특정 입자만을 주입하였으며, 챔버의 크기도 11배 정도 달랐지만, 벽면손실율은 서로 매우 비슷함을 알 수 있었다. 입자의 벽면손실율을 연구하기 위하여 크기가 0.25 m³인 소형 챔버를 사용한 McMurry and Radar (1985)의 연구에서 서브마이크론 입경의 벽면손실율은 $2.5 \times 10^{-3} \sim 5.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 로 본 실험결과와 비슷하거나 높았다. 이것은 챔버의 크기가 작아 표면적에 대한 체적 비가 매우 컸기 때문인 것으로 생각된다.

3.3 청정공기의 순도

청정공기의 순도를 파악하기 위하여 청정공기에 포함된 미량의 가스상 및 입자상 물질의 농도를 측정하였다. 가스상 물질인 CO, O₃, NO_x, SO₂를 측정하였는데, 가스 분석기로는 trace level gas filter cor-

relation CO analyzer (Thermo Environmental Instruments model 48C; detection limit 0.04 ppm), U.V. photometric O₃ analyzer (Thermo Environmental Instruments model 49C; detection limit 1.0 ppb), chemiluminescence NO-NO₂-NO_x analyzer (Thermo Environmental Instruments model 42C; detection limit 0.4 ppb), trace level pulsed fluorescent SO₂ analyzer (Thermo Environmental Instruments model 43C; detection limit 0.1 ppb)를 사용하였다. 청정공기에 포함된 O₃, NO_x, SO₂ 농도는 모두 기기의 detection limit 이하로 표 2에 나타난 청정공기의 순도를 만족하였다. CO 농도도 detection limit 이하이었으므로, 표 2에 나타난 청정공기의 순도를 만족할 것으로 추정된다.

또한, 청정공기를 캐니스터로 4회 채취하여 KIST 특성분석센터에 의뢰하여 총 81종의 휘발성 유기화합물을 분석하였다. C₂와 C₃ 탄화수소는 GC-FID (Varian model STAR 3600CX)를 이용하여 분석하였고, C₄ 이상의 탄화수소는 GC-MS (Varian model 3400CX GC & model Saturn 2000 MS)를 이용하여 분석하였다. 청정공기에 포함된 총휘발성 유기화합물의 농도는 약 3.3 ppb로 표 2에 나타난 청정공기의 순도를 만족하였다.

Condensation particle counter (TSI model 3025; detection limit 3 nm)를 사용하여 청정공기에 포함된 입자상 물질의 농도를 측정하였다. 청정공기에 포함된 입자상 물질의 농도는 45개/cm³ 이하이었고, 청정공기 공급설비의 출구에 고압 가스용 필터(Kurabo model Kranpure GS-SF)를 설치하면 입자 농도는 0.2개/cm³ 이하로 감소하였다.

한편, 광화학 반응에서 수분의 영향을 배제하기 위하여 많은 연구에서 건조한 공기를 사용하고 있다. 청정공기에 포함된 수분량은 노점온도로 표현되므로, dew point monitor (General Eastern model HYGROM4)를 사용하여 청정공기의 노점온도를 측정하였다. 노점온도 센서로는 25°C, 1기압에서 측정범위가 -15~25°C(상대습도 6~100%)이고, 정확도가 ±0.2°C인 1111H 모델을 사용하였다. 청정공기의 노점온도는 모두 -15°C 이하로 1시간 이상 유지되었으며, 이것은 기온이 18°C일 때 상대습도가 8% 이하인 것을 의미한다. 측정기의 성능 제한으로 청정공기의 노점온도가 설계치를 만족하는지 확인할 수

없었으나, 상당히 건조한 청정공기가 제조되고 있는 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 대도시 스모그 생성 메커니즘을 규명하기 위하여 체적이 약 10 m³인 2개의 테플론 백을 설치할 수 있는 실내 스모그 챔버를 설계, 제작하여 대표적인 성능을 평가하였다. 이 스모그 챔버는 청정공기 뿐만 아니라 외기를 사용하여 휘발성 유기화합물의 광화학 반응 현상, 수분의 영향 등을 규명할 수 있도록 설계되어 있다. 각 스모그 챔버는 본체, 광원, 테플론 백, 샘플링 및 주입 포트 등으로 구성되어 있고, 유틸리티 설비로 외기 도입 설비, 청정공기 공급설비, 유량 제어 유닛이 구비되어 있다.

실내 스모그 챔버의 대표적인 성능으로 광원의 스펙트럼, NO₂ 광분해율, 오염물질의 벽면손실, 청정공기의 순도를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 인공 광원(blacklight)의 스펙트럼은 태양광과 차이가 있으나, 중요한 광화학 반응이 일어나는 400 nm 이하인 파장에서 광도가 높아 태양광을 어느 정도 모사할 수 있을 것으로 생각된다. 스펙트럼 측정 결과로부터 스모그 챔버내 광도는 공간적으로 균일하지 않고 위치에 따라 다를 것으로 추정된다.
2. 인공 광원(blacklight)의 NO₂ 광분해 상수는 최대 1.10 min⁻¹이었고, 광원의 수가 25%, 50%, 75%일 때 각각 0.32, 0.60, 0.85 min⁻¹이었다.
3. 체적이 약 2.5 m³인 테플론 백에 외기를 도입하여 가스상 물질의 벽면손실율을 측정하였는데, 초기 오존 농도가 높을수록 벽면손실율이 크며, 초기 O₃ 농도가 10~42 ppb 범위일 때 벽면손실율은 1.2~2.4×10⁻³ min⁻¹이었다. NO와 NO₂의 벽면손실율은 각각 0.7~2.0×10⁻³ min⁻¹, 0.4~2.0×10⁻³ min⁻¹이었다. 이러한 벽면손실율은 청정공기에 단일 가스상 물질을 도입하여 측정된 값보다 3배 이상 높았다.
4. 체적이 약 2.5 m³인 테플론 백에 외기를 도입하여 입자상 물질의 벽면손실율을 측정하였는데, 0.05~0.2 μm 범위인 입자의 경우 벽면손실율은 약

1.8~5.4 × 10⁻³ min⁻¹ 범위에 있었고, 가스상 물질의 벽면손실율에 비해 약간 컸다.

5. 청정공기에 포함된 O₃, NO_x, SO₂, 총휘발성 유기화합물 농도는 실제상의 청정공기의 순도를 만족하였다. CO 농도도 detection limit 이하이었으므로, 설계치를 만족할 것으로 추정된다. 청정공기에 포함된 입자상 물질의 농도는 45개/cm³ 이하이었고, 청정공기 공급설비의 출구에 고압 가스용 필터를 설치하면 입자 농도는 0.2개/cm³ 이하로 감소하였다.

이와 같이 설계, 제작된 실내 스모그 챔버는 외기를 이용한 광화학 반응 현상과 수분의 영향을 규명하는 연구에 사용되고 있으며, 청정공기를 이용하여 톨루엔의 광화학 반응 현상을 규명하는 연구에도 사용되고 있다. 향후 다양한 백의 크기에 따라 벽면 손실율을 측정하여 스모그 챔버 실험결과를 보정하는데 사용할 계획이다.

감사의 글

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

참고 문헌

- 김영성, 이시혜, 김진영, 문길주, 김용표 (2002) 1980년대와 1990년대 우리나라의 시정 변화, 한국대기환경학회지, 18(6), 503-514.
- 김지영 (2002) 실내 스모그 챔버에서 실제대기를 이용한 광화학반응 메커니즘에 관한 연구, 서울시립대학교 대학원 환경공학과, 공학석사학위논문.
- 문길주 등 (2002) 스모그 챔버를 이용한 스모그 생성 메커니즘 규명, 한국과학기술연구원 보고서, M1-0001-00-0161 (UCN2303-7225-6).
- 배귀남, 김민철, 임득용, 문길주, 백남준 (2003) 2001년 겨울철 서울 대기 에어로졸의 입경별 수 농도 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 167-177.
- Angove, D.E., B.W. Halliburton, and P.F. Nelson (2000) Development of a new indoor environmental chamber at MRL, North Ryde, Proceedings of the 15th International Clean Air & Environment Conference, Sydney, Australia, 26-30 November, Vol. 1, 270-275.
- Becker, K.H. (1996) The European Photoreactor EUPHORE, design and technical development of the European photoreactor and first experimental results. Final report of the EC-project, Wuppertal, Germany.
- Carter, W.P.L. (2002) Development of a next-generation environmental chamber facility for chemical mechanism and VOC reactivity research, Draft research plan and first progress report to the United States Environmental Protection Agency, Cooperative agreement CR 827331-01-0, Riverside, California.
- Carter, W.P.L., D. Luo, I.L. Malkina, and J.A. Pierce (1995) Environmental Chamber Studies of Atmospheric Reactivities of Volatile Organic Compounds. Effects of Varying Chamber and Light Source, Final report to National Renewable Energy Laboratory, Contract XZ-2-12075, Coordinating Research Council, Inc., Project M-9, California Air Resources Board, Contract A032-0692, South Coast Air Quality Management District, Contract C91323, Riverside, California.
- Cocker III, D.R. (2001) Chamber Investigations of Secondary Organic Aerosol Formation, Ph. D. thesis, California Institute of Technology.
- Cocker III, D.R., R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2001) State-of-the-art chamber facility for studying atmospheric aerosol chemistry, Environmental Science and Technology, 35, 2594-2601.
- Dodge, M.C. (2000) Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: Critical review, Atmospheric Environment, 34, 2103-2130.
- Grosjean, D. (1985) Wall loss of gaseous pollutants in outdoor Teflon chambers, Environmental Science and Technology, 19(11), 1059-1065.
- 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, Environmental Science and Technology, 35, 1358-1366.
- Kleindienst, T.E., D.F. Smith, E.E. Hudgens, R.F. Snow, E. Perry, L.D. Claxton, J.J. Bufalini, F.M. Black, and L.T. Cupitt (1992) The photo-oxidation of automobile emissions: Measurements of the transformation products and their mutagenic activity, Atmospheric Environment, 26A(16), 3039-3053.
- McMurry, P.H. and D. Grosjean (1985) Gas and aerosol wall

- losses in Teflon film smog chambers, *Environmental Science and Technology*, 19(12), 1176-1182.
- McMurry, P.H. and D.J. Rader (1985) Aerosol wall losses in electrically charged chambers, *Aerosol Science and Technology*, 4, 249-268.
- Zafonte, L., P.L. Reiger, and J.R. Holmes (1977) Nitrogen dioxide photolysis in the Los Angeles atmosphere, *Environmental Science and Technology*, 11(5), 483-487.